



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°7 - Surveillance des HAP

(Rapport 2/4)

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Novembre 2004

Convention : 04000087

Nathalie BOCQUET





Surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 04000087

Financée par la Direction de la Prévention des Pollutions et
des Risques (DPPR)

Etude N°7. Rapport 2/4

NOVEMBRE 2004

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :

**A.ALBINET, C.ALLEGRE, R.AUJAY, S.FABLE, A.FIEVET, N.GUILLAUMET,
E.LEOZ-GARZIANDIA, C.RAVENTOS**

N.BOCQUET

Ce document comporte 45 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	N.BOCQUET	R.PERRET	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ.....	3
2. INTRODUCTION	5
3. CARACTERISATION DES ZONES NON COUVERTES PAR LE PROGRAMME PILOTE HAP	6
3.1 Campagne chaufferie à bois	6
3.2 Sites de prélèvement.....	6
3.3 Déroulement de la campagne	9
3.4 Méthode analytique HAP	9
3.5 Résultats.....	10
4. ETUDE PRELIMINAIRE DES ARTEFACTS DE PRELEVEMENT DUS A L'OZONE.....	20
4.1 Evolution des techniques de prélèvement	20
4.2 Travaux expérimentaux réalisés.....	23
4.3 Conclusion.....	35
5. ETUDE DE LA FAISABILITÉ ET DE LA PERTINENCE DE LA MESURE DES HAP DANS LES DÉPÔTS.....	36
5.1 La directive européenne	36
5.2 Dépôts secs – dépôts humides.....	36
5.3 Prélèvement et analyse de HAP dans des dépôts totaux.....	37
6. RÉFÉRENCES	43
7. LISTE DES ANNEXES.....	45

1. RESUME

Depuis plusieurs années, l'INERIS réalise des travaux de développement et d'appui technique en vue de l'application de la 4^{ème} Directive fille concernant la surveillance des métaux et des HAP, dont le texte a été finalisé et adopté en 2004, pour publication vraisemblablement début 2005.

Dans cette perspective, les travaux concernant les HAP ont porté, en 2004, sur:

1. **La synthèse finale du programme pilote** et la rédaction d'un document de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP, conformément aux exigences de la directive-fille : ces éléments ont été présentés lors de la journée technique du LCSQA de juin 2004 (présentations disponibles sur le site Web du LCSQA) et fait l'objet d'un document indépendant.
2. **L'assistance aux AASQA** : nous avons réalisé une intercomparaison entre les laboratoires associés aux AASQA participantes. Le rapport a été diffusé, en septembre 2004 auprès des laboratoires et des AASQA participantes sous les références : Essai interlaboratoire sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Etude n° 7 - Surveillance des HAP - Convention 04000087.
3. **La caractérisation des concentrations sur des sites non couverts par le programme pilote** de surveillance des HAP : Les travaux ont été orientés sur l'étude de l'influence du chauffage au bois, réputé pour être la source majeure d'émission de HAP en France. Nous avons réalisé deux études sur ce thème :
 - ✍ une première visant une chaufferie au bois: en collaboration avec l'ASPA nous avons réalisé une campagne de prélèvement à proximité d'une chaufferie de bâtiments publics. Les concentrations observées sont des concentrations de fond dans lesquelles on note une légère influence de sources d'émissions automobiles. Les concentrations observées en B(a)P sont très en deçà de la valeur cible préconisée par la directive fille (1 ng/m³ en moyenne annuelle).
 - ✍ une seconde visant le chauffage domestique au bois: en collaboration avec ASCOPARG, nous avons réalisé une campagne de prélèvement fin novembre dans un village de l'Isère où le mode de chauffage domestique préférentiel est le bois. Cette étude n'a pas encore pu être exploitée, les échantillons sont en cours d'analyse.
4. **L'étude des artéfacts dus à l'ozone** : une autre partie des travaux a consisté à valider l'utilisation d'un dénudeur ozone destiné à éviter les artéfacts de prélèvement par dégradation des HAP. L'excellente efficacité du dénudeur pour piéger l'ozone a pu être montrée en laboratoire. Mais les tests conduits à l'INERIS et sur site, en été près de Marseille, pour comparer les résultats de mesure de préleveurs équipés ou pas d'un dénudeur, ont donné des résultats peu exploitables, sans qu'une raison particulière ait pu être prouvée (température excessive? fuite?). Les essais devront être repris.

5. Etude de la faisabilité et la pertinence de la mesure des HAP dans les dépôts :

- ✍ nous avons réalisé une étude bibliographique sur la pertinence et la faisabilité du prélèvement de HAP dans les dépôts, mesure qui est prévue par la 4^{ème} Directive fille. Il en ressort qu'il y a une influence de la saison sur les concentrations mesurées: les concentrations d'hiver étant plus importantes que celles d'été. Il semblerait que les concentrations de HAP soient plus élevées dans les dépôts humides. La répartition entre dépôts secs et dépôts humides est dépendante des précipitations.
- ✍ une première campagne de prélèvement a eu lieu en collaboration avec ORAMIP sur le site EMEP de Peyrusse Veille. Les résultats suggèrent une bonne répétabilité et confirment l'importance des HAP légers dans les dépôts totaux.

2. INTRODUCTION

La publication de la 4^{ème} Directive fille relative notamment aux HAP est imminente. Cette directive demande aux états membres:

- ? de déterminer les zones ou agglomérations dans lesquelles la valeur cible de la concentration en B(a)P (1 ng/m³) n'est pas respectée et d'en établir la raison.
- ? de procéder à la mesure du dépôt total de B(a)P. Ce dernier point est nouveau et a été introduit tardivement dans le texte.

Le programme 2004 avait en conséquence comme objectifs de:

- ? caractériser certains sites dont on pouvait penser qu'ils pourraient constituer des "hot spots" (proximité d'installation de chauffage au bois).
- ? examiner la possibilité d'éliminer les risques de dégradation des HAP par l'ozone dans le préleveur.
- ? commencer à vérifier la faisabilité de la mesure des HAP dans les dépôts.

3. CARACTERISATION DES ZONES NON COUVERTES PAR LE PROGRAMME PILOTE HAP

Depuis 2002 nous nous sommes proposés de caractériser des zones non couvertes jusqu'à présent dans le cadre du programme pilote HAP. En effet, très peu de données existent d'une part, sur les sites de fond et d'autre part, pour les sites suspectés d'avoir de fortes concentrations en HAP ("hot spot" pouvant de ce fait donner lieu à des expositions importantes de la population environnante (sites industriels, sites urbains à fort trafic,...)).

Les travaux de cette année ont été orientés sur l'influence du chauffage au bois sur les concentrations de HAP. Deux campagnes de prélèvement ont été réalisées:

- ? la première, en juin, dans le Haut Rhin, à proximité d'une chaufferie à bois, en collaboration avec l'ASPA.
- ? la seconde, en novembre, dans l'Isère, en collaboration avec ASCOPARG. Elle avait pour but d'étudier le chauffage individuel au bois. Cette étude devait se faire en saison froide et à donc commencé en fin d'année. Les résultats sont en cours d'analyse. Les HAP et les HAP oxygénés ont été analysés.

3.1 CAMPAGNE CHAUFFERIE A BOIS

La campagne a été réalisée à Kaysersberg (Haut Rhin).

Ce site a été retenu parce qu'il comporte un établissement public, une piscine, disposant d'une chaufferie au bois. Cette chaufferie, financée en partie par l'ADEME, a été mise en route en 2001. La hauteur de la cheminée est de 10m. Elle dispose d'un système dépoussiéreur de fumées qui est constitué de 4 cyclones par voie sèche. La production annuelle de cendres est de 600 à 800 l. La consommation annuelle est d'environ 1100 stères de déchets de bois constitués de palettes broyées.

Cette chaufferie dispose également d'une chaudière au gaz en complément. Lors de nos prélèvements, la chaudière à gaz n'était pas en fonctionnement.

3.2 SITES DE PRELEVEMENT

Les vents dominants descendent la vallée dans laquelle se situe la ville de Kaysersberg et sont de secteur nord-ouest. Au nord-ouest de la chaufferie, se trouve une cartonnerie.

Afin d'éviter toute ambiguïté sur l'influence de la cartonnerie ou de la piscine sur les teneurs en HAP éventuelles, il a été décidé de retenir 3 points de mesure comme indiqués sur la figure 1:



Figure 1: implantation des différents sites

- ? un premier point, dans le jardin d'un restaurateur, situé en amont de la cartonnerie (entrée de vallée)(Cf. figure 2)
- ? un second point, sur le site même de la chaufferie (Cf. figure 3)
- ? un troisième point, sur un stade, au sud-est de la chaufferie (en sortie de vallée) (Cf. figure 4)

Ces 3 points de mesure ont été équipés d'un préleveur grand volume DA-80 de DIGITEL. Ces appareils nous ont permis de prélever les phases gazeuses et particulaires simultanément.

Les appareils ont fonctionné avec un débit de 30m³/h et étaient équipés d'une tête PM10.

Les prélèvements avaient une durée de 24 heures, les filtres et mousses étaient changés en fin de chaque prélèvement.



Figure 2: *Site du restaurant*



Figure 3: *Site du stade*

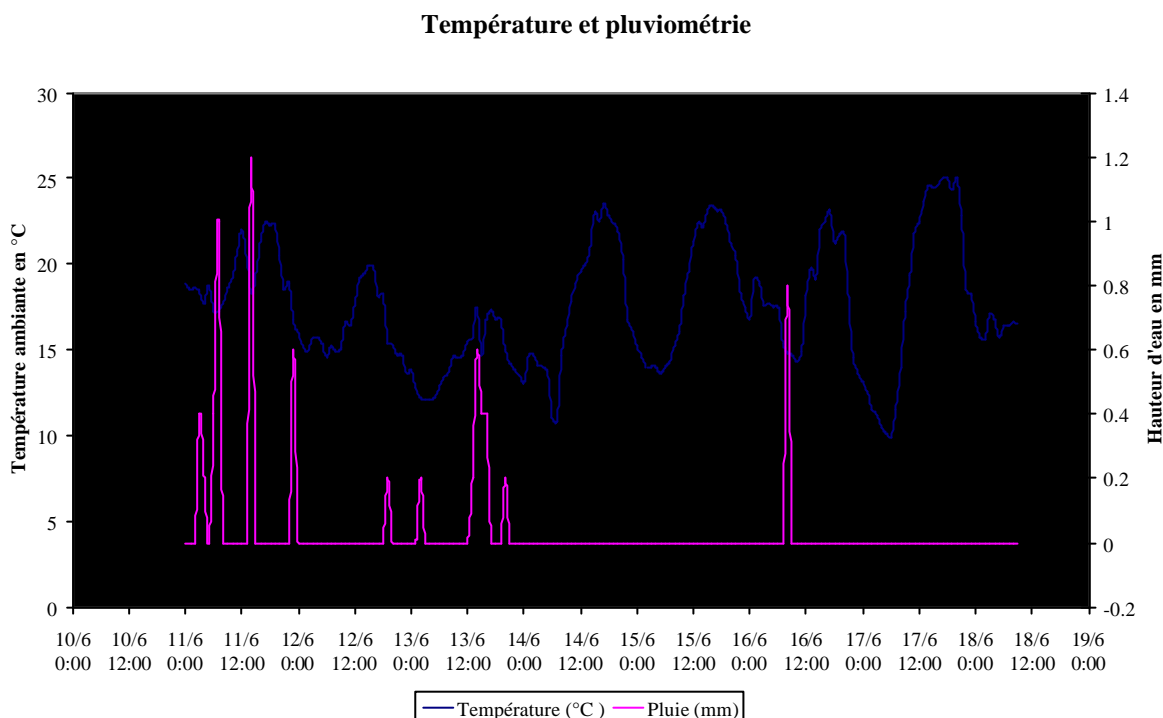


Figure 4: *Site de la chaufferie de la piscine*

3.3 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE

La durée de la campagne a été de 7 jours: du 11 juin au 18 juin 2004. Plusieurs épisodes pluvieux se sont déroulés pendant la campagne (voir graphique 1).

Des problèmes de fonctionnement de l'appareil situé sur le site du restaurant ne nous permettent d'exploiter que 3 jours de données: du 11 au 12 juin, du 15 au 16 juin et du 17 au 18 juin.



Graphique 1: Pluviométrie et température ambiante

3.4 METHODE ANALYTIQUE HAP

La totalité des analyses des HAP et des HAP oxygénés a été réalisée à l'INERIS.

Tous les filtres et les mousses (PUF) ont été extraits par ASE (Accelerate Solvent Extraction) avec du dichlorométhane.

La concentration de l'extrait a été effectuée sous flux d'azote, avec reprise par volume connu d'acétonitrile.

- Les HAP :

Les échantillons ont été analysés par HPLC en phase inverse avec une détection fluorimétrique avec neuf changements de longueur d'onde, de façon à optimiser la résolution et la quantification des pics.

16 HAP ont été analysés : *naphtalène (NAP)*, *acénaphtylène (ACE)*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, *benzo(a)anthracène (B(a)A)*, *chrysène (CHR)*, *benzo(b)fluoranthène (B(b)F)*, *benzo(k)fluoranthène (B(k)F)*, *benzo(a)pyrène (B(a)P)*, *dibenzo(a,h)anthracène (DB(ah)A)*, *benzo(g,h,i)perylène (B(ghi)P)* et *indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP)*.

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 1 et 10 ng/ml selon les composés, soit entre 0.002 à 0.02 ng/m³.

- Les HAP oxygénés :

Les échantillons ont été analysés par HPLC en phase inverse avec détection par UV.

Quatre HAP oxygénés ont été recherchés: 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral).

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 2.5 à 8 ng/ml, soit entre 0.008 à 0.025 ng/m³.

Des blancs de laboratoire et des blancs de terrain ont été effectués. Tous les résultats ont été corrigés de la valeur des blancs mais ils n'ont pas été corrigés par rapport aux taux de récupération.

3.5 RESULTATS

Tous les tableaux de résultats obtenus sont présentés en annexe1.

3.5.1 Site du restaurant

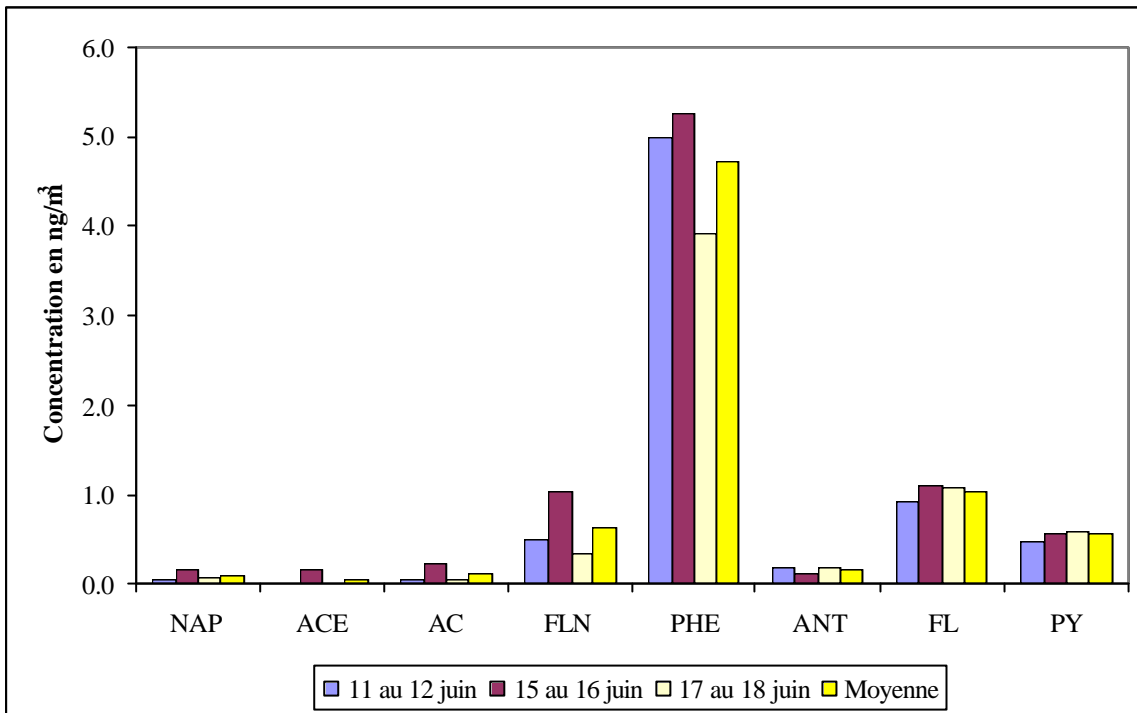
Dans les graphiques suivants, sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux (phase gazeuse et particulaire) par jour ainsi que la moyenne (en jaune sur les graphiques) obtenue pour toute la semaine de prélèvement (graphique 2 : les HAP les plus légers, graphique 3 : les HAP les plus lourds).

Le composé majoritaire en phase gazeuse est le PHE, ce qui a déjà été observé dans nos précédentes campagnes, suivi du FL et du PY, qui sont des composés marqueurs des véhicules diesels.

