



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°7 - Surveillance des HAP

(Rapport 3/4)

Recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) préconisés par la IVème directive fille

Novembre 2004

Convention : 04000087

Eva LEOZ-GARZIANDIA





Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

NOVEMBRE 2004

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME	4
2. INTRODUCTION	6
3. PRECONISATIONS DE LA QUATRIEME DIRECTIVE FILLE	7
3.1 Article 1	7
3.2 Article 2	7
3.3 Article 3	7
3.4 Article 4	8
3.5 Article 5	10
3.6 Articles 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12	11
3.7 Points les plus importants à retenir	11
4. RECOMMANDATIONS POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU B(A)P ET DES AUTRES HAP DANS L'AIR AMBIANT	13
4.1 Normes disponibles.....	13
4.2 HAP à mesurer	14
4.3 Choix des sites de prélèvement.....	14
4.4 Détermination des seuils d'évaluation	15
4.5 Prélèvement.....	15
4.6 Analyse des HAP	20
4.7 Rendu des résultats	22
4.8 Estimation des incertitudes	22
5. PRELEVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES ...	26
6. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DEPOTS	27
6.1 Normes disponibles.....	27
6.2 HAP à mesurer	28
6.3 Choix des sites de prélèvement.....	28
6.4 Prélèvement.....	28
6.5 Analyse des HAP	29
6.6 Rendu des résultats	30
6.7 Estimation des incertitudes	30

7. METHODES DE MODELISATION POUR LES HAP	32
7.1 Méthodes de modélisation	32
7.2 Techniques d'estimation objective	34
7.3 Estimation des incertitudes	34

1. RESUME

Ce rapport de recommandations s'articule de la façon suivante :

- **Un chapitre concernant les préconisations de la IV^{ème} directive fille sur la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) :**

Les points les plus importants à retenir dans la directive sont mis en avant, puisque qu'ils imposeront des restrictions et des impératifs lors du choix méthodologique et du choix de la stratégie de surveillance à mettre en place en France.

- **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse du benzo(a)pyrène (B(a)P) et des autres HAP dans l'air ambiant :**

Dans ce chapitre nous avons essayé de soulever toutes les questions relatives à la mise en place d'une surveillance des HAP autour des agglomérations ou des zones n définies dans la directive.

Compte tenu des résultats obtenus lors du programme pilote nous préconisons par exemple l'utilisations des appareils de prélèvement haut débit, et donnons toute une série de recommandations sur l'utilisation de ce type d'appareils. Des recommandations sont également données aux laboratoires qui travailleront avec les associations de surveillance quant aux limites de quantification à atteindre et à la réalisation des blancs.

Une liste des sources contribuant à l'estimation de l'incertitude globale (prélèvement et analyse) est également proposée.

- **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse autour des sources ponctuelles :**

Le traitement de cette problématique par la directive ne nous paraissant pas très clair, nous restons prudents et préférons attendre les résultats des travaux qui seront réalisés en 2005 dans le cadre du LCSQA.

- **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts :**

Même si la prise en compte de la mesure des dépôts par la directive a été très tardive, en 2004 nous avons pu effectuer quelques travaux sur la faisabilité et la pertinence de la mesure des HAP dans les dépôts. De ce fait nous avons essayé de donner quelques recommandations pour le prélèvement et l'analyse que nous pourrions affiner par la suite, puisque les travaux sur cette thématique continueront en 2005.

- **Un chapitre concernant la modélisation :**

Les textes réglementaires européens introduisent de plus en plus, la prise en compte de la modélisation et de l'analyse objective de manière conditionnelle, afin de produire un niveau d'information sur la qualité de l'air, complémentaire aux mesures.

Dans ce chapitre nous avons essayé de faire le point sur les modèles prenant en compte les HAP et utilisables de façon à répondre aux préconisations de la IV^{ème} directive fille.

Nous espérons que ce rapport apportera un maximum de réponses aux AASQA qui débiteront dans la mesure des HAP dans l'air ambiant, et pourra être complété par les réflexions qui seront menées au sein du futur groupe de travail sur les HAP.