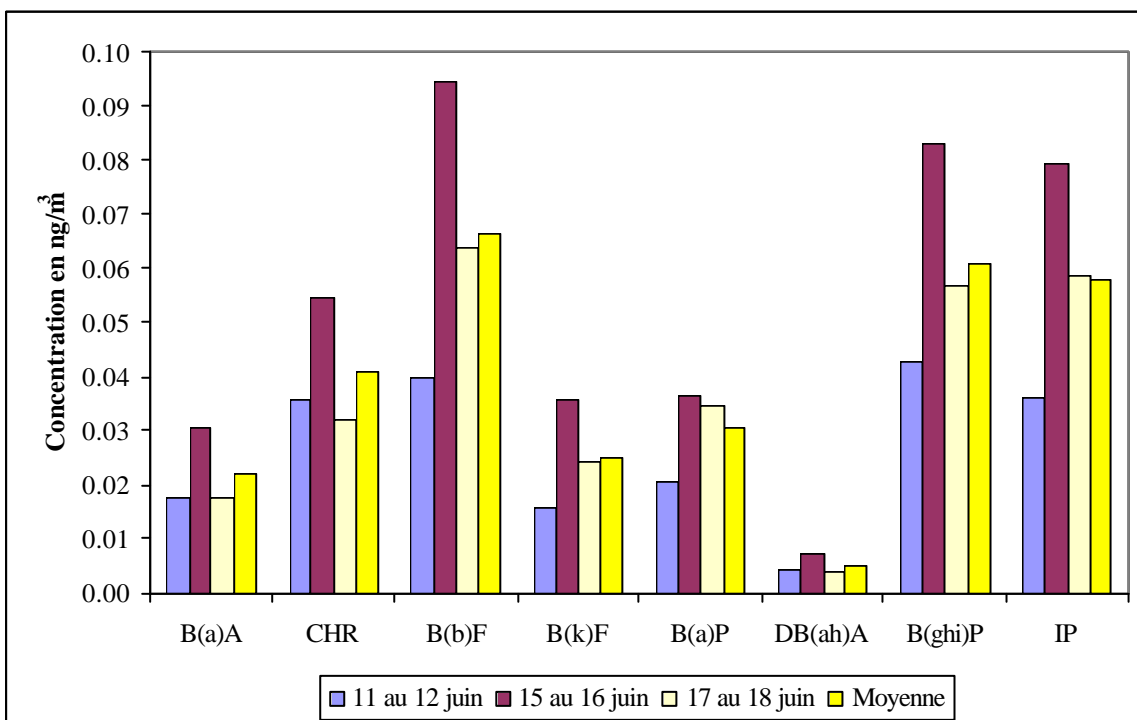
Pour les composés les plus lourds, les concentrations sont extrêmement faibles; et comme pour les composés légers, les concentrations les plus élevées sont observées du 15 au 16 juin.

Si on tient compte des profils journaliers des HAP particuliers obtenus lors de cette campagne (voir graphique 4), on n'observe pas de différence notable entre les différents jours. La contribution des HAP les plus lourds ne représente que 29% des HAP particuliers.

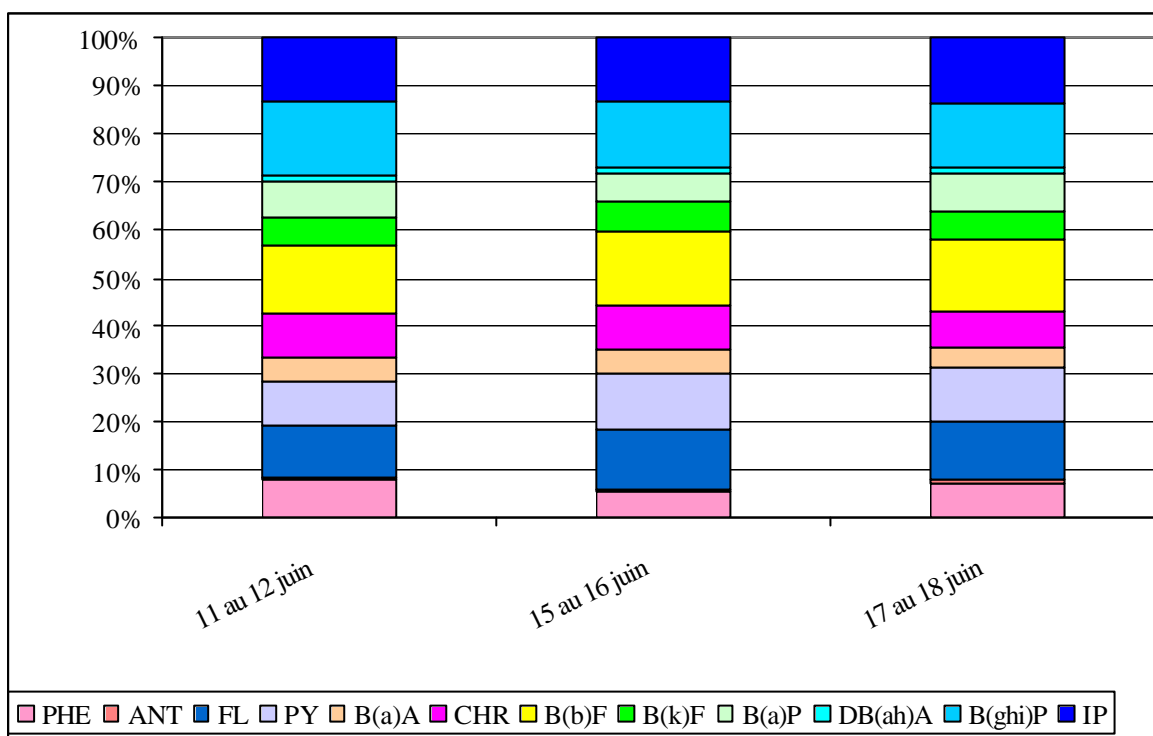
Lors de l'étude de la répartition gaz/particules, pour une température moyenne de 17,5°C sur la période de prélèvement, 93% des HAP se trouvent en phase gazeuse.



Graphique 2: Concentration des HAP totaux au restaurant



Graphique 3: HAP totaux au restaurant



Graphique 4: *profils journaliers des HAP particulaires au restaurant*

3.5.2 Site de la piscine

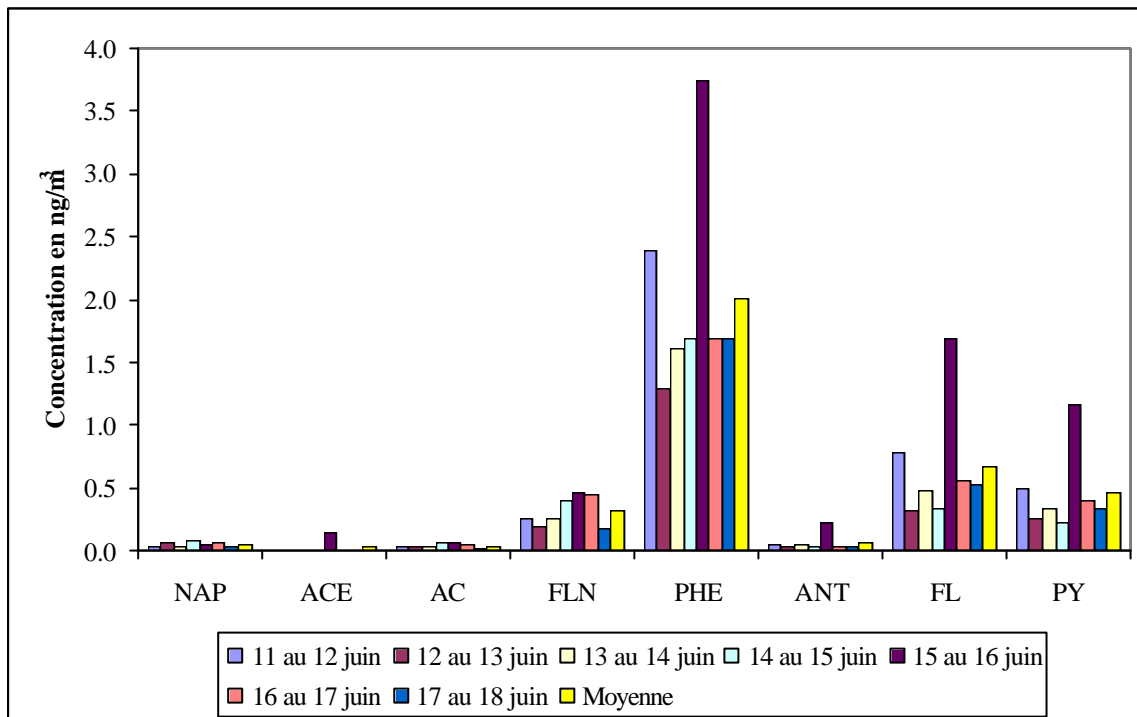
Dans les graphiques suivants, sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux (phase gazeuse et particulaire) par jour ainsi que la moyenne (en jaune sur les graphiques) obtenue pour toute la semaine de prélèvement (graphique 5: les HAP les plus légers, graphique 6: les HAP les plus lourds).

Les concentrations les plus élevées en composés légers sont observées pour le PHE ainsi que pour le FL et le PY; les maximums sont constatés pour la journée du 15 au 16 juin. Ceci laisse supposer une forte contribution des véhicules diesel puisque ces composés sont considérés comme traceurs de ce type de véhicules.

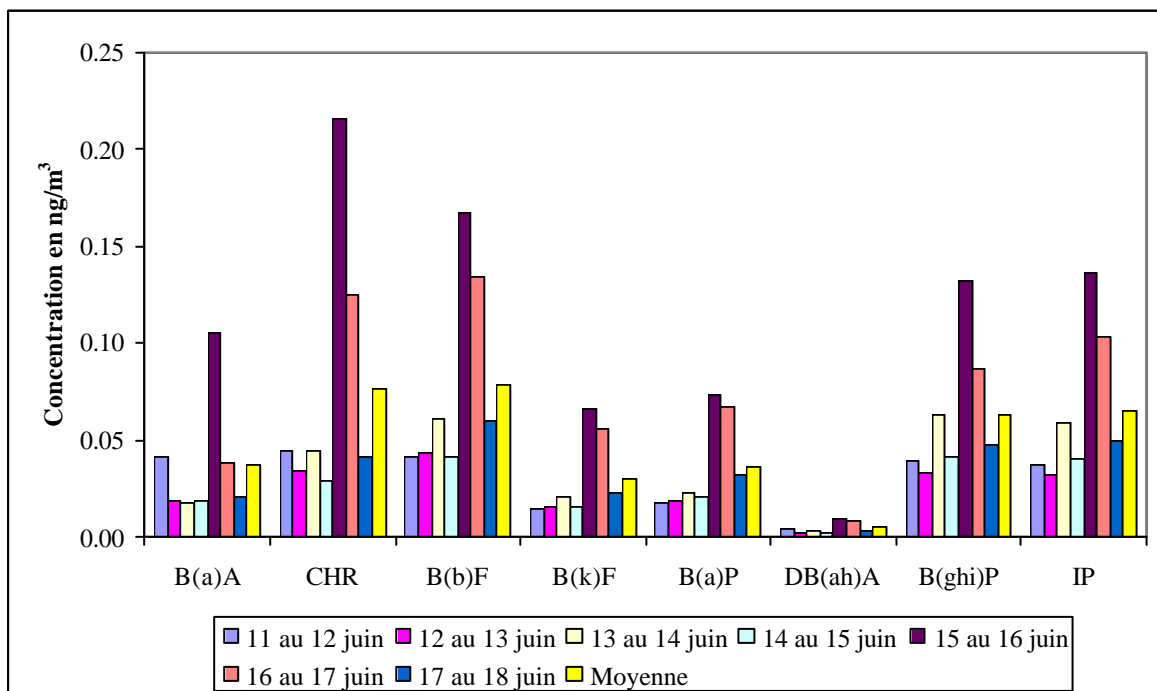
En ce qui concerne les HAP les plus lourds, leurs concentrations sont relativement homogènes sauf pour les journées du 15 au 16 et du 16 au 17 juin (période allant du mardi matin au jeudi matin). On observe sur cette période des concentrations nettement plus élevées que pour les autres journées. Mais ces concentrations restent malgré tout très faibles (maximum à 0.2 ng/m³).

Sur le profil des HAP particulaires (graphique 7), on peut constater que la contribution des HAP les plus lourds varie de 16 à 33%. Ces profils nous laissent penser à une contribution majoritaire des véhicules à essence sauf pour la journée du 16 au 17 juin où la contribution des HAP les plus lourds n'est que de 16%.

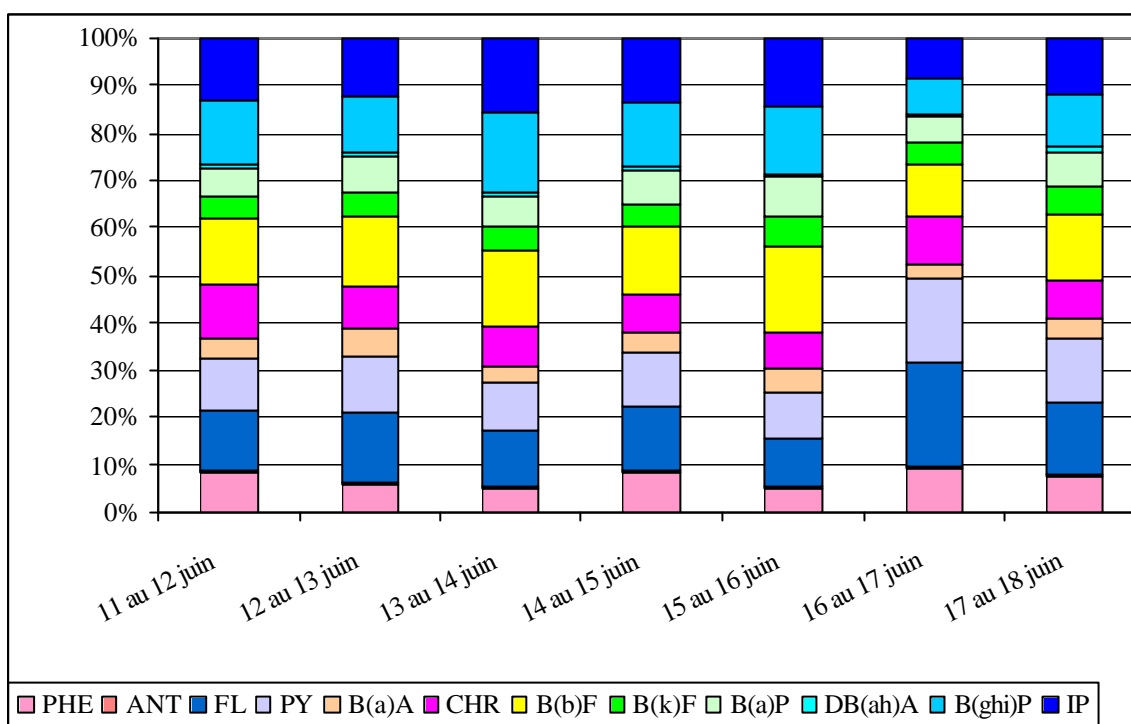
Lors de l'étude de la répartition gaz/particules, pour une température moyenne de 17,5°C sur la période de prélèvement, on trouve que 86% des HAP se trouvent en phase gazeuse.



Graphique 5: Concentration des HAP totaux à la piscine



Graphique 6: Concentration des HAP totaux à la piscine



Graphique 7: Profils journaliers des HAP particulières à la piscine

3.5.3 Site du stade

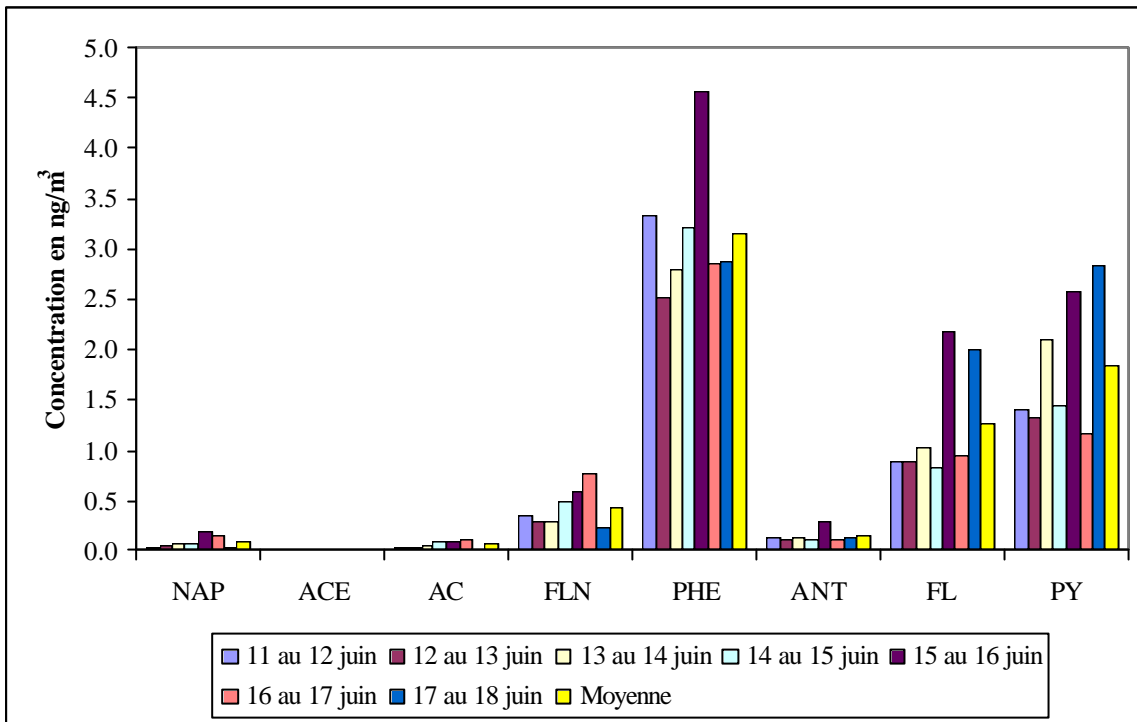
Dans les graphiques suivants, sont présentés les résultats obtenus pour les HAP totaux (phase gazeuse et particulaire) par jour ainsi que la moyenne (en jaune sur les graphiques) obtenue pour toute la semaine de prélèvement (graphique 8: les HAP les plus légers, graphique 9: les HAP les plus lourds).

Les concentrations les plus élevées en composés légers sont observées pour le PHE ainsi que pour le FL et le PY; les maximums sont constatés pour la journée du 15 au 16 juin. Ce qui laisse supposer une forte contribution des véhicules diesel puisque le PHE est considéré comme traceur de ce type de véhicules.

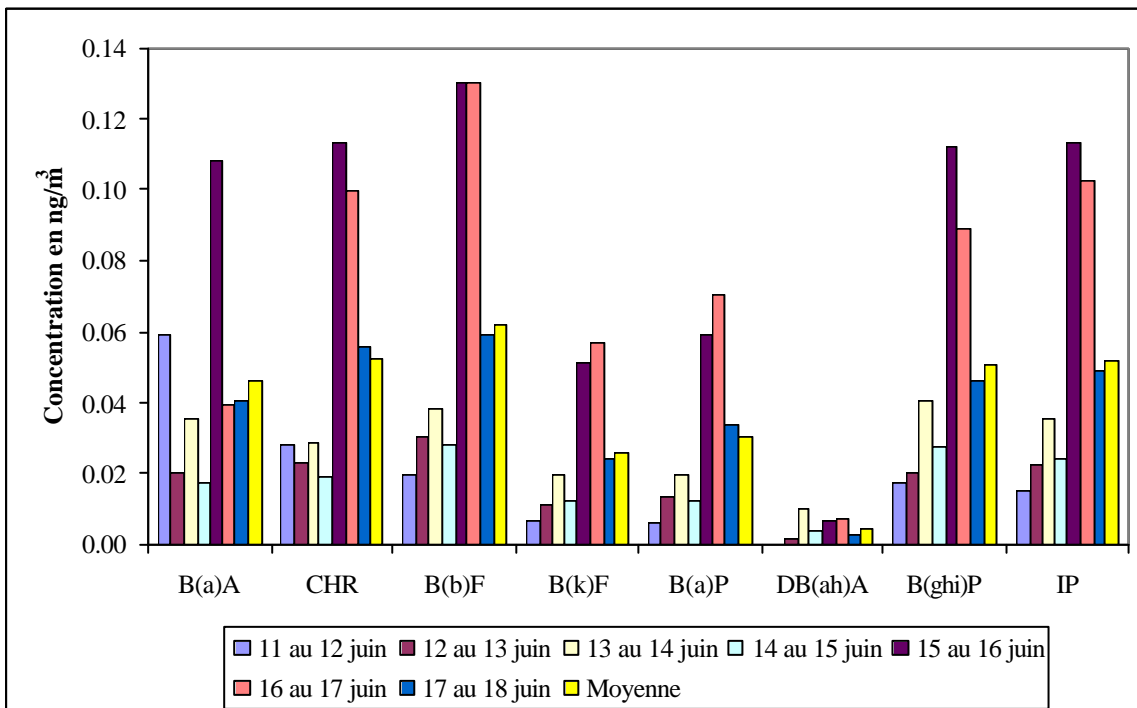
En ce qui concerne les HAP les plus lourds, leurs concentrations sont relativement homogènes sauf pour les journées du 15 au 16 et du 16 au 17 juin (période allant du mardi matin au jeudi matin). On observe sur cette période des concentrations nettement plus élevées que pour les autres journées. Mais ces concentrations restent malgré tout très faibles (maximum à 0.13 ng/m³).

Sur le profil des HAP particulières (graphique 10), on peut constater que la contribution des HAP les plus lourds varie de 18 à 35%. Ces profils nous laissent penser à une contribution majoritaire des véhicules à essence sauf pour la journée du 16 au 17 juin où la contribution des HAP les plus lourds n'est que de 18%.

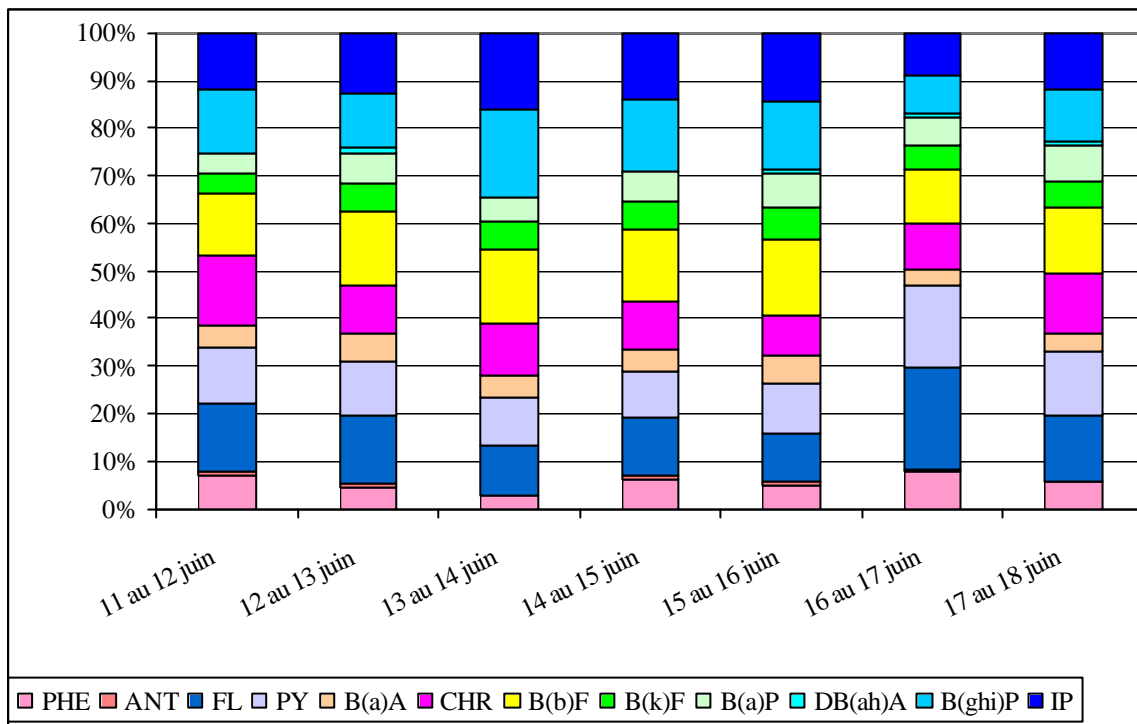
Lors de l'étude de la répartition gaz/particules, pour une température moyenne de 17,5°C sur la période de prélèvement, on trouve que 95% des HAP se trouvent en phase gazeuse.



Graphique 8: Concentration des HAP totaux au stade



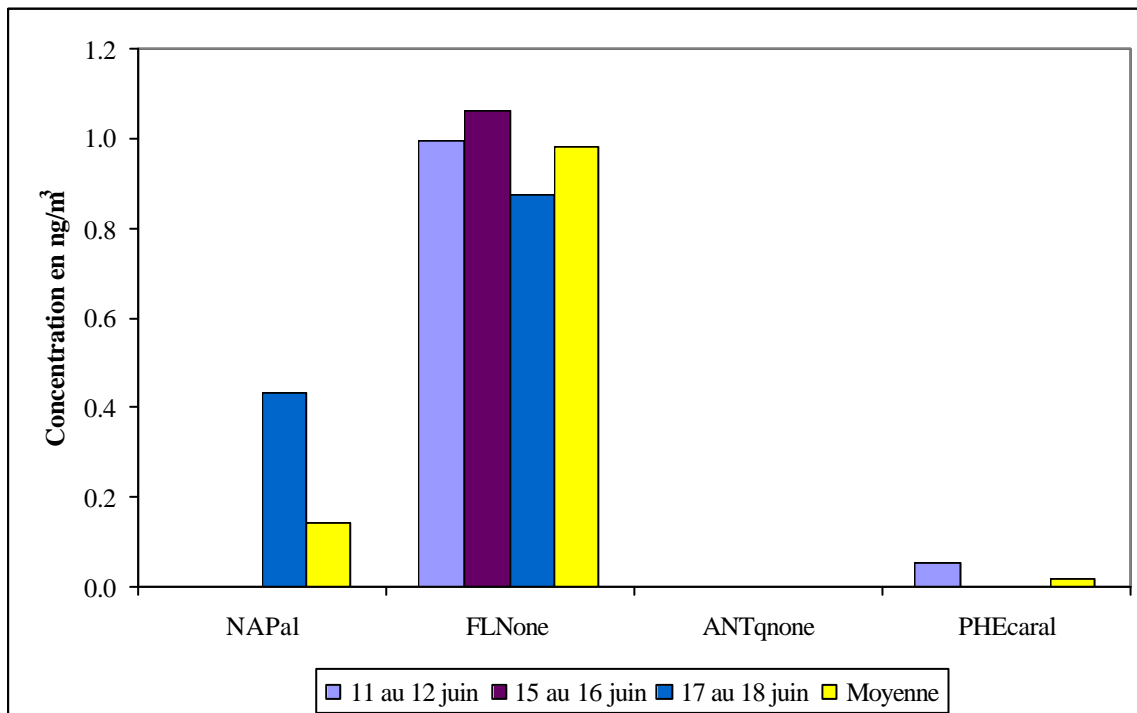
Graphique 9: Concentration des HAP totaux au stade



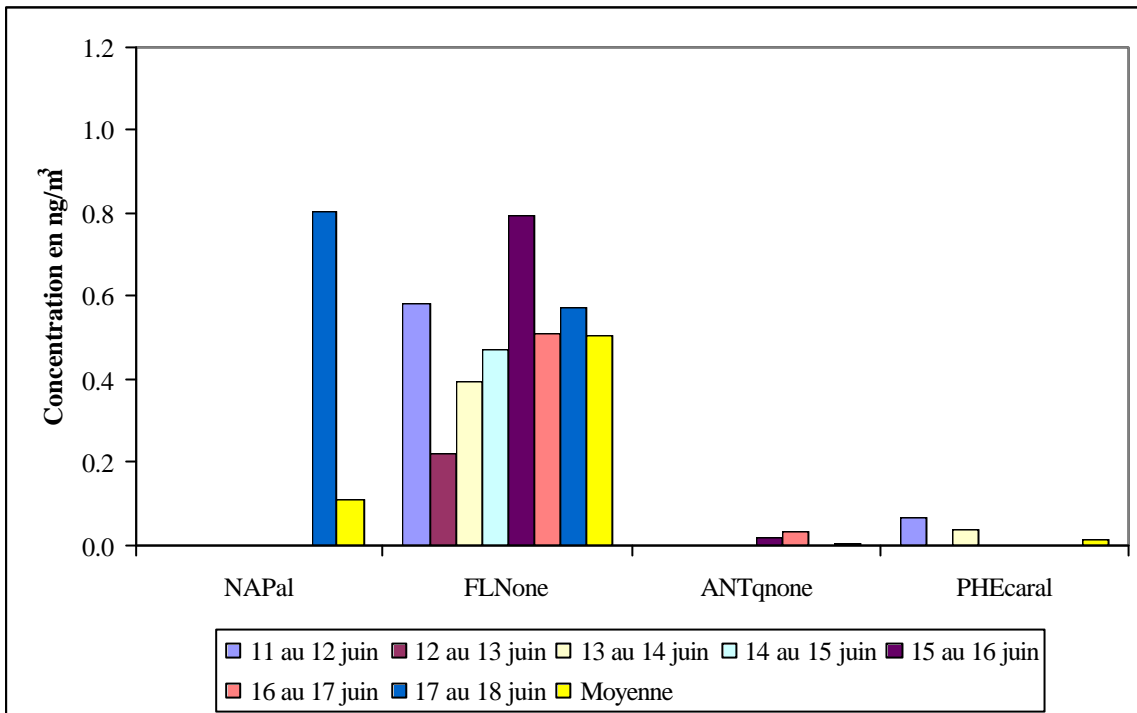
Graphique 10: *profils journaliers des HAP particulières au stade*

3.5.4 Résultats des HAP oxygénés

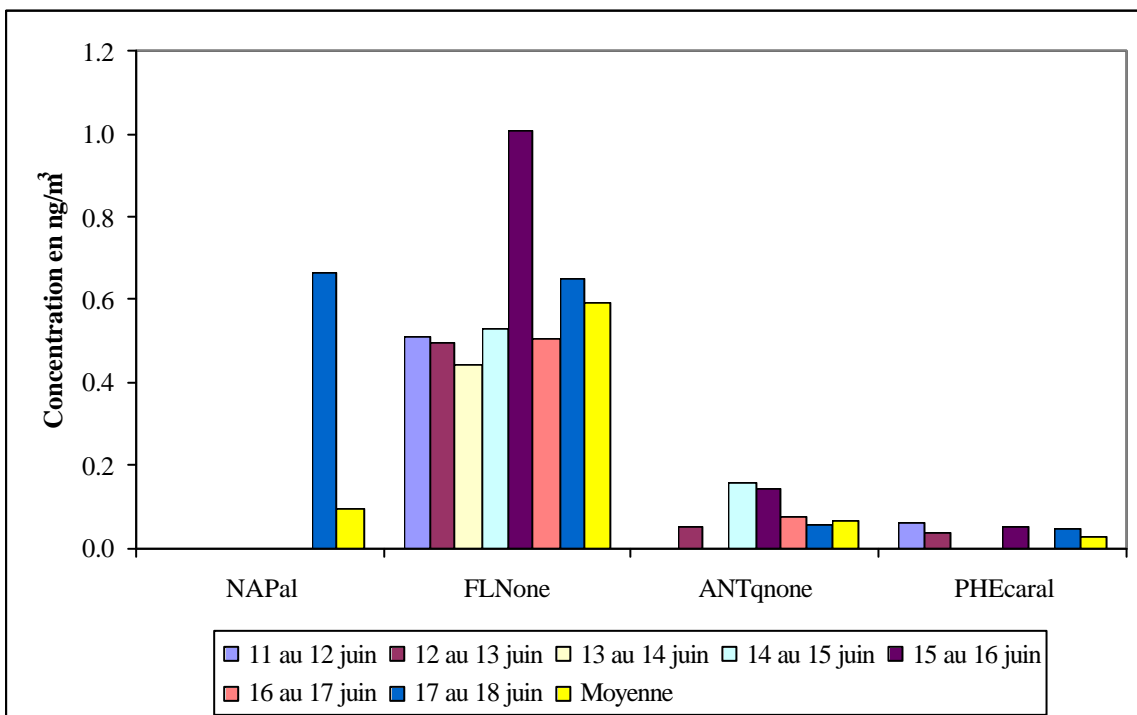
En ce qui concerne les HAP oxygénés, les graphiques suivants présentent les résultats obtenus sur les 3 sites.



Graphique 11: *Concentrations des HAP oxygénés totaux au restaurant*



Graphique 12: Concentrations des HAP oxygénés totaux à la piscine



Graphique 13: Concentrations des HAP oxygénés totaux au stade

On observe que sur les 3 sites, le composé majoritaire est la 9-fluorenone et la concentration la plus élevée est mesurée durant la journée du 15 au 16 juin

Sur les 3 sites, on observe une concentration en NAPal qui varie de 0.4 à 0.8 ng/m³.

3.5.5 Comparaison entre les 3 sites

Sur le tableau suivant, sont représentées les moyennes obtenues pour les HAP et les HAP oxygénés totaux (en ng/m³) sur les 3 sites.