2. INTRODUCTION

La quatrième directive fille concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux a été promulguée le 15 décembre 2004. La surveillance des HAP et des métaux dans l'air ambiant devient de ce fait obligatoire et les pays membres ont jusqu'au 15 février 2007 au plus tard pour mettre en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive.

Depuis deux ans, neuf Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) participent avec sept laboratoires associés au programme national de surveillance des HAP dans l'air ambiant. Un des buts de ce programme était de tester avec quelques associations, la mise en place de la surveillance des HAP en France.

Ce programme pilote nous a permis d'une part, de connaître les niveaux des concentrations des HAP dans différentes sites en France et d'autre part, de mettre en évidence les principaux problèmes liés au prélèvement et à l'analyse de ces composés.

En parallèle, l'INERIS participe à l'élaboration d'une norme pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P au sein du groupe CEN TC 264 WG 21.

Les enseignements tirés de ces deux années de travail étroit entre les AASQA, les laboratoires et le LCSQA, ainsi que notre participation au groupe CEN 21, nous permet aujourd'hui de rédiger les recommandations les plus importantes pour toutes les AASQA qui démarreront la surveillance des HAP.

Afin de rendre la lecture de ce rapport plus simple, on commencera par un résumé des points les plus importants décrits dans la directive fille concernant les HAP, et en fonction des préconisations de cette directive on balayera toutes les étapes de la surveillance, depuis la mise en place de l'appareil de prélèvement jusqu'au rendu du résultat.

3. PRECONISATIONS DE LA QUATRIEME DIRECTIVE FILLE

Un résumé des préconisations de la quatrième directive fille est présenté ci dessous, et ne reprend que les points les plus importants vis à vis de la mise en place d'une stratégie de surveillance pour le B(a)P et les autres HAP.

3.1 ARTICLE 1

Objet

Etablir une valeur cible pour la concentration du B(a)P dans l'air ambiant, conçue pour éviter, prévenir ou réduire les effets nocifs des HAP pour la santé des personnes et sur l'environnement.

3.2 ARTICLE 2

Définitions

- a) « Valeur cible » : concentration dans l'air ambiant fixée dans le but d'éviter de prévenir ou de réduire les effets nuisibles pour la santé des personnes et l'environnement qu'il convient, si possible, de respecter dans un délai donné.
- b) « Dépôt total ou global » : masse totale de polluants qui est transférée de l'atmosphère aux surfaces (c'est-à-dire, sol, végétation, eau, bâtiments, etc.) sur une zone donnée dans une période donnée
- c) « Seuil d'évaluation supérieur » : niveau mentionné à l'annexe II en-dessous duquel, conformément à l'article 6, paragraphe 3, de la directive 96/92/CE, une combinaison de mesures et de techniques de modélisation peut être employée pour évaluer la qualité de l'air ambiant (voir paragraphe 3.4. ci après)
- d) « Seuil d'évaluation inférieur » : niveau mentionné à l'annexe II en-dessous duquel, conformément à l'article 6, paragraphe 4, de la directive 96/62/CE, seules les techniques de modélisation ou d'estimation objective doivent être employées pour évaluer la qualité de l'air ambiant

3.3 ARTICLE 3

Valeurs cibles

Les états membres veillent, sans entraîner des coûts disproportionnés, à ce que les concentrations de B(a)P ne dépassent pas la valeur cible fixée en annexe I, à compter du 31 décembre 2012.

Les états membres établissent la listes des zones ou des agglomérations où le niveau de B(a)P est :

- inférieur à la valeur cible, et ils veilleront à maintenir ces niveaux
- supérieur à la valeur cible, et déterminent les secteurs et les sources qui contribuent au dépassement

Valeur cible pour le B(a)P ⁽¹⁾	1 ng/m ³
---	---------------------

(1) Pour le contenu total dans la fraction PM10 calculé en moyenne sur une année civile

Tableau 1. Valeur cible pour le B(a)P dans l'air ambiant

3.4 ARTICLE 4

Evaluation des concentrations dans l'air ambiant et des taux des dépôts

La qualité de l'air ambiant par rapport au B(a)P est évaluée dans l'ensemble du territoire des Etats membres.

La mesure du B(a)P est obligatoire dans les zones suivantes :

- a) zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux sont compris entre le seuil d'évaluation supérieur et le seuil d'évaluation inférieur (une combinaison des mesures et des techniques de modélisation pourra également être employée)
- b) autres zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux dépassent le seuil d'évaluation supérieur.

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur, des techniques de modélisation ou d'estimation objective pourront être utilisées pour évaluer les niveaux.

Seuils d'évaluation	B(a)P
Seuil d'évaluation supérieur en % de la valeur cible	60 % (0.6 ng/m ³)
Seuil d'évaluation inférieur en % de la valeur cible	40 % (0.4 ng/m ³)

Tableau 2. Seuils supérieur et inférieur pour le B(a)P

La classification des zones et des agglomérations est revue tous les cinq ans ou plus tôt si besoin.

Dans l'annexe III sont présentés les critères à prendre en considération pour déterminer l'emplacement des points de prélèvement (ce sont plus au moins les même critères que dans la directive 2000/69/CE pour le benzène et le CO dans l'air ambiant).

Le B(a)P est choisi comme composé représentant du risque cancérigène de tous les HAP dans l'air ambiant. Pour évaluer la contribution du B(a)P, les états membres devront mesurer sur un nombre limité de sites, au minimum, les HAP suivants : B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, IP et DB(ah)A. Les sites de surveillance de ces hydrocarbures aromatiques polycycliques sont implantés au même endroit que les sites de prélèvement pour le B(a)P et sont choisis de telle sorte que les variations géographiques et les tendances à long terme puissent être identifiées.

Indépendamment des mesures fixes, un point de prélèvement devra être installé tous les 100 000 Km² pour des mesures indicatives et pour le dépôt total pour le B(a)P et les HAP complémentaires cités ci-dessus. Chaque état membre devra instrumenter au moins un site de mesures indicatives. Les sites du programme EMEP pourraient ainsi être utilisés.

L'utilisation des bio-indicateurs peut être envisagée là où les modèles régionaux de l'incidence sur les écosystèmes seront évalués.

Le tableau avec le nombre minimal de points de prélèvement pour les mesures fixes, qui doivent être installés dans chaque zone ou agglomération dans lesquelles les mesures sont nécessaires est présenté en annexe III (il est similaire à celui présenté dans l'annexe V de la directive 2000/69/CE pour le benzène et le CO dans l'air ambiant).

Population de l'agglomération ou de la zone (en milliers d'habitants)	Lorsque les concentrations dépassent le seuil d'évaluation supérieur	Lorsque les concentrations se situent entre les seuils d'évaluation inférieur et supérieur
0 – 749	1	1
750 – 1999	2	1
2000 – 3749	3	1
3750 – 4749	4	2
4750 – 5999	5	2
≥ 6000	5	2

Tableau 3. Nombre de points fixes à instrumenter pour le B(a)P

Les données des mesures, devront être conformes aux objectifs de qualité des données indiqués dans l'annexe IV, 24 heures de prélèvement sont indispensables pour le B(a)P et les HAP complémentaires. Dans le tableau suivant sont présentés les objectifs de qualité préconisés pour le B(a)P et pour les HAP complémentaires. L'incertitude est donnée pour les mesures individuelles.

	Benzo(a)Pyrène	Autres HAP	Dépôt total
Incertitude :			
- mesures fixes et indicatives	50 %	50 %	70 %
- modélisation	60 %	60 %	60 %
Saisie minimale de données	90 %	90 %	90 %
Période minimale prise en compte :			
- mesures fixes	33 %	-	-
- mesures indicatives	14 %	14 %	33 %

Tableau 4. Objectifs de qualité pour le B(a)P, autres HAP et dépôt total

Les méthodes de référence pour l'échantillonnage et l'analyse des HAP doivent être conformes aux prescriptions notées en annexe V.

- B(a)P et autres HAP dans l'air ambiant :

En attendant la publication de la norme CEN, les états membres sont autorisés à utiliser les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO, telle la norme ISO 2884.

- Dépôt des HAP

La méthode de référence sera basée sur l'exposition de jauges de dépôt cylindriques de dimensions normalisées. A défaut de méthode normalisée du CEN, les Etats sont autorisés à utiliser les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO.

Les états membres peuvent utiliser uniquement des échantillons humides au lieu de procéder à un échantillonnage global s'ils peuvent démontrer que la différence entre eux est contenue dans la limite de 10 %.