	Restaurant	Piscine	Stade
NAP	0.09	0.05	0.08
ACE	0.05	0.020	0.000
AC	0.11	0.04	0.06
FLN	0.62	0.31	0.43
PHE	4.78	2.02	3.16
ANT	0.16	0.07	0.15
FL	1.03	0.67	1.25
PY	0.55	0.46	1.84
B(a)A	0.02	0.04	0.05
CHR	0.04	0.08	0.05
B(b)F	0.07	0.08	0.06
B(k)F	0.02	0.03	0.03
B(a)P	0.03	0.04	0.03
DB(ah)A	0.005	0.005	0.005
B(g,h,i)P	0.06	0.06	0.05
IP	0.06	0.06	0.05

NAPal	0.14	0.11	0.09
FLNone	0.98	0.51	0.59
ANTqnone	0.000	0.01	0.07
PHEcaral	0.02	0.01	0.03

Tableau 1: comparaison entre les concentrations totales moyennes (ng/m³) sur les 3 sites

On observe que les concentrations de composés lourds sont homogènes sur les 3 sites et que les HAP légers sont majoritaires sur le site du restaurant.

En ce qui concerne les HAP oxygénés, les concentrations en NAPal et FLNone sont plus importantes sur le site du restaurant (facteur ? 2 pour la FLNone par rapport aux 2 autres sites). Pour les autres composés, les concentrations sont du même ordre de grandeur.

La rose des vents de la période de prélèvement est représentée figure 5. La station météorologique ayant servi à l'établissement de cette rose était installée sur le site de la piscine, à proximité du DA 80.

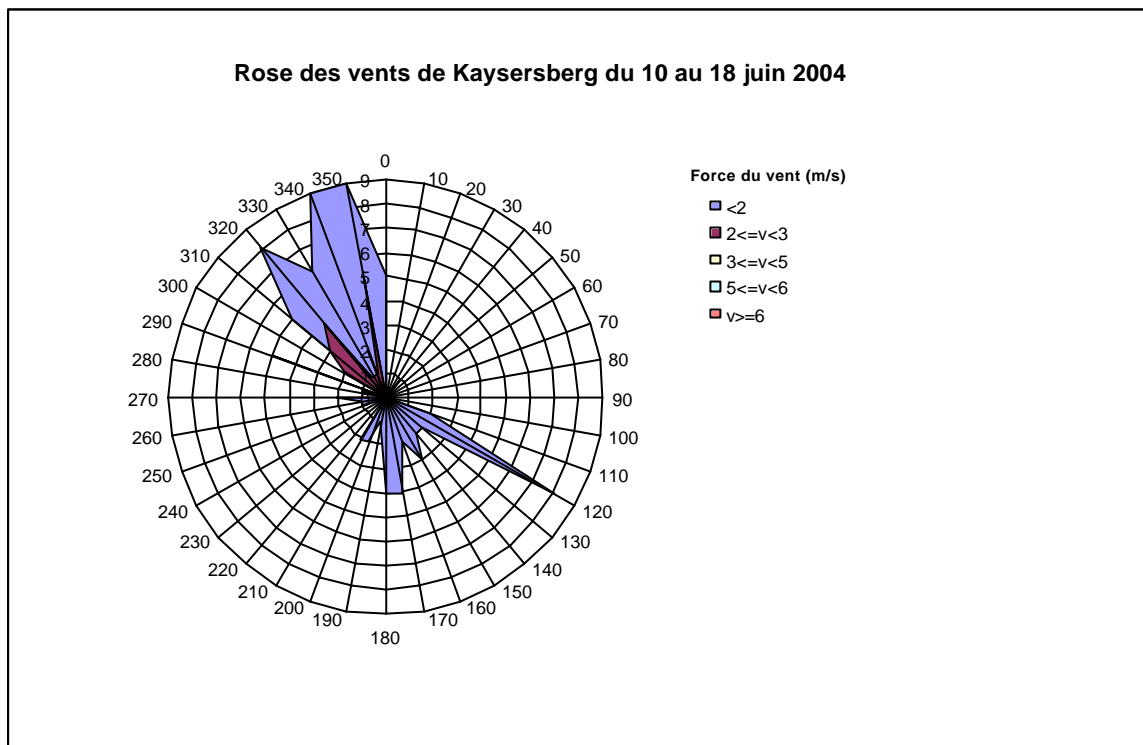


Figure 5: Rose des vents sur toute la période

Les vents dominants durant cette période sont de secteur nord-ouest. Leur vitesse est majoritairement très faible (< 2m/s). La direction des vents était favorable à la source étudiée. Mais les vitesses enregistrées étant très faibles, nous n'avons pas observé d'effet de panache.

Les concentrations observées sont des concentrations de fond dans lesquelles on note une légère influence de sources d'émissions automobiles. En effet, on remarque la présence des marqueurs diesel: PHE, FL et PY. Nous n'avons pas décelé d'influence de la chaufferie. Les concentrations observées en B(a)P sont très en deçà de la valeur cible préconisée par la directive fille (1 ng/m³ en moyenne annuelle).

4. ETUDE PRELIMINAIRE DES ARTEFACTS DE PRELEVEMENT DUS A L'OZONE

Lors du prélèvement, du stockage et du traitement des échantillons, les HAP peuvent se détériorer s'ils sont exposés à la chaleur, aux UV, à l'ozone ou à d'autres oxydants.

Toutefois, la volatilisation et l'oxydation des HAP par des divers agents oxydants sont les deux causes principales de pertes d'échantillons.

Au cours de prélèvement, la température ambiante peut varier, facilitant ainsi le phénomène de volatilisation. La volatilisation dépend de la pression de saturation propre à chaque composé. Outre la pression ambiante, le débit de prélèvement et la qualité du support de prélèvement peuvent aussi avoir une influence importante dans le phénomène de volatilisation. Ainsi, lors des prélèvements de HAP, qui sont relativement de longue durée (de 12 à 24 h), il peut se produire une sous estimation ou surestimation des concentrations des composés ciblés.

Les HAP vont réagir avec l'ozone et avec d'autres agents oxydants présents dans l'atmosphère (NOx, H₂O₂, OH[?]...). Ces réactions peuvent avoir lieu aussi bien dans l'atmosphère que sur les supports de piégeage des HAP au cours de prélèvement. Ainsi, les HAP peuvent être dégradés au cours de prélèvement, ce qui entraîne une sous estimation de leurs concentrations atmosphériques.

La dégradation des HAPs, et particulièrement celle du B(a)P, par l'ozone est étudiée depuis les années 70 et a subi un regain d'intérêt dans les années 90. Mais compte-tenu des nombreux facteurs qui entrent en jeu dans cette réaction (durée de prélèvement, débit et durée de prélèvement, température, etc...), il est difficile de comparer les résultats des différentes études et donc de conclure de façon définitive.

Une récente étude réalisée par l'UMEG et intitulée "Ozone Cross-sensitivity by the immersion measurements of suspended-particles accumulated Benzo(a)Pyrene" a mis en exergue l'importance de la dégradation de certains HAP notamment le B(a)P au cours du prélèvement. Cette dégradation serait liée à la présence d'ozone dans l'air ambiant, et pour une concentration de l'ordre de 100ppb, les pertes en HAP pourraient atteindre 70% pour 24 heures de prélèvement.

4.1 EVOLUTION DES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

Au cours de vingt dernières années, la majeure partie des prélèvements des HAP a été réalisée avec des préleveurs haut volume. Ces préleveurs piègent dans un premier temps la phase particulaire (sur filtre), et ensuite la phase gazeuse (en aval sur un adsorbant : mousse en polyuréthane, Tenax, résine XAD-2...)

Ces méthodes présentent l'inconvénient de ne pas bien différencier la phase gazeuse de la particulaire à cause du phénomène de volatilisation.

L'importance de ces effets est très variable et dépend majoritairement de la température, de la pression de vapeur saturante et des conditions de prélèvement (Temine-Roussel et al., 2004).

Afin de s'affranchir du phénomène de volatilisation, de nouvelles méthodes ont été développées, comme par exemple : les impacteurs en cascade/ adsorbant en aval ; les précipitateurs électrostatiques / adsorbant en aval (ESP) et les systèmes dénudeur.

L'impacteur en cascade/ adsorbant en aval n'est pas capable de donner une bonne estimation de la concentration en HAP associés aux grosses particules. Cela se traduit par une sous-estimation de la phase particulaire (Kaupp and Umlauf, 1992 ; Turpin et al, 1994).

Les expérimentations réalisées avec l'ESP (Kaupp and Umlauf, 1992) ont mis en évidence des pertes significatives pour les phases particulaire et gazeuse.

Finalement, le système dénudeur semble être la meilleure alternative pour le prélèvement simultané des deux phases.

En effet, contrairement aux autres préleveurs, le système complet permet de collecter la phase gazeuse en amont (via le dénudeur, par diffusion) et ensuite la phase particulaire (sur filtre). Un adsorbant est positionné en aval du filtre afin de piéger les HAP issus de la volatilisation des HAP présents sur les particules collectées sur le filtre. Il faut bien noter que la volatilisation de la phase gazeuse piégée au niveau du dénudeur est bien plus faible qu'avec un adsorbant classique (artéfact négatif plus faible).

Ainsi, la détermination de la partition entre la phase gazeuse et particulaire semble être plus juste avec ces systèmes de prélèvement. Toutefois, d'autres problèmes peuvent subvenir. Ce sont des problèmes dus au dimensionnement du dénudeur avec, par exemple, la possibilité que les particules s'impactent sur les parois du dénudeur et ne soient donc pas collectées sur le filtre.

La géométrie du dénudeur peut être :

- rectangulaire («plaques parallèles») (Eatough et al., 1993, Kavauras et al., 1999),
- cylindrique (un seul cylindre) (Koutrakis et al., 1994),
- annulaire (cylindres en parallèle) (Gundel and Lane, 1998; Lane and Gundel, 1996 ; Peters et al. 2000),
- ou nid d'abeille (www.ecomesure.com)

Outre l'utilisation des dénudeur pour bien différencier la phase gazeuse de la phase particulaire, ils peuvent être utilisés comme «filtre » pour les espèces gazeuses générant des interférences lors du prélèvement (gaz oxydants par exemple). Les dénudeurs du type nid d'abeilles sont très efficaces pour la rétention des gaz (HONO, HNO₃, O₃ ou NH₃). Les parois du dénudeur sont imprégnées d'un composé chimique spécifique au gaz que l'on souhaite piéger. Par exemple, pour piéger des gaz acides (SO₂, HONO, HNO₃...) on utilise un mélange de carbonate de sodium/glycérol (www.ecomesure.com).

Pour le piégeage de l'ozone, plusieurs substances sont utilisées :

- Tsapakis et al (2003), avec un dénudeur à 841 canaux imprégnés de KNO₂, sous un flux d'air de 30 m³/h et une concentration en ozone de 50 ppb, obtiennent une efficacité de piégeage de l'ozone proche de 90 % (test pendant 24 h) ;
- d'autres substances d'imprégnation, plus classiques, existent. Par exemple : KI (iodure de potassium) et MnO₂ (oxyde de manganèse)

4.1.1 Le dénudeur ozone

Pour notre étude, nous avons donc utilisé un dénudeur ozone commercial (R&P : Rupprecht & Patashnic Co., Inc, distribué en France par Ecomesure ; figure 11) afin de limiter les possibles réactions, au cours du prélèvement, entre les HAP et l’ozone. Ce dénudeur est du type « nids d’abeilles ». Sa section interne est divisée en nombreux canaux qui permettent d’avoir une plus grande surface de contact avec le flux d’air afin d’augmenter l’efficacité de piégeage de l’ozone.

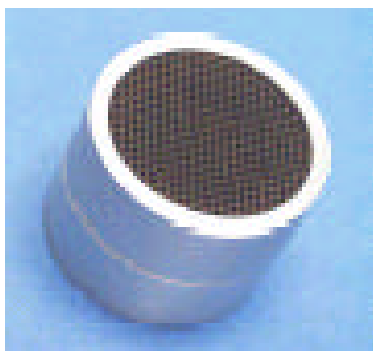


Figure 6: *Dénudeur ozone*

R&P proposent deux dénudeurs de tailles différentes (tableau 2) :

	Longueur (mm)	Diamètre (mm)	Nombre de canaux
Petit Dénudeur	35	43	400
Grand Dénudeur *	80	39	450

* dénudeur utilisé lors de notre étude.

Tableau 2: *Caractéristiques géométriques des dénudeurs ozone*

L’UMEG (Rapport N°33-02-2002) a testé les efficacités des deux dénudeurs pour des flux d’air de 10 l/min et 20 l/min et pour des concentrations d’ozone de 0, 75, 100, 200, 300, 400 et 450 ppb. Les résultats montrent une efficacité du grand dénudeur de 100% pour toutes les conditions. Pour le dénudeur plus petit, avec un flux d’air de 10 l/min l’efficacité reste toujours de 100%. Par contre, quand on augmente le flux d’air à 20 l/min et avec des concentrations en ozone de l’ordre de 100 ppb l’efficacité décroît et n’est plus que de 96%.

Ce dénudeur est intégré dans la cartouche de spéciation ChemComb (modèle 3500) qui permet de collecter simultanément les polluants sous forme gazeuse (mousse polyuréthane) et sous forme particulaire (filtre en quartz).

4.1.2 Description de la cartouche ChemComb (modèle 3500)

La cartouche de spéciation ChemComb permet de collecter simultanément les polluants sous forme particulaire et gazeuse. Elle est équipée en entrée soit d’une tête PM₁₀ (débit de prélèvement fixé à 1m³/h), soit d’une tête PM_{2,5} (débit de prélèvement fixé à 0,6 ou 1 m³/h)

Le corps principal de la cartouche contient en amont, le dénudeur ozone en nid d'abeille puis le porte filtre (diamètre du filtre: 47 mm) et enfin, la phase gazeuse est prélevée en aval sur une mousse en polyuréthane.

Sa conception facilite le transport et minimise les risques de fuite. La cartouche ChemComb protège également les filtres et les pièges gazeux avant et après échantillonnage, ce qui permet d'éviter la contamination des échantillons.

Les cartouches ChemComb sont conçues à l'origine pour être utilisées avec le préleveur bas volume Partisol Spéciation (R&P). Toutefois, son utilisation reste possible avec les autres préleveurs de la gamme Partisol (Mini-Partisol Model 2100 et Partisol Model 2000).

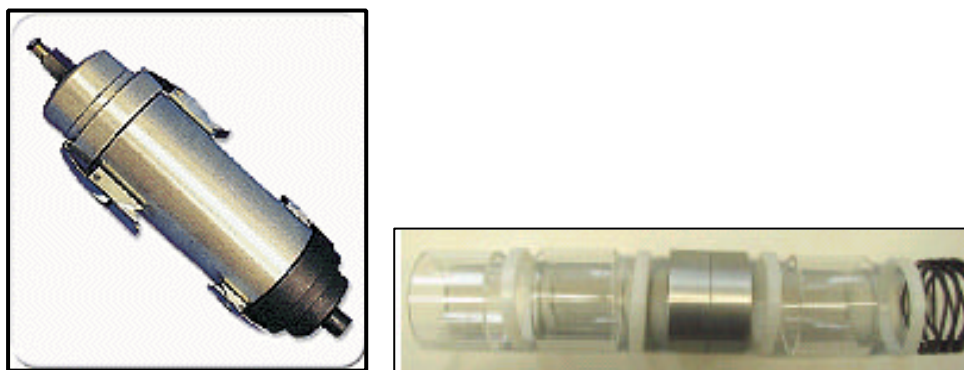


Figure 7: *Cartouche Chemcomb Model 3500.(extérieur ; intérieur)*

4.2 TRAVAUX EXPERIMENTAUX REALISES

L'objectif de cette étude préliminaire est d'une part de vérifier l'efficacité de la cartouche ChemComb au laboratoire et d'autre part d'étudier l'importance de la réactivité des HAP avec l'ozone en milieu naturel

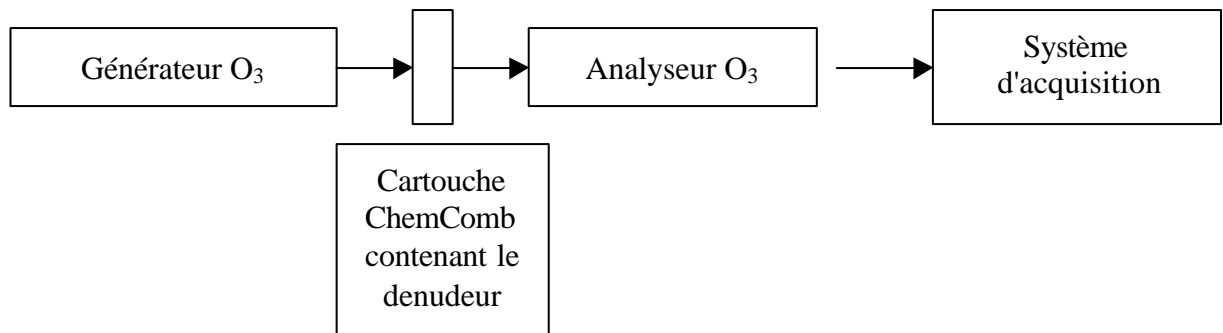
4.2.1 Essais en laboratoire

L'objectif de cette étude en laboratoire est de tester l'efficacité du filtre à ozone (dénudeur) contenu dans la cartouche ChemComb.