- Modélisation

Les méthodes de référence ne peuvent actuellement être spécifiées.

3.5 ARTICLE 5

Transmission des informations et rapports

Si la valeur cible est dépassée, les états membres devront transmettre à la commission les informations suivantes :

- Liste des zones et agglomérations concernées par le dépassement
- Les secteurs de dépassement
- Les concentrations rencontrées
- Les raisons du dépassement et les sources concernées
- La population qui est exposée aux dépassements

3.6 ARTICLES 6, 7, 8, 9, 10, 11 ET 12

Comité, Information du public, Rapport et réexamen, Sanctions, Transposition, Entrée en vigueur, Destinataires

Ces articles sont similaires dans toutes les directives, mais on peut signaler :

- Transposition : dans les 24 mois à compter de l'entrée en vigueur de la présente directive
- Entrée en vigueur : le vingtième jour suivant celui de sa promulgation, c'est à dire, le 4 janvier 2005.

3.7 POINTS LES PLUS IMPORTANTS A RETENIR

Les points les plus importants à retenir dans cette dernière version de la directive et qui vont imposer des restrictions et des impératifs dans les choix méthodologiques de travail sont :

- **Valeur cible à respecter pour le B(a)P dans l'air ambiant :**
 - 1 ng/m³ dans la fraction PM10 calculé en moyenne sur une année civile
- **Seuils d'évaluation pour le B(a)P :**
 - Seuil d'évaluation supérieur : 60 % de la valeur cible (0.6 ng/m³)
 - Seuil d'évaluation inférieur : 40 % de la valeur cible (0.4 ng/m³)
- **Nombre des points fixes à instrumenter :**

Il est dépendant des concentrations mesurées pour le B(a)P dans l'air ambiant par rapport aux seuils d'évaluation.

- **Mesure du B(a)P :**

Des prélèvements de 24 heures sont indispensables, sur la fraction PM10, tous les trois jours (33 %), avec une saisie minimale des données de 90 %.

- Mesure obligatoire : dans les zones ou agglomérations dans lesquelles les niveaux dépassent le seuil d'évaluation supérieur
- Combinaison de mesures et techniques de modélisation : dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux sont compris entre le seuil d'évaluation supérieur et le seuil d'évaluation inférieur
- Techniques de modélisation ou d'estimation objective : dans les zones ou agglomérations dans lesquelles les niveaux sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur

- **Mesures des HAP autres que le B(a)P**

Des prélèvements de 24 heures sont indispensables, sur la fraction PM10, tous les six jours (14 %), avec une saisie minimale des données de 90 %.

Afin d'évaluer la contribution du B(a)P, les HAP suivants devront être mesurés sur un nombre limité de sites : B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, IP et DB(ah)A. Les sites choisis, devront être implantés au même endroit que les sites de prélèvement du B(a)P et de façon à identifier des variations géographiques et des tendances à long terme.

Le paragraphe ci-dessus, ne nous paraît pas très clair, néanmoins, compte tenu de la définition donnée, nous préconisons que les HAP autres que le B(a)P, soient mesurés sur les sites choisis pour les mesures indicatives, voir paragraphe ci-dessous.

- **Mesures indicatives et dépôt total :**

Un point devra être installé tous les 100 000 km².

- Pour les mesures indicatives du B(a)P et autres HAP, des prélèvements de 24 heures sont indispensables, sur la fraction PM10, tous les six jours (14 %), avec une saisie minimale des données de 90 %.
- Pour le dépôt, des prélèvements mensuels ou hebdomadaires tout au long de l'année sont recommandés, avec une saisie minimale des données de 90 %.

- **Incertitudes :**

L'incertitude sera calculée pour les mesures individuelles et devra être de :

- 50 % pour les mesures fixes et indicatives pour le B(a)P et les autres HAP
- 70 % pour le dépôt

- **Gamme de travail :**

Gamme de concentrations pour le B(a)P sur lesquelles travaille le groupe CEN 21 :

- 0.1 – 10 ng/m³.

- **Méthodes de référence**

En absence des méthodes CEN disponibles :

- B(a)P et autres HAP dans l'air ambiant : les méthodes normalisées nationales ou l'ISO 2884
- Les dépôts : les méthodes normalisées nationales ou les méthodes ISO.
- Modélisation : pas spécifiés.

4. RECOMMANDATIONS POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU B(A)P ET DES AUTRES HAP DANS L'AIR AMBIANT

Dans l'attente de la norme CEN qui définira exactement la méthode de prélèvement et d'analyse à utiliser pour le B(a)P dans l'air ambiant (au vu de l'avancement des travaux fin 2007 paraît une date réaliste pour la parution de la norme), et compte tenu de notre expérience au niveau de la mesure des HAP, des résultats obtenus dans le programme pilote et lors des campagnes d'inter comparaison, nous sommes en mesure de donner quelques recommandations pour la mise en application de la future quatrième directive fille pour ce qui concerne les HAP.

4.1 NORMES DISPONIBLES

En absence de norme CEN les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO pourront être utilisés.

4.1.1 Norme ISO 12884

Air ambiant – Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totales (phase gazeuse et particulaire) – Prélèvement sur filtres à sorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse.

Il s'agit d'une norme internationale publiée en avril 2000. C'est la copie conforme de la norme américaine EPA TO-13A.

Les phases gazeuses et particulaires des HAP sont prélevées avec un appareil haut débit (environ 15 m³/h), le volume d'air total prélevé ne devant pas dépasser 350 m³. Un prélèvement total est réalisé sans séparation des particules par taille. La phase particulaire est prélevée sur des filtres en fibre de quartz et la phase gazeuse sur des mousses en polyuréthane (PUF) ou éventuellement sur de la résine XAD-2.

22 HAP sont mesurés : la 9-fluorénone, le cyclopenta-c,d-pyrène et le retene ont été rajoutés par rapport à la liste de la norme EPA TO-13A.

Les filtres et les PUF sont extraits ensemble au soxhlet. Les solvants utilisés sont, le diéthyléther à 10% dans de l'hexane lorsqu'on utilise les PUF, et le dichlorométhane quand il s'agit de XAD-2.

Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée pour les échantillons chargés d'impuretés.

L'analyse est effectuée par CG/SM.

L'incertitude de la mesure doit se situer entre ± 50 %.

Cette norme ne peut pas être utilisée pour ce qui concerne le prélèvement puisque la directive impose un prélèvement des HAP dans la fraction PM 10.

La partie analytique de la norme peut néanmoins être utilisée en attendant la norme CEN.

4.1.2 Norme X 43-025

Qualité de l'air – Air ambiant. Détermination des Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse.

Il s'agit d'une norme française d'octobre 1988.

La méthode de prélèvement n'est pas décrite.

7 HAP sont mesurés : BaA, BkF, BbF, BaP, DBahA, BghiP et IP.

Deux méthodes d'extraction sont proposées : les ultrasons et le soxhlet, avec du dichlorométhane. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée selon les cas.

L'analyse est effectuée par CG/FID ou par HPLC/FLUORESCENCE.

Aucun renseignement n'est donné pour ce qui concerne les incertitudes de la méthode analytique.

Cette norme est applicable en attente de la norme CEN. Le calcul des incertitudes devra être cependant réalisé même si la norme n'en parle pas.

4.2 HAP A MESURER

Le HAP à mesurer sur tous les points est le B(a)P qui se trouve majoritairement en phase particulaire, de ce fait un prélèvement sur filtre est suffisant.

Dans la directive une liste des HAP supplémentaires, à mesurer sur un nombre limité des sites, est donnée afin d'évaluer la contribution du B(a)P au mélange.

Il faut que les composés mesurés comprennent au minimum : B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, IP et DB(ah)A. Tous ces composés se trouvent également majoritairement en phase particulaire et de ce fait un prélèvement sur filtre reste suffisant.

Lors du programme pilote la contribution du B(a)P par rapport à la somme des HAP proposés par la directive a été évaluée entre 15 et 20 % (17 %) en moyenne pour tous sites confondus. Les résultats obtenus dans les années avenir devraient se situer dans la même fourchette, dans le cas contraire, le choix du B(a)P en tant que traceur devrait être revu au niveau européen.