4.2.1.1 Déroulement des essais

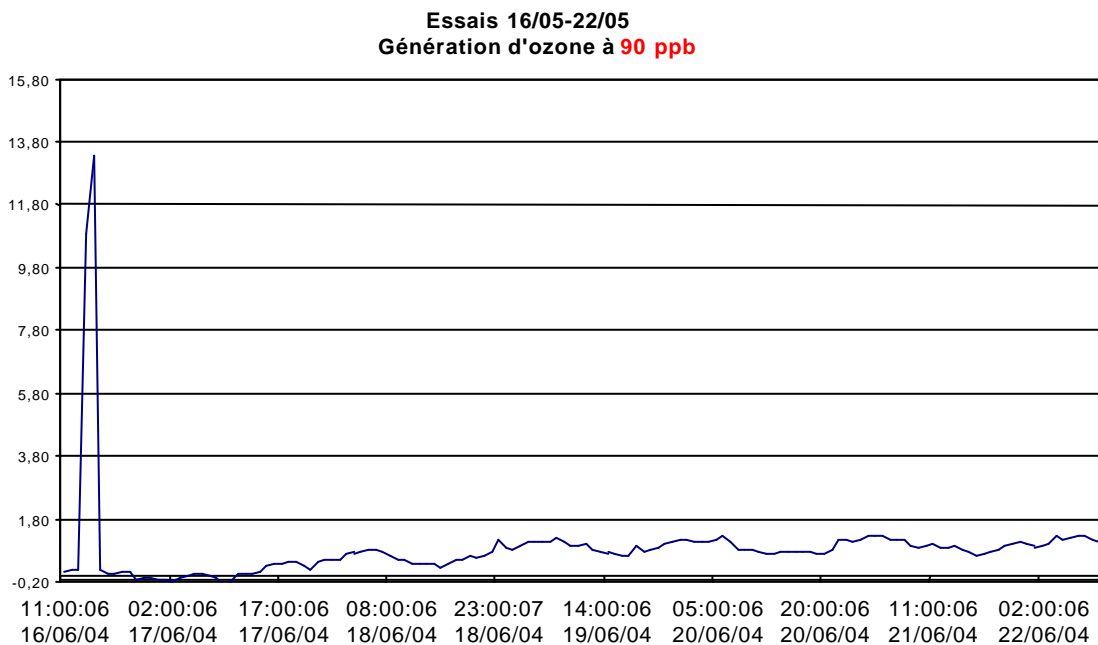
Le zéro de l'analyseur d'ozone (O341M de Environnement SA) a, dans un premier temps, été vérifié puis l'analyseur a été calibré à 90 ppb.

L'installation suivante a été mise en place afin de tester l'efficacité de la cartouche ChemComb:



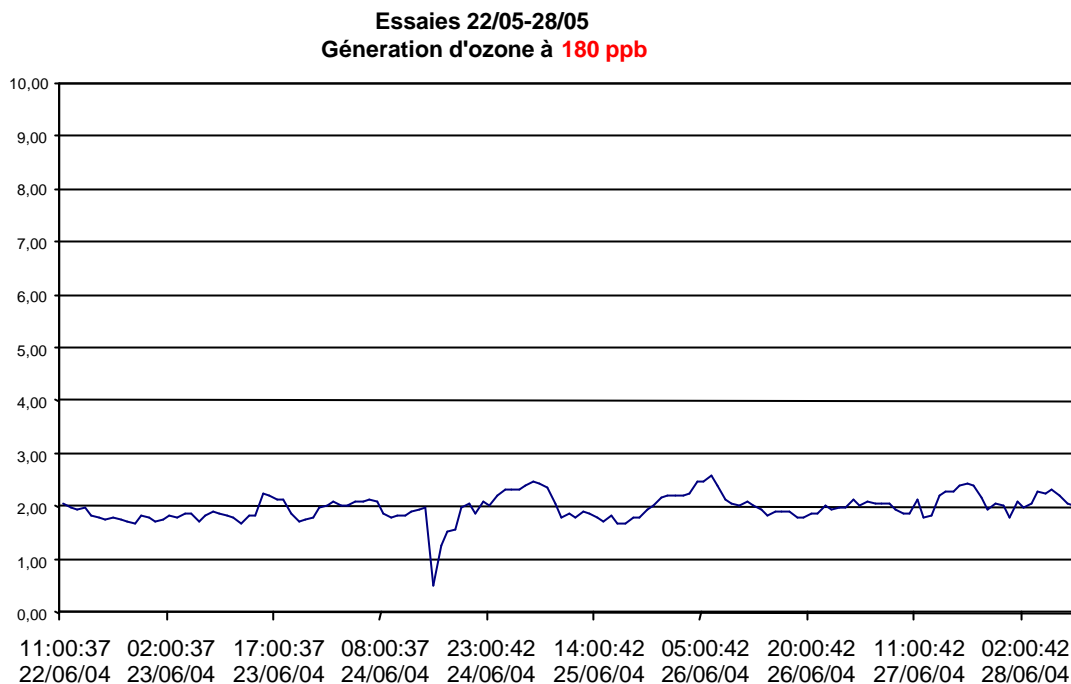
Trois concentrations différentes ont été générées: 90, 180 et 360 ppb. Les mesures faites par l'analyseur en aval la cartouche ChemComb est représentée dans les graphiques 14,15 et 16.

Pour une génération de 90 ppb, les concentrations en sortie de dénudeur sont de l'ordre de 1 ppb. Le pic de concentration observé au début de l'essai, est la conséquence d'une coupure de courant (Cf. graphique 14).



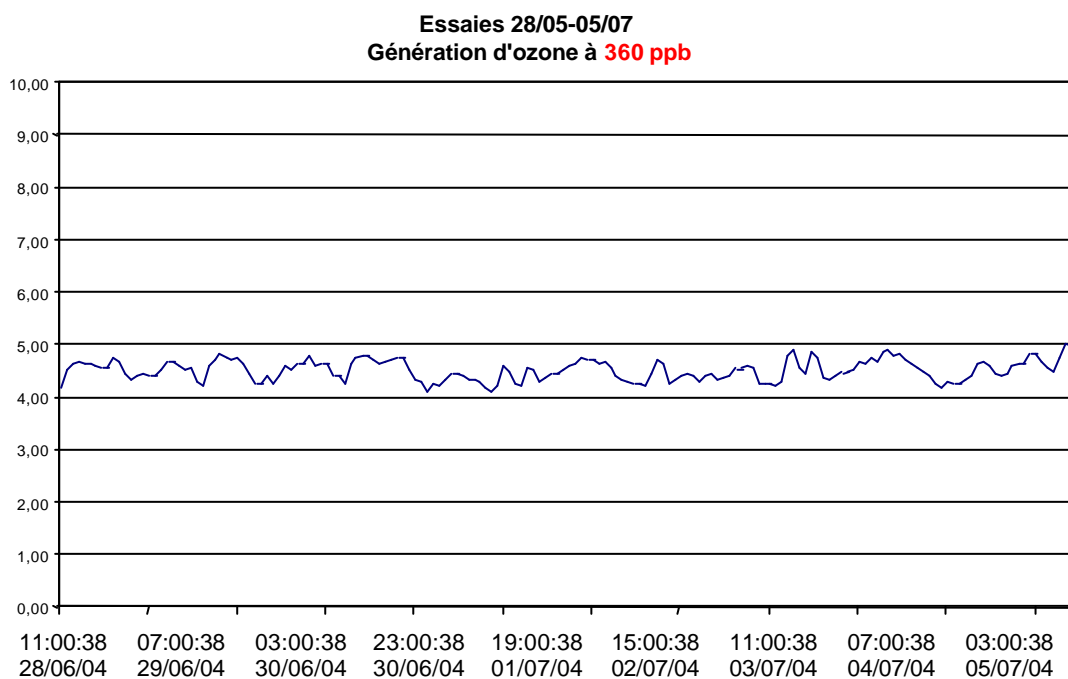
Graphique 14: Concentration en O3 en sortie de dénudeur pour une génération de 90 ppb

Lors de la génération de 180 ppb, les concentrations en ozone en sortie du dénudeur sont de l'ordre de 2 ppb (Cf. graphique 15).



Graphique 15: Concentration en O₃ en sortie de dénudeur pour une génération de 180 ppb

Les concentrations d'ozone en sortie du dénudeur se situent autour de 4 ppb pour 360 ppb d'ozone générés (Cf. graphique 16).



Graphique 16: Concentration en O₃ en sortie de dénudeur pour une génération de 360 ppb

4.2.1.2 Conclusion

On peut dire que le rendement d'élimination de l'ozone par le dénudeur testé est de l'ordre de 99%.

4.2.2 Essais à l'INERIS

L'objectif de cette expérience est de comparer les concentrations obtenues avec deux types de préleveurs (haut et bas volume) utilisés dans des conditions standards (pas de dénudeur).

Les deux appareils mis en parallèles sont:

- le DA 80 de DIGITEL
- le Partisol équipé de sa cartouche Chemcomb sans dénudeur ozone.

Les prélèvements ont eu lieu à l'INERIS du 15 au 19 juillet 2004. Le temps de prélèvement était de 24 heures pour les deux appareils.

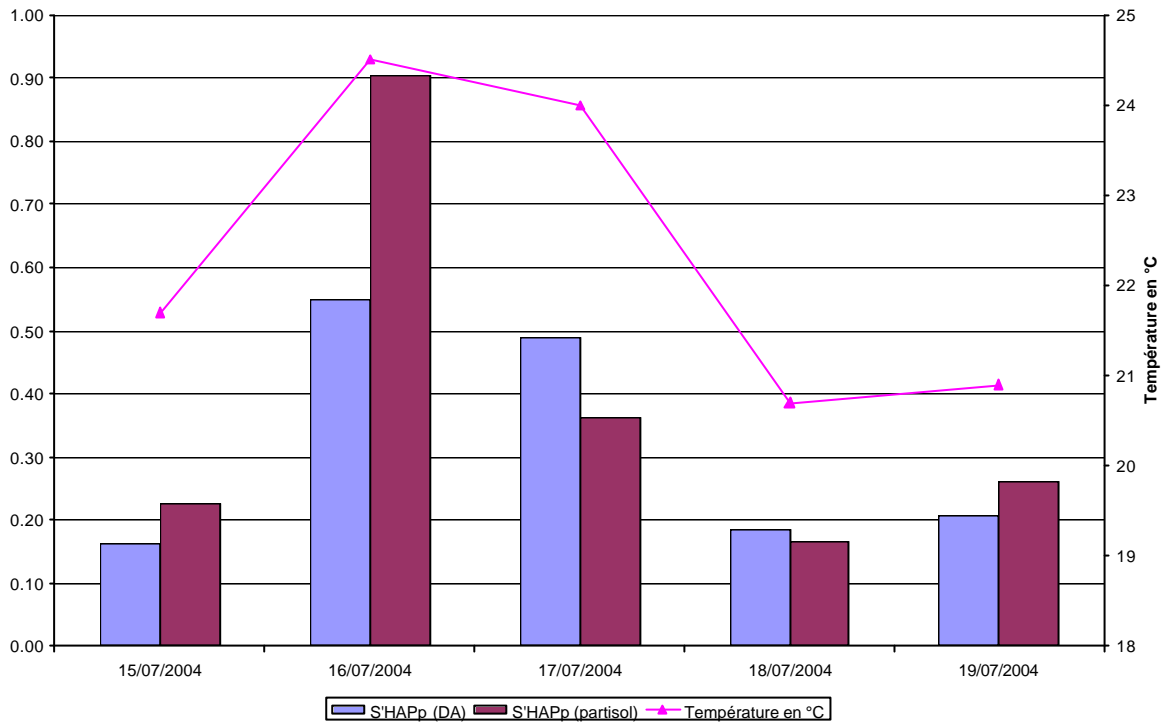
4.2.2.1 Résultats et discussion

Les graphiques 17 et 18 représentent les concentrations atmosphériques de Σ HAP_p et Σ HAP_{p+g} obtenus avec chaque appareil et pour chaque jour de prélèvement.

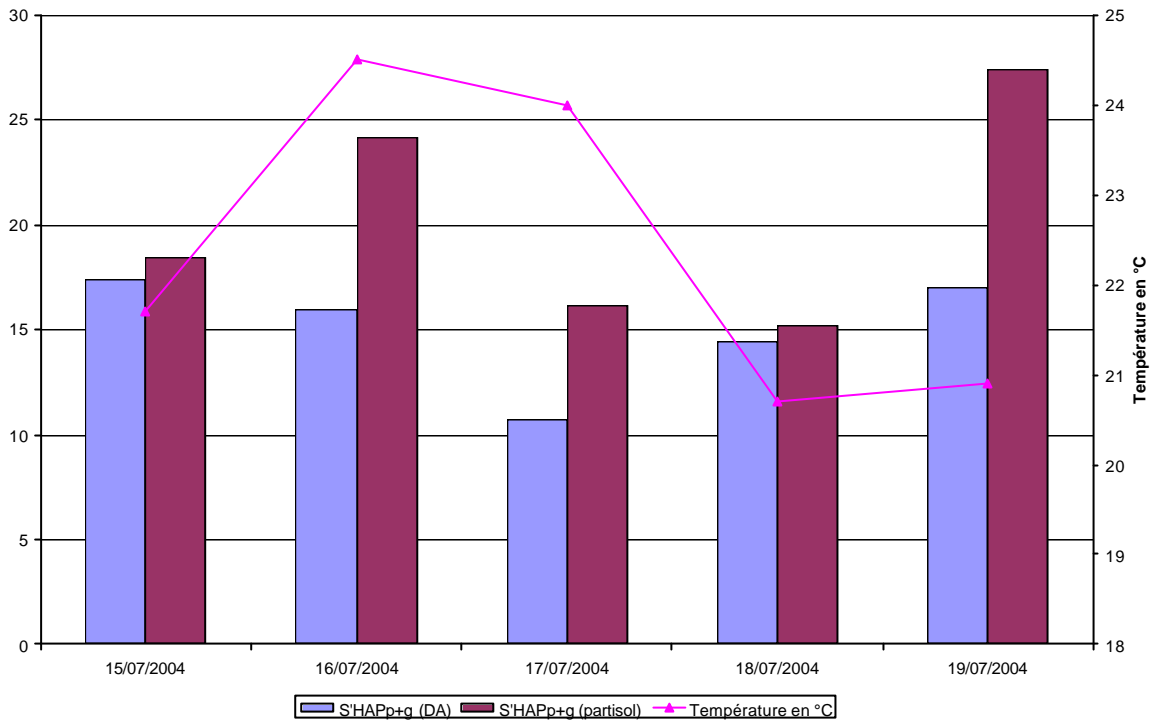
S'HAP_p : Somme des concentrations des HAP particulaires (B(a)A, Crysène, B(e)P, B(b)F, BKF, B(a)P, D(a,h)A, B(g,h,i)P, In(1,2,3,c,d)P et Coronène) trouvées sur le filtre.

S'HAP_{p+g}: Somme des concentrations des HAP gazeuse (Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène) trouvés sur le filtre et sur la mousse.

NOTE: Dans tous les calculs, le Naphtalène n'a pas été retenu du fait de son faible taux de récupération (perte de 80% à l'évaporation de l'extrait).



Graphique 17: Représentation de S'HAPp (ng/m³) et de la température(°C)



Graphique 18: Représentation de ?'HAPp+g (ng/m³) et de la température (°C)

En ce qui concerne la phase particulaire (?'HAPp), les résultats obtenus avec les deux appareils de prélèvement sont tout à fait comparables (mis à part le 16/07/04).

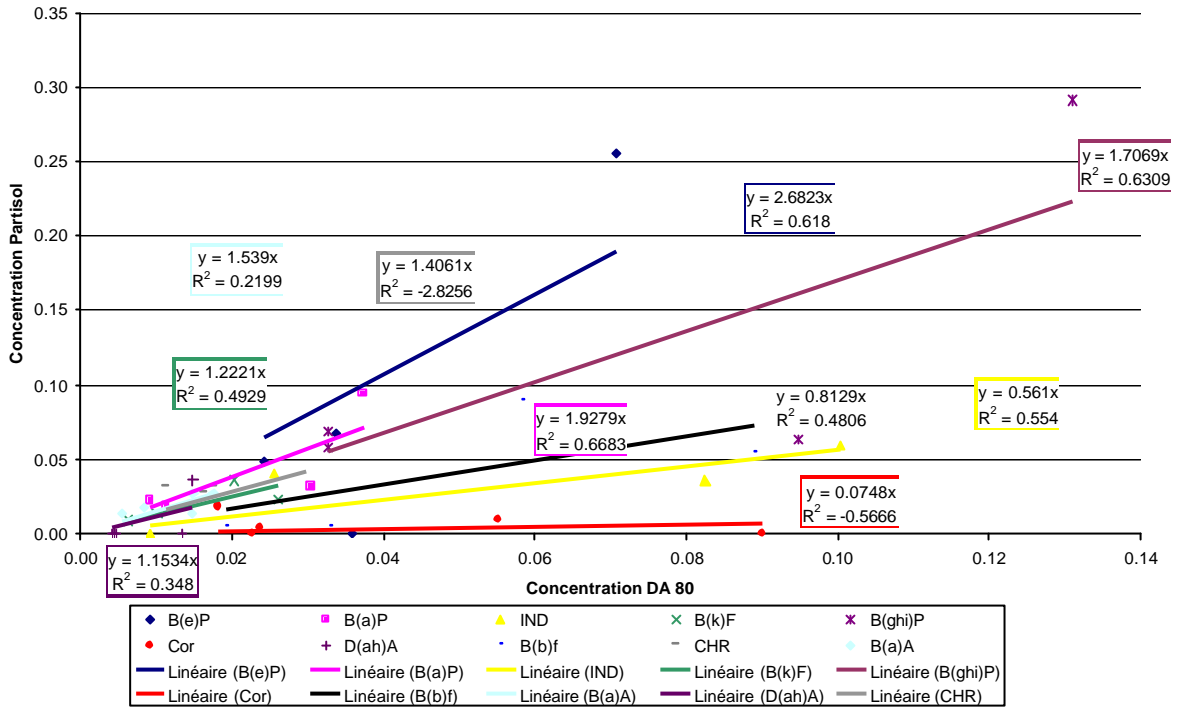
Pour la phase gazeuse, les concentrations déterminées avec le Partisol sont supérieures à celles obtenues avec le DA 80. La différence de débit peut expliquer la surestimation des concentrations du Partisol. En effet, avec un débit de prélèvement plus faible, la volatilisation est moindre, ce qui engendre des pertes de matières plus faibles au cours du prélèvement.