4.3 CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT

L'emplacement des sites de prélèvements fixes pour le B(a)P, devront être choisis en prenant en compte les considérations citées en annexe III de la directive. Il en va de même pour les mesures indicatives du B(a)P et des autres HAP.

Dans un premier temps chaque AASQA devra définir les agglomérations ou les zones susceptibles d'accueillir des prélèvements des HAP, sachant qu'il faudra instrumenter au moins, une station de fond urbain, ainsi qu'une station de proximité à condition de ne pas augmenter le nombre des points de prélèvement.

Les critères sur le zonage ainsi que sur le choix des sites de prélèvement devront être communs à l'ensemble du territoire, et seront définis avec les AASQA, l'ADEME, le MEDD et le LCSQA au sein d'un groupe de travail animé par l'ADEME qui travaillera sur les polluants de la IV^{ème} directive fille. Ce groupe commencera à travailler au cours du 1^{er} semestre 2005.

4.4 DETERMINATION DES SEUILS D'ÉVALUATION

Les dépassements des seuils d'évaluation supérieur et inférieur sont déterminés sur la base de cinq années de mesure. Lorsque le seuil d'évaluation est dépassé pendant au moins trois années, les critères de surveillance cités dans l'article 4 s'appliquent.

Un nombre très restreint d'AASQA pourront répondre à cette question dès la mise en application de la directive. Une autre partie aura à sa disposition les données du programme pilote lesquelles ne couvrent que deux années de mesures.

En ce qui concerne une grande partie des AASQA, des campagnes de mesure de courte durée sont donc à prévoir. Compte tenu des résultats obtenus lors du programme pilote, les campagnes hivernales seraient les plus appropriées afin de déterminer les concentrations de B(a)P qui participent le plus largement au calcul de la moyenne annuelle.

Cependant, cette question sera également traitée dans le cadre du groupe de travail HAP en 2005.

4.5 PRELEVEMENT

Les points les plus restrictives vis à vis du prélèvement sont :

- Fraction PM 10
- 24 heures de prélèvement
- Obligation de mesurer les concentrations définies par la valeur cible et les seuils d'évaluation
- Concentrations très faibles rencontrées en période estivale lors du programme pilote

4.5.1 Appareil de prélèvement

Compte tenu des préconisations de la directive, des concentrations du B(a)P et des autres HAP rencontrées lors du programme pilote HAP, ainsi que des résultats obtenus lors de la campagne d'inter comparaison entre différents laboratoires réalisée par l'INERIS en 2004 (voir rapport LCSQA, « essai inter laboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », rapport 1, convention 04000087 de juin 2004), **nous recommandons l'utilisation d'un appareil haut débit (débit supérieur à 15 m³/h) muni d'une tête PM 10.**

L'utilisation d'un appareil haut débit, permet d'éviter des problèmes analytiques dus aux faibles concentrations estivales des HAP et aux limites de détection des laboratoires qui conduit à une dispersion importante des résultats.

4.5.1.1 Etalonnage de l'appareil

Normalement, dans les manuels d'utilisation des appareils de prélèvement les procédures d'étalonnage sont bien définies. D'autre part, les procédures qualité en vigueur dans les AASQA, précisent bien la fréquence ainsi que les méthodes d'étalonnage les plus appropriées.

Pour la plupart des appareils de prélèvement 3 grandeurs sont à étalonner : la température, la pression et le débit.

- La température :

On préconise un étalonnage annuel à l'aide d'un thermomètre de référence.

- La pression :

On préconise également un étalonnage annuel à l'aide d'un baromètre de référence.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé sur des lieux situés à des altitudes différentes un étalonnage systématique à chaque déplacement devient indispensable.

- Le débit :

On préconise une vérification du débit avec un compteur à gaz et un étalonnage au minimum annuel à l'aide d'un volumètre de référence (dans le cas des DA-80 l'installation d'un module spécifique sur la carte est nécessaire).

4.5.1.2 Nettoyage de l'appareil

On préconise le nettoyage de la tête de prélèvement tous les deux mois afin d'enlever les grosses particules déposées. Le nettoyage s'effectue avec de l'eau faiblement savonneuse avec un rinçage à l'eau déminéralisée. On laisse ensuite sécher sur une surface propre.

Les supports des filtres doivent également être nettoyés après chaque utilisation, avec de l'eau savonneuse et rincés avec de l'eau déminéralisée.

Les AASQA qui ont un laboratoire pourront rincer les têtes de prélèvement avec de l'acétone pour éliminer toute trace d'eau (attention à la présence des joints en viton, qui ne doivent pas être mis en contact avec des solvants).

4.5.1.3 Transport de l'appareil

On conseille d'éviter de transporter l'appareil couché, parce qu'on a pu mettre en évidence des vis desserrées, ainsi que des connectiques déclipsées, l'idéal étant le transport debout.

4.5.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain

Lors du programme pilote, nous n'avons pas observé de problèmes de volatilisation durant le prélèvement, sur les HAP préconisés par la directive, qui pourraient être en relation avec les hautes températures auxquelles pourraient être soumis les appareils de prélèvement placés à l'extérieur. De ce fait les appareils peuvent être placés bien à l'intérieur d'un local, ou bien à l'extérieur.

Néanmoins, le placement de l'appareil à l'intérieur d'un local, facilite la manipulation des filtres, avant et après prélèvement, et diminue les problèmes liés aux intempéries et au vandalisme.

4.5.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain

Les consignes données par le fabricant sont à suivre pour ce qui concerne le graissage des pièces de l'appareil.

En ce qui concerne le chauffage des têtes PM 10, il n'est pas nécessaire pour des températures supérieures à 5 °C.

Les cartes d'acquisition des appareils doivent être vérifiées régulièrement.

4.5.1.6 Autres possibilités (appareils de prélèvement bas débit)

Des appareils bas débit munis d'une tête PM 10 pourront également être utilisés. Mais il convient alors vérifier que les limites de quantification sont appropriés (voir chapitre 4.6.3.)

4.5.2 Supports de prélèvement

4.5.2.1 Type des filtres

Des filtres en micro fibre de quartz avec un rendement de 99,99 % pour les particules de taille de 0.3 µm au moins sont préconisés. Ces caractéristiques devraient être certifiées par le fournisseur.

4.5.2.2 Conditionnement et stockage

Nous préconisons un conditionnement des filtres au four à 500 °C pendant une nuit afin de s'affranchir de la présence de matière organique qui pourrait être susceptible d'interférer lors de l'analyse.

Une fois conditionnés, nous préconisons un stockage des filtres dans des boîtes de Pétri au préalable nettoyées et placées à l'intérieur d'un dessiccateur.

Il faut noter que le CEN s'oriente vers une utilisation sans conditionnement des filtres à condition de bien maîtriser les blancs.

4.5.2.3 Blancs analytiques

Il est indispensable de faire des blancs de filtres, qu'ils soient conditionnés ou non. Les blancs des filtres sont réalisés en faisant subir à un filtre vierge tout le traitement analytique que l'on fait subir aux échantillons des HAP.

Une fois que la méthode de conditionnement des filtres a été choisie et mise en place, nous préconisons la réalisation d'au moins deux blancs de filtres par lot pris au hasard.

Si les filtres ne sont pas conditionnés, il faut veiller à que le lieu de stockage ne soit pas une source possible de contamination, et il faut augmenter le nombre des blancs.

Sur les blancs, la quantité des HAP mesurée doit être inférieure à 5 ng pour chaque composé si on travaille avec un préleveur haut débit et inférieures à 0.5 ng si on travaille avec un appareil bas débit (voir tableau 5).

Si malgré cette surveillance, des concentrations importantes en HAP sont retrouvées sur des lots en cours d'utilisation, la valeur du blanc devra être enlevée aux résultats déjà obtenus, et le lot devra être reconditionné et vérifié pour pouvoir continuer à l'utiliser.

4.5.2.4 Manipulation et préparation des supports avant prélèvement

Toutes les manipulations doivent se faire avec des gants, dans une atmosphère éloignée des sources de contamination, comme par exemple la fumée de cigarettes.

4.5.3 Matériel annexe

La verrerie (boîtes de Pétri), les pinces et autre matériel utilisé doivent être nettoyés dans un bac à ultrasons avec de l'eau savonneuse pendant 30 minutes environ. Tout est ensuite rincé successivement, à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane*. On laisse sécher sous une hotte sur une surface propre.