Les corrélations et pentes obtenus pour chaque HAP par appareil sont représentées sur le graphique 19 ainsi que dans le tableau 3 dans lequel: $C_{\text{Partisol}} = \text{pente} \times C_{\text{DA80}}$.

	B(a)A	CHR	B(e)P	B(b)F	B(k)F	B(a)P	D(a,h)A	B(g,h,i)P	In(1,2,3,c,d)P	COR
Pente	1.539	1.406	2.682	0.813	1.222	1.928	1.707	1.153	0.561	0.075
R ²	0.22	-2.83	0.618	0.481	0.493	0.668	0.631	0.348	0.554	-0.566

Tableau 3: Pente et coefficient de corrélation pour chaque HAP en fonction des 2 préleveurs

Seuls le B(a)P, le B(e)P et le D(a,h)A sont correctement corrélés. Globalement, les pentes sont supérieures à l'unité, ce qui tend à dire que le Partisol surestime les concentrations atmosphériques des HAP (en comparaison avec le DA 80).



Graphique 19: Corrélation de chaque HAP en fonction des 2 préleveurs

4.2.3 Essai sur site

La campagne de prélèvement a eu lieu à Marseille du 20 juillet au 29 juillet 2004 en collaboration avec l'association de surveillance de la qualité de l'air AIRMARAIX.

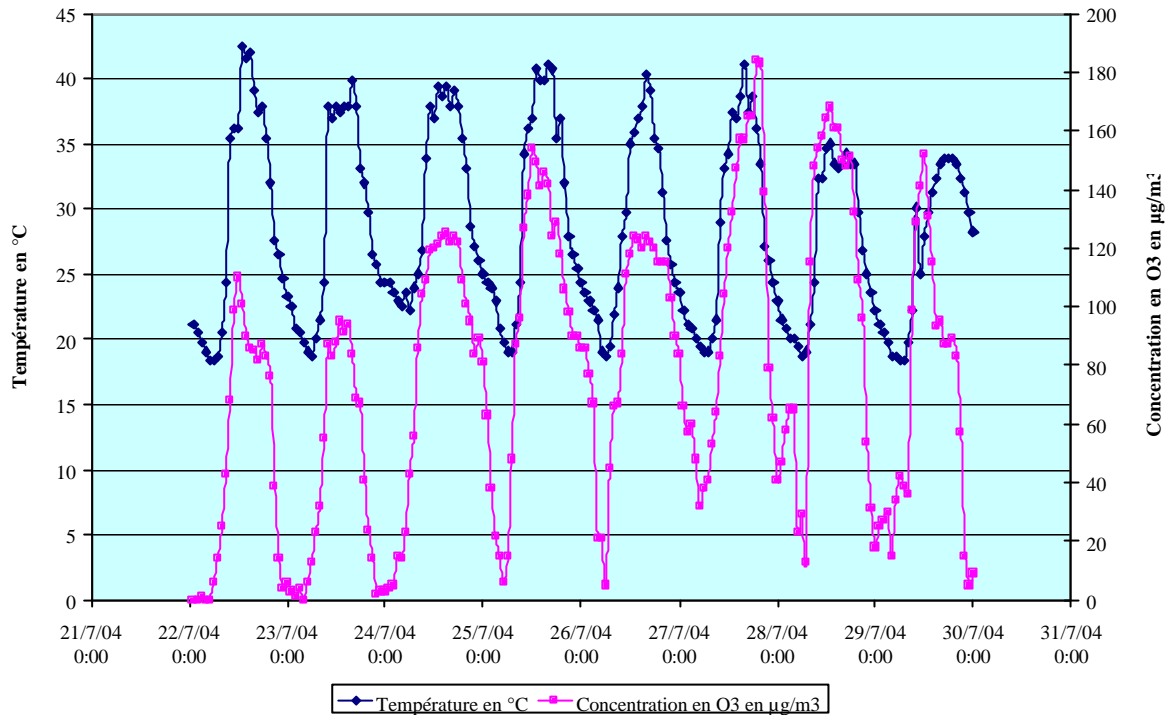
Le site retenu est un site périurbain situé en périphérie de Marseille à La Penne-sur-Huveaune, site sur lequel les concentrations en ozone sont potentiellement élevées.

Les données météorologiques sont fournies par METEO France. Les données des concentrations atmosphériques des polluants gazeux (O₃, NO, NO_x et NO₂) ainsi que les PM10 et PM2,5 par l'AASQA AIRMARAIX.

Les prélèvements ont débuté à 8h (heure locale) avec un changement de filtre et de mousse toutes les 12 heures pour le DA 80 et toutes les 24 heures pour le Partisol.

4.2.3.1 Variation horaire de la concentration en ozone

Le graphique 20 présente les variations horaires de la concentration en ozone sur le site de La Penne ainsi que la température. On observe bien le cycle journalier de l'ozone avec des pics de concentration aux heures les plus chaudes de la journée. Les concentrations ne sont pas très élevées sur ce site (80 µg/m³ en moyenne) en raison du fort mistral qui dispersait les polluants atmosphériques. On peut noter un dépassement du seuil d'information de pollution à l'ozone (fixé à 180 µg/m³) le 27/07/04.



Graphique 20: Variation horaire de la concentration eO_3 et de la température

4.2.3.2 Résultats et discussion

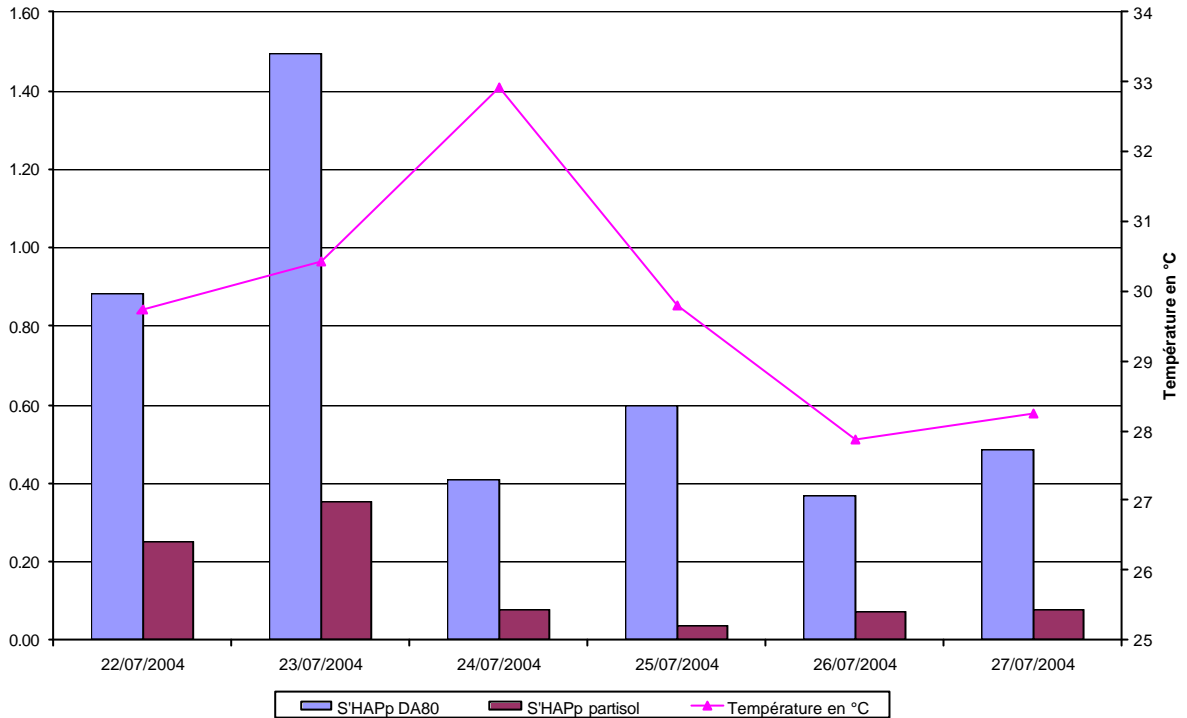
Les graphiques 21 et 22 représentent les concentrations comparées des HAP_p et de HAP_{p+g} déterminées sur chaque préleveur.

On peut tout de suite remarquer que les concentrations déterminées avec chaque préleveur sont très différentes que ce soit pour la phase particulaire ou pour la phase gazeuse. De plus, les variations de concentration ne sont pas corrélées. Contrairement aux résultats obtenus lors des essais effectués à l'INERIS, les concentrations mesurées avec le Partisol sont bien moindres que celles mesurées avec le DA 80.

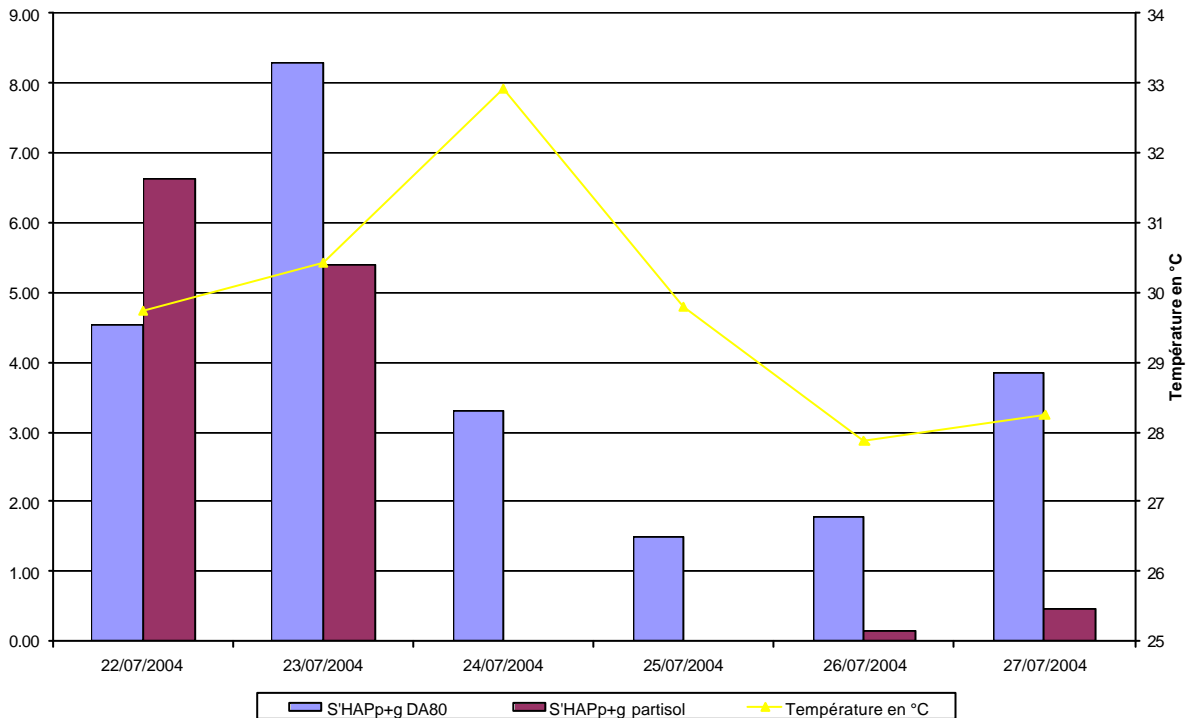
L'hypothèse de la volatilisation plus faible avec un préleveur bas volume équipé de la cartouche Chemcomb n'est pas mise en évidence avec ces résultats.

D'autre part, les concentrations déterminées les deux premiers jours sont bien plus importantes que celles du reste de la semaine.

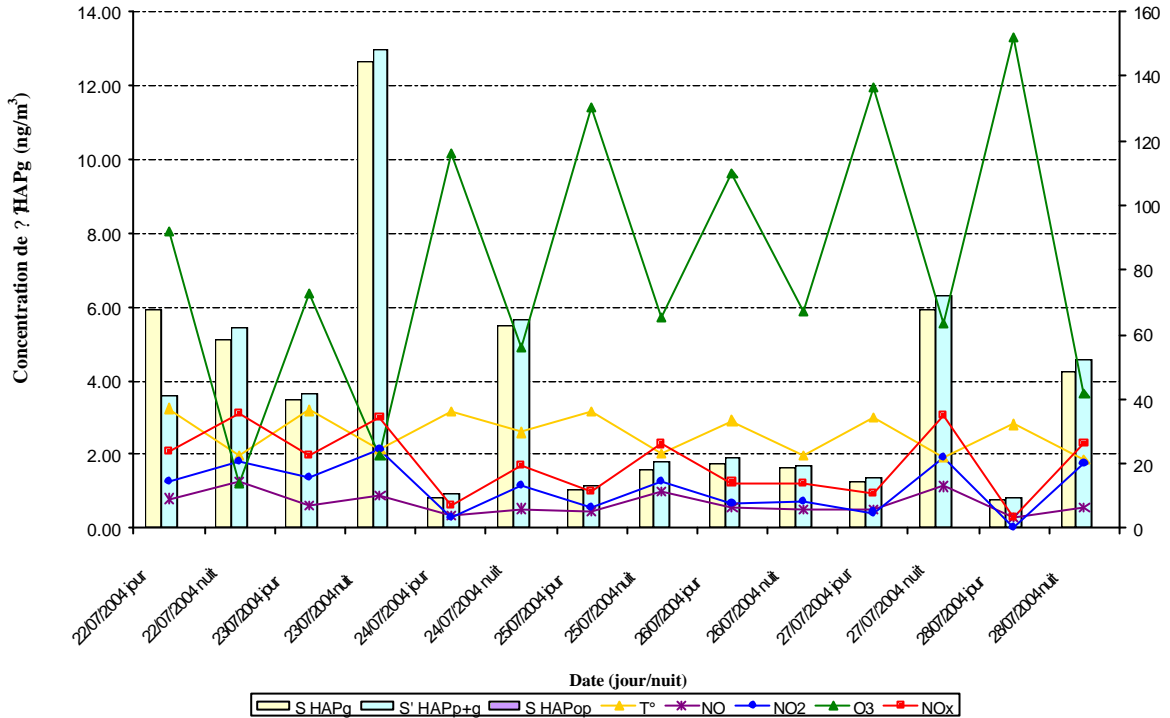
Les résultats obtenus avec le DA 80 ne semblent pas être en cause compte-tenu des corrélations observées entre les HAP et NO , NO_2 et NO_x (polluants issus des mêmes sources) (cf. graphique 23) et de notre expérience pour le prélèvement des HAP.