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

* L'utilisation des solvants implique la manipulation sous hotte avec lunettes et gants et l'utilisation d'un récipient de solvants usés. Il est conseillé de confier ces opérations au laboratoire qui réalise les analyses.

4.5.4 Mise en place du prélèvement

4.5.4.1 Transport des supports de prélèvement avant et après prélèvement

Toutes les manipulations se font avec des gants. Les échantillons doivent être préparés de préférence, la veille de la date du prélèvement.

Un filtre conditionné est déposé avec des pinces dans une boîte de Pétri propre, la boîte est ensuite enveloppée de papier d'aluminium et transportée sur le site de prélèvement à température ambiante.

Une fois sur place, des gants à usage unique doivent être utilisés. Le filtre est placé sur un support de prélèvement propre et placé dans l'appareil de prélèvement

4.5.4.2 Durée du prélèvement

Une durée de prélèvement de 24 heures est imposée par la directive.

4.5.4.3 Fréquence du prélèvement

- Pour les mesures fixes du B(a)P dans l'air ambiant, un prélèvement tous les trois jours (33 %), avec une saisie minimale des données de 90 % doit être réalisé.
- Pour les mesures indicatives du B(a)P et des HAP complémentaires dans l'air ambiant, un prélèvement tous les six jours (14 %), avec une saisie minimale des données de 90 % doit être réalisé.

Lors du programme pilote nous avons observé qu'il était difficile d'assurer une saisie de données autour de 90%, l'arrêt des appareils en dehors des périodes d'étalonnage ainsi que les problèmes liés à la manipulations des échantillons sont à éviter.

4.5.4.4 Blancs de terrain

Des blancs de terrain doivent être réalisés afin d'écartier toute possibilité de contamination de l'échantillon lors du transport.

Un filtre vierge devra suivre le même chemin que les échantillons avant et après prélèvement.

La quantité des HAP mesurée sur les blancs de terrain doit être identique à celle trouvée sur les blancs de laboratoire et toujours inférieure à 5 ng pour chaque composé ou à 0.5 ng en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé (voir chapitre 4.5.2.3.).

Dans le cas contraire, la valeur du blanc devra être enlevée aux résultats et la source de la contamination devra être trouvée afin de l'éliminer pour les mesures ultérieures.

4.5.4.5 Stockage des supports après prélèvement

Une fois le prélèvement terminé, le filtre est retiré de son support avec des gants et une pince, et il est placé dans la boîte de Pétri qui a servi la veille pour le transport. La boîte est ensuite couverte de papier d'aluminium pour éviter le contact de l'échantillon avec la lumière.

Dans la mesure du possible et en fonction de la distance à parcourir, il est conseillé de transporter les échantillons à une température inférieure à 0 °C. Dans le cas contraire, une glacière avec une température voisine de 0°C pourrait suffire.

Les échantillons sont ensuite déposés au laboratoire où ils seront stockés au froid et à l'abri de la lumière avant l'extraction aux solvants.

4.5.4.6 Données complémentaires

Il serait intéressant de mesurer sur les sites de prélèvement des HAP, les concentrations en NO, NO₂, CO, etc... afin d'étudier des corrélations entre les HAP et des gaz d'origine automobile.

La mesure de la température ambiante, est également conseillée.

4.6 ANALYSE DES HAP

L'analyse des HAP sera effectuée par des laboratoires associés aux AASQA, et dans la mesure du possible à proximité des sites de prélèvement.

Le choix des laboratoires devra également être fait, en fonction de leur participation à des campagnes d'inter comparaison afin de garantir la qualité ainsi que l'inter comparabilité des résultats obtenus.

4.6.1 Stockage avant analyse

Les échantillons seront stockés au froid (température inférieure à 0 °C), et la durée de stockage avant extraction ne devra pas dépasser 15 jours.

4.6.2 Blancs de laboratoire

Les laboratoires devront réaliser des blancs des solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir chapitre 4.5.2.3).

Les blancs des filtres vierges et de terrain devront être analysés de la même façon que les échantillons proprement dits.

4.6.3 Limites de détection et de quantification

Habituellement, les limites de détection (LDD) sont calculées