Graphique 21: Représentation de ΣHAP_p (ng/m^3) et de la température ($^{\circ}C$)



Graphique 22: Représentation de ΣHAP_{p+g} (ng/m^3) et de la température ($^{\circ}C$)



Graphique 23: Variation hebdomadaire de ?HAPp et ?HAPp+g et des polluants gazeux (NO, NO2, NOx et O3) ainsi que de la température

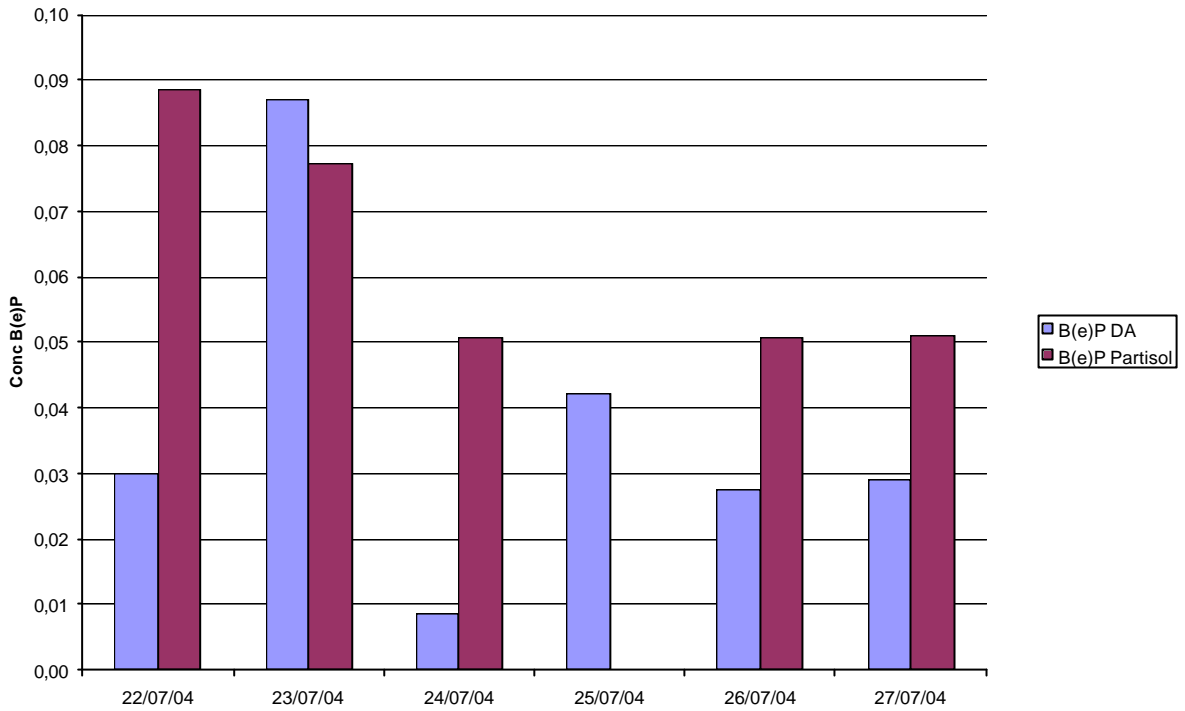
En regardant les deux HAP caractéristiques:

- ? le B(a)P: HAP très réactif
- ? le B(e)P: HAP le moins réactif,

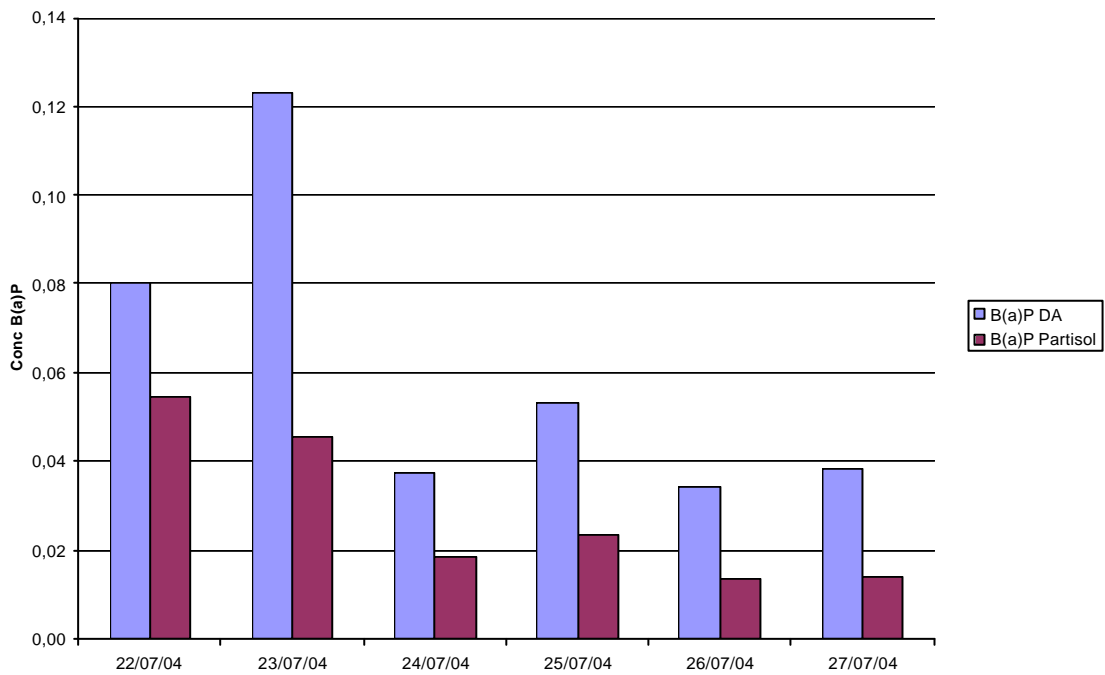
on constate que les différences de concentrations déterminées avec les deux appareils ne sont pas reliées à la réactivité des HAP avec l'ozone.

En effet, compte tenu de la très faible réactivité du B(e)P, on peut s'attendre à ne pas avoir de différences de concentrations entre chaque préleveur mais ce n'est pas le cas (cf. graphique 24).

Pour le B(a)P, les concentrations devraient être moindres avec le DA 80, mais c'est l'inverse qui est observé (Cf. graphique 25). La réactivité des HAP avec l'ozone n'explique donc pas les différences observées.



Graphique 24: Concentration en B(e)P en ng/m³ sur chaque préleveur



Graphique 25: Concentrations en B(a)P en ng/m³ sur chaque préleveur

Deux paramètres pourraient peut-être expliquer les différences constatées entre les deux préleveurs: la température et le débit de prélèvement.

? La température

La différence de température moyenne entre les expérimentations réalisées (INERIS et Marseille) est relativement importante: ? 5°C.

La cartouche ChemComb n'a pas été utilisée avec son appareil original (Partisol Spéciation) dans lequel la cartouche est protégée du rayonnement solaire. Dans notre cas, la cartouche est à l'extérieur et donc soumise au rayonnement direct du soleil. Lors des essais réalisés à l'INERIS, la cartouche n'était exposée que pendant un court laps de temps (quelques heures) au soleil alors qu'à Marseille, elle était exposée toute la journée.

Si on examine les concentrations atmosphériques des HAP déterminées à Marseille, on constate qu'elles sont très importantes les deux premiers jours: un dénudeur différent a été utilisé pour ces deux prélèvements. A partir du troisième jour, les concentrations sont très faibles voire nulles. Il se peut donc que les cartouches aient été détériorées par le soleil dès les deux premiers jours. En effet, les joints assurant l'étanchéité se sont peut-être abîmés ce qui pourrait impliquer des fuites. La notice d'utilisation de l'appareil ne fournit pas de conditions limites d'utilisation et n'indique pas si les cartouches ont été testées dans des conditions extrêmes de température, pression et humidité.

La détérioration des joints de la cartouche par de fortes températures et le rayonnement solaire pourraient expliquer la différence de concentrations constatées entre les deux préleveurs.

? Le débit

D'un point de vue analytique, le débit de prélèvement est très important. En effet, malgré une période de prélèvement relativement longue, le faible débit du Partisol peut nous amener à être en dessous de la limite de détection lors de l'analyse, surtout si les composés présents sont en faibles quantités ou à l'état de trace.

A partir des quantités prélevées par le DA 80 (filtre et mousse), on peut calculer les quantités que l'on aurait pu obtenir avec le Partisol en ramenant ces quantités à un volume de prélèvement de 24 m³. On peut, ainsi, déterminer théoriquement, si on se situe au-delà ou en deçà de la limite de détection analytique. Les calculs ont été faits pour les essais réalisés à l'INERIS et pour les prélèvements de Marseille en prenant comme référence les jours où les concentrations atmosphériques étaient les plus faibles (Cf. tableau 4). Les données sont pondérées par rapport aux limites de détection déterminées lors de l'analyse des échantillons.

On constate que pour certains HAP (CHR, B(e)P, D(a,h)A, B(g,h,i)P et COR), on peut se trouver facilement en dessous de la limite de détection. Toutefois, le faible débit de prélèvement ne peut, à lui seul, expliquer les différences de concentration obtenues à Marseille, sachant que les mêmes problèmes se sont passés lors des essais à l'INERIS où les différences observées sont bien plus faibles.

Seul un effet simultané de la température et du débit de prélèvement pourrait expliquer les différences constatées entre les deux types de préleveur.

	INERIS		MARSEILLE	
	15/07/04	18/07/04	24/07/04	25/07/04
acénaphthène	-0,300	-0,300	6,362	0,868
Fluorène	38,569	11,037	24,670	5,630
Phénanthrène	187,972	191,268	57,200	32,457
Anthracène	2,424	2,358	0,356	0,538
Fluoranthène	58,056	51,704	12,502	13,586
Pyrène	113,284	68,078	8,466	7,414
B(a)A	0,215	0,270	0,660	0,751
Chrysène	-0,075	0,122	1,056	1,492
B(e)P	-0,029	0,076	-0,115	0,599
B(b)F	0,342	0,586	1,372	2,101
B(k)F	0,333	0,622	0,420	0,652
B(a)P	0,050	0,128	0,706	1,032
D(a,h)A	0,018	0,055	-0,045	0,049
B(g,h,i)P	-0,094	-0,109	1,530	2,008
In(1,2,3,c,d)P	0,632	0,613	0,949	1,643
Coronène	0,273	-0,097	0,551	0,671

Tableau 4: Différences pondérées entre les quantités théoriquement collectées par le Partisol et les limites de détection (en %)

4.3 CONCLUSION

Les résultats des tests du dénudeur ozone en laboratoire nous ont amenés à conclure à une efficacité presque totale du dénudeur commercial.

Les résultats des prélèvements en parallèle des deux préleveurs en configuration «classique» et de la campagne de prélèvement réalisée à Marseille montrent des différences importantes entre les concentrations déterminées par les deux appareils de prélèvement. Ces différences sont à l'opposé de ce qui était attendu. La concentration mesurée à l'aide du Partisol équipé de la cartouche ChemComb devait logiquement être supérieure à celle mesurée avec le Digitel.

Ceci est peut-être lié à une détérioration de la cartouche par les fortes températures (perte d'étanchéité?) et / ou au fait que les quantités de HAP mesurées sont proches de la limite de quantification pour le Partisol. Les essais devront donc être repris.

5. ETUDE DE LA FAISABILITE ET DE LA PERTINENCE DE LA MESURE DES HAP DANS LES DEPOTS

5.1 LA DIRECTIVE EUROPEENNE

La 4^{ème} Directive fille en cours d'adoption prévoit dans son article 4, l'obligation de mesurer les dépôts de HAP. Ceci n'a pas encore fait l'objet d'étude dans le cadre du LCSQA.

La méthode de référence préconisée par la directive pour l'échantillonnage des retombées de HAP sera basée sur l'exposition de jauges de dépôt cylindriques de dimensions normalisées. A défaut de méthode normalisée par le CEN, les Etats membres sont autorisés à utiliser les méthodes normalisées nationales ; en France la méthode utilisée sera la norme NF X 43-014 relative à la détermination des retombées atmosphériques totales.

Le but de cette étude, pour partie bibliographique, est de faire le point sur ce qui est fait par ailleurs sur la mesure des HAP dans les dépôts. Il s'avère que les laboratoires français qui se sont intéressés à ce sujet sont des laboratoires qui travaillent essentiellement sur les dépôts de HAP dans les sédiments ou dans les eaux. Ces laboratoires s'intéressent au plus près au transfert des HAP atmosphériques vers les eaux de ruissellement et les eaux de surface.

5.2 DEPOTS SECS – DEPOTS HUMIDES

La littérature nous apporte peu d'éléments quant à la mesure séparée des HAP dans les dépôts secs et humides. La majorité des études réalisées jusqu'à maintenant concerne l'étude des dépôts totaux (secs et humides).

Ces études montrent presque toutes l'influence de la saisonnalité. En effet, on peut distinguer deux périodes distinctes dans l'année au cours desquelles les concentrations en HAP mesurées peuvent varier (D.Golomb et al, 1997 ; D.Golomb et al, 2001 ; B.Garban et al, 2002 ; D.Ollivon et al, 2002 ; A.Montelay-Massei et al, 2003 ; B-K. Lee et al, 2004 ; E.Bodnar et al, 2004): une période froide et une période chaude. L'augmentation des concentrations en HAP durant la période froide est imputable à la consommation de combustibles due au chauffage.

A.Montelay-Massei et al. (2003) ont montré que la composition des dépôts totaux (secs et humides) fait apparaître une majorité de HAP volatils tels le phénanthrène et le fluoranthène par rapport aux composés plus lourds comme le benzo(k)fluoranthène et le benzo(a)pyrène ; un facteur 10 a été déterminé entre ces composés. Ce phénomène a aussi été montré par B-K.Lee et al. (2004) lors d'une campagne de prélèvement en Corée du Sud. Les conditions climatiques étaient alors complètement différentes de celles rencontrées par A.Montelay-Massei et al. en Europe. Pour B-K.Lee et al. la somme des HAP de haut poids moléculaire et de faible constante de Henry est moins importante que la somme des HAP de faible poids moléculaire et de grande constante de Henry. A. Montelay-Massei et al. expliquent ce phénomène par l'émission importante de ces composés volatils dans l'air ambiant, par leur solubilité dans l'eau et enfin par leur faible réactivité dans l'atmosphère. Ils ont enfin mis en valeur une relation entre les paramètres météorologiques et la concentration en HAP :

- quand les précipitations augmentent, la part de composés légers augmente
- quand la température baisse, la concentration en HAP légers et lourds augmente

L'augmentation de la concentration en HAP durant les périodes froide peut s'expliquer par l'influence de la température sur la répartition gaz/particules dans l'atmosphère : la température joue un rôle sur la valeur de la pression de vapeur des composés qui détermine la répartition gaz/particules.

B-K.Lee et al. (2004) ont réalisé 2 campagnes de prélèvement de dépôts (secs et humides) sur 2 saisons distinctes d'une année (été et hiver) en Corée du Sud. Le site sur lequel les prélèvements ont eu lieu est un site rural où il n'y a pas de source de HAP. Ce site est entouré de complexes industriels émetteurs potentiels de HAP à une distance de 6 à 12 km.

Les prélèvements de dépôts secs ont été réalisés sur une surface liquide (mélange eau/méthanol). Afin de compenser l'évaporation de l'eau durant la période de prélèvement, un système de pompe maintenant le volume d'eau constant dans le préleveur a été développé. Aux termes de l'étude, il s'est avéré que durant l'hiver, la somme des HAP prélevés dans les dépôts secs était 1,6 fois plus élevée que dans les dépôts humides. Cependant, la somme totale des HAP déposés sous forme humide pendant l'été était 1,4 fois plus élevée que sous la forme de dépôts secs. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec le climat de la Corée : un hiver avec des températures basses et une faible humidité (47%) et un été avec des températures élevées, une humidité importante (75%) et des précipitations importantes.

Les conditions climatiques relevées lors du prélèvement des dépôts de HAP sont donc très importantes. En fonction du site (urbain, industriel ou rural), on trouvera des HAP préférentiellement dans les dépôts secs ou humides.

5.3 PRELEVEMENT ET ANALYSE DE HAP DANS DES DEPOTS TOTAUX

Dans le but de tester la faisabilité des prélèvements et analyses des HAP dans les dépôts, nous avons réalisé en collaboration avec ORAMIP, une mini-campagne de prélèvement.

5.3.1 Site de prélèvement

Le dispositif MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques) est utilisé à travers cette campagne par l'utilisation d'un de ses sites, situé à Peyrusse Veille, non loin de Toulouse (Cf. figure 8). Deux collecteurs de retombées totales ont été installés sur le site par ORAMIP. Il a été réalisé deux prélèvements simultanés sur une période de deux semaines non consécutives:

- ? période 1: du 26 octobre 2004 au 2 novembre 2004
- ? période 2: du 9 au 16 novembre 2004

Nous avons donc collecté au total 4 échantillons.

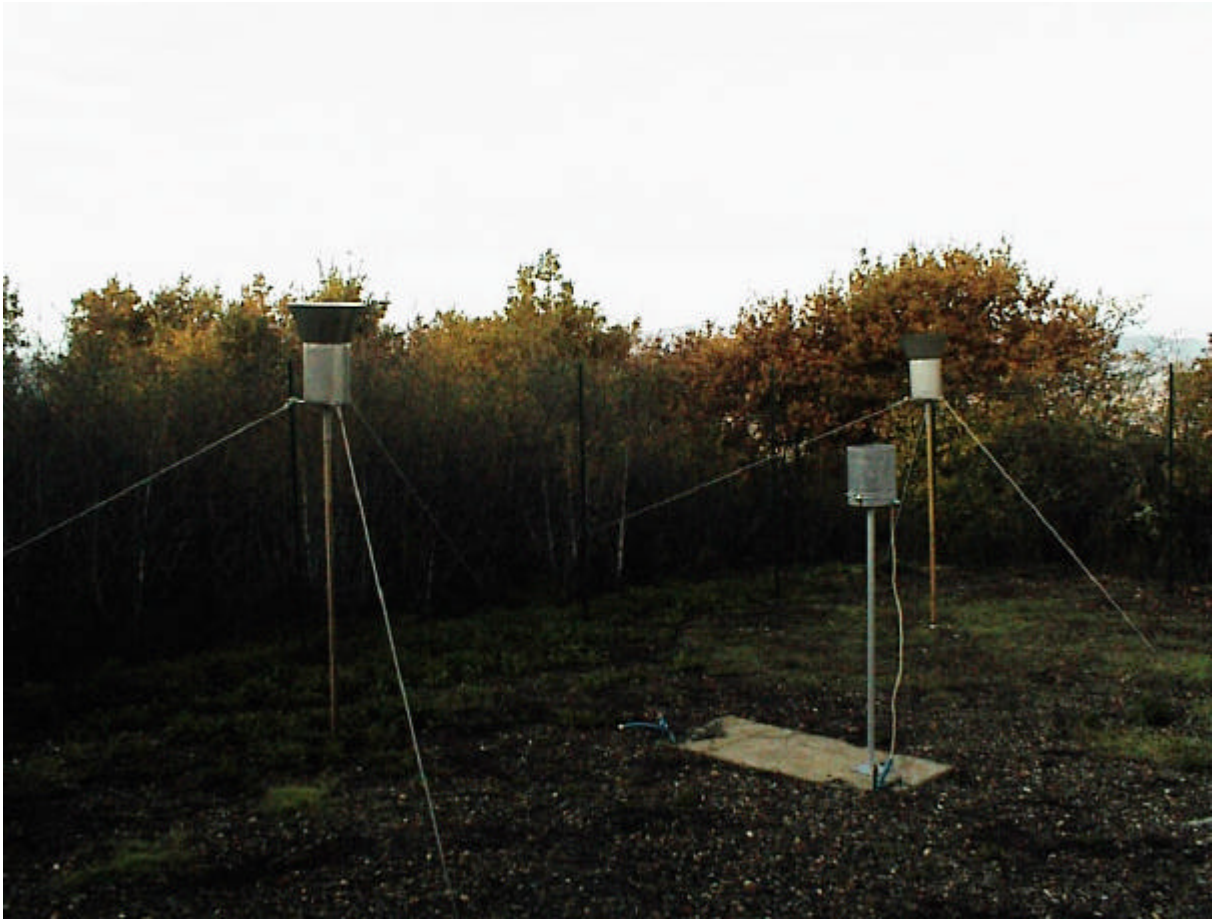


Figure 8: *Site de Peyrusse Vieille*

5.3.2 Méthode analytique

Les échantillons ont été envoyés au laboratoire d'analyses de l'INERIS en 48 heures maximum. La température des échantillons a été maintenue à une température de l'ordre de 4°C.

Les volumes des échantillons sont indiqués dans le tableau 5.

Période 1		Période 2	
Volume en ml	Volume en ml	Volume en ml	Volume en ml
Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 1	Echantillon 2
1001	985.2	650.7	652.7

Tableau 5: Volume des échantillons d'eau prélevés sur le site de Peyrusse Vieille

Les analyses des HAP ont été réalisées dès l'arrivée à l'INERIS.

Les HAP dans les échantillons d'eau ont été extraits avec de l'hexane dans une ampoule à décanter selon les normes ISO 17993 et NF T 90-115.

La concentration de l'extrait a été effectuée sous flux d'azote, avec reprise par un volume connu d'acétonitrile.

Les échantillons ont été analysés par HPLC en phase inverse avec une détection fluorimétrique avec neuf changements de longueur d'onde, de façon à optimiser la résolution et la quantification des pics.

La limite de quantification préconisée dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 0.03 à 1 ng/L.

16 HAP ont été analysés : *naphtalène (NAP)*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, *benzo(a)anthracène (B(a)A)*, *chrysène (CHR)*, *benzo(b)fluoranthène (B(b)F)*, *benzo(k)fluoranthène (B(k)F)*, *benzo(a)pyrène (B(a)P)*, *dibenzo(a,h)anthracène (DB(ah)A)*, *benzo(g,h,i)perylène (B(ghi)P)* et *indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP)*.

5.3.3 Résultats

Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Les échantillons sont remarquablement homogènes entre eux pour une même période ce qui suggère une bonne répétabilité (Cf. Graphique 26).

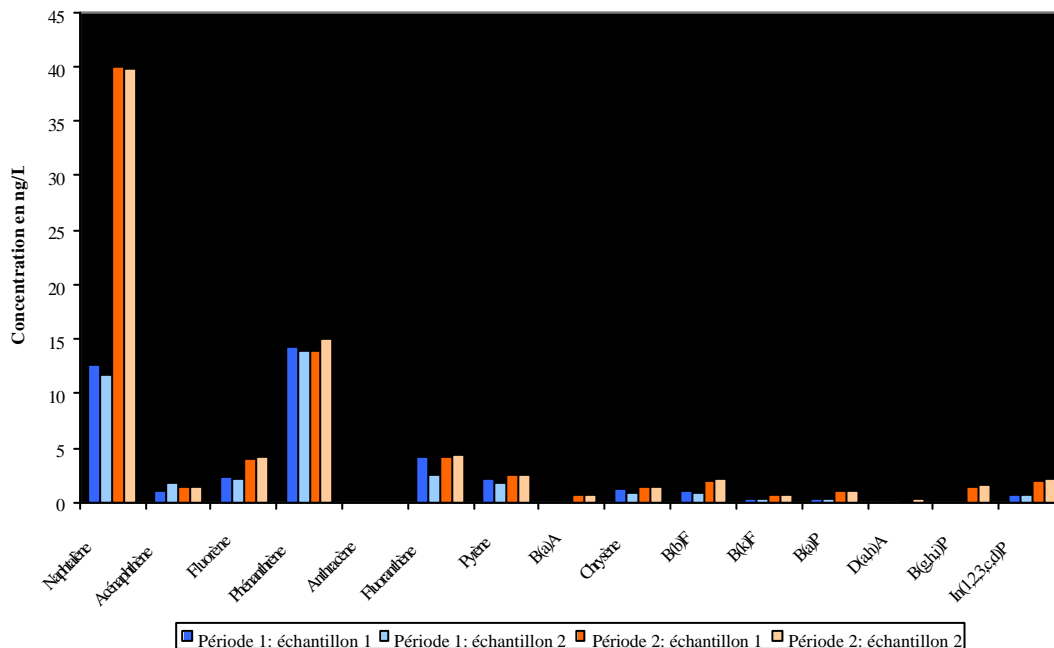
La comparaison des moyennes des deux périodes nous donne un facteur allant de 1.02 à 3.28 entre les données; les concentrations de la seconde période étant les plus élevées.

Durant la première période d'échantillonnage, 3 HAP se détachent nettement et représentent 76% de la concentration totale (cf. graphique 27): le naphtalène (31%), le phénanthrène (36%) et le fluoranthène (9%). Puis viennent le fluorène (6%) et le pyrène (5%).

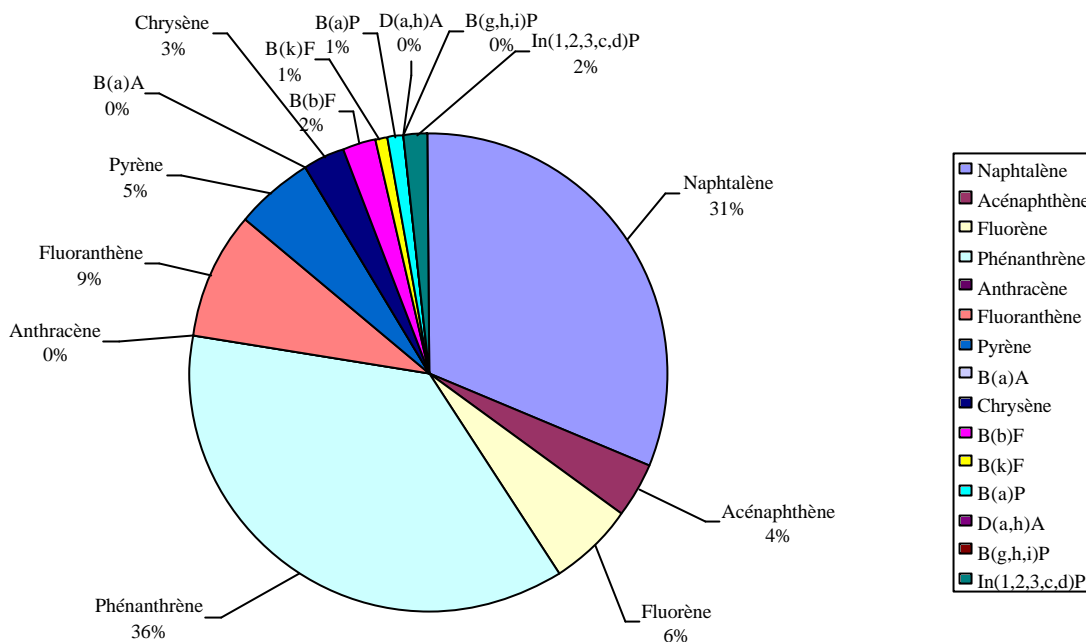
Pendant la seconde période (Cf. graphique 38), le naphtalène représente 52% des HAP totaux, le phénanthrène 19% et le fluoranthène 6%. Ce qui fait un total de 77%.

	Période 1			Période 2		
	Echantillon 1	Echantillon 2	Moyenne	Echantillon 1	Echantillon 2	Moyenne
Naphtalène	12.6	11.7	12.15	40	39.8	39.9
Acénaphthène	1	1.8	1.4	1.5	1.4	1.45
Fluorène	2.3	2.2	2.25	4	4.2	4.1
Phénanthrène	14.3	14	14.15	13.9	15.1	14.5
Anthracène	ND	ND		ND	ND	
Fluoranthène	4.1	2.6	3.35	4.1	4.4	4.25
Pyrène	2.2	1.8	2	2.6	2.5	2.55
B(a)A	ND	ND		0.6	0.6	0.6
Chrysène	1.3	0.8	1.05	1.4	1.4	1.4
B(b)F	1	0.9	0.95	2	2.1	2.05
B(k)F	0.3	0.3	0.3	0.6	0.7	0.65
B(a)P	0.4	0.4	0.4	1.1	1.1	1.1
DB(a,h)A	ND	ND		0.2	0.3	0.25
B(g,h,i)P	<0.4	<0.4		1.5	1.6	1.55
IP	0.6	0.7	0.65	1.9	2.1	2

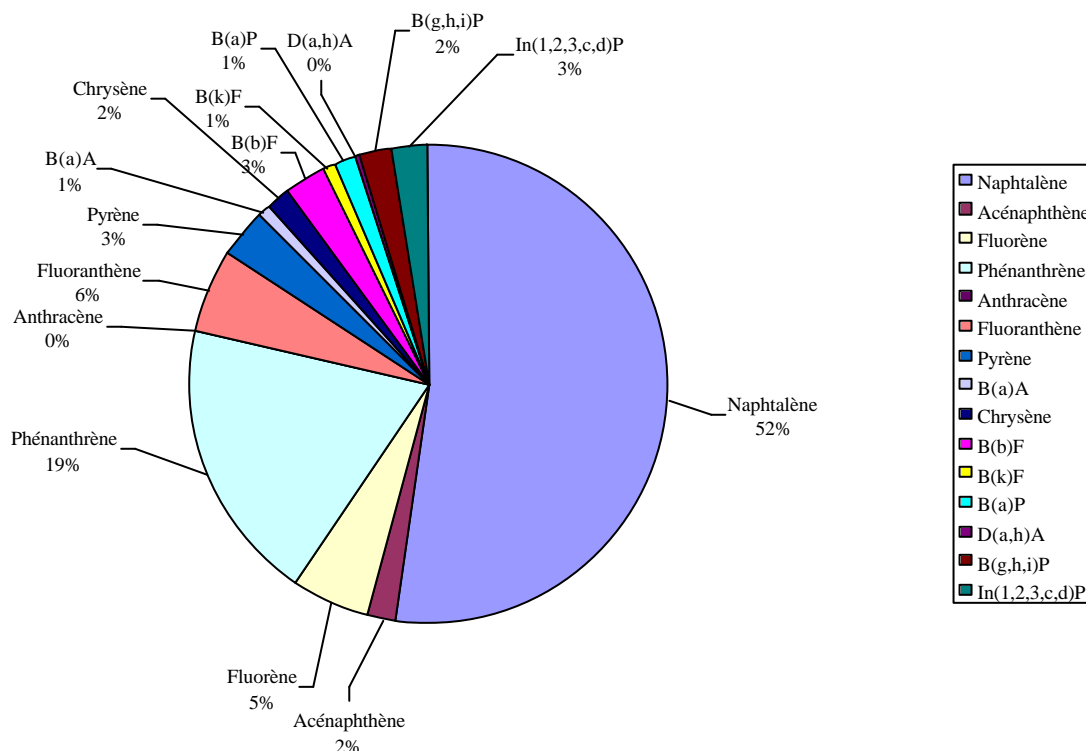
Tableau 6: Résultats en ng/L des dosages des HAP dans les prélèvements d'eau



Graphique 26: HAP dosés dans les échantillons d'eau en ng/L



Graphique 27 : Représentation de la part de chaque HAP dans l'échantillon moyen de la période 1



Graphique 28: Représentation de la part de chaque HAP dans l'échantillon moyen de la période 2

On peut noter que la part la plus importante des HAP est représentée par des composés légers (nombre de cycles inférieur à 4).

Ces résultats montrent la faisabilité des prélèvements et mesure des HAP dans les dépôts. Il serait bon maintenant de regarder quelle est la concentration en HAP dans les 2 types de dépôts: sec et humide. Nous pourrions ainsi savoir s'il est utile de faire un prélèvement différencié des dépôts ou si un prélèvement global suffirait et serait représentatif. En effet, la directive dit que s'il existe un écart inférieur à 10% entre les concentrations mesurées dans les dépôts totaux et celles mesurées dans les dépôts humides, on peut se contenter de réaliser un prélèvement total. On peut penser que selon la période de l'année et de la pluviométrie, les résultats peuvent être totalement différents.

6. REFERENCES

- D.Golomb, D.Ryan, J.Underhill, T.Wades and S.Zemba (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* Vol. 31, N°9, pp 1361-1368
- D.Ollivon, H.Blanchond, A.Motelay-Massei, B.Garban (2002). Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment* Vol. 36, pp 2891-2900
- A.Motelay-Massei, D.Ollivon, B.Garban, M.Chevreuil (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site : assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmospheric Environment* Vol. 37, pp 3135-3146
- B.Garban, H.Blanchoud, A.Motelay-Massei, M.Chevreuil, D.Ollivon (2002). Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France : trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment* Vol. 36, pp 5395-5403
- D.Golomb, E.Barry, G.Fisher, P.Varanusupakul, M.Koleda, T.Rooney (2001). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal water. *Atmospheric Environment* Vol. 35, pp 6245-6258
- E.Leoz (2004). Rapport Recommendations aux ASQAA pour la surveillance des HAP
- Byeong-Kyu Lee, Chae-Bog Lee (2004). Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay. *Atmospheric Environment* Vol. 38, pp 863-871
- E.Bodnar, J.Hlavay (2004). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the lake Balaton, Hungary. *Microchemical journal*
- Eatough, D.J., Wadsworth, A., Eatough D.A., Crawford J.W., Hansen L.D., Lewis E.A.A multiple system, multi channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 27 A, 1213-1219, 1993.
- Kavouras I.G., Lawrence J., Koutrakis P., Stephanou E.G., Oyola P. Measurements of particulate aliphatic and PAHs in Santiago de Chile : source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-7986, 1999.
- Koutrakis P., Sioutas C., Fergusin S.T., Wolfson J.M., Mullik J.D., Burton R.M. Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles. *Environmental Science and Technology* 26, 1551-1555, 1994.
- Lane D.A., Gundel L. Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 67-74, 1996.
- Peters A.J., Lane D.A., Gundel L.A., Northcott G.L., Jones K.C.A. Comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere. *Environmental Science and Technology* 34, 5001-5006, 2000.
- Termine-Roussel B., Monod A., Massiani C., Wortham H. Evaluation of an annular denuder for atmospheric PAH partition studies-1 : evaluation of mass and number particle losses. *Atmospheric Environment* 38, 1925-1932, 2004.

Tsapakis M., Stephanou E.G. Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds : use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume sampling. *Atmospheric Environment*, 2003.

UMEG. Ozone cross-sensitivity by the immersion measurements of suspended-particles accumulated benzo(a)pyrene. Report No.33-02-2002.

H. Kaupp and G. Umlauf. Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: Comparison of sampling methods. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, Volume 26, Issue 13, September 1992, Pages 2259-2267

Barbara J. Turpin , James J. Huntzicker and Susanne V. Hering. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin. *Atmospheric Environment*, Volume 28, Issue 19, November 1994, Pages 3061-3071

L. A. Gundel A. Lane. Direct determination of semi-volatile organic compounds with sorbent-coated diffusion denuders. *Journal of Aerosol Science*, Volume 29, Supplement 1, September 1998, Pages 341-342

ANNEXE 1

**Résultats obtenus pour tous les HAP
(filtre + mousse)
dans la campagne « Chaudière à bois »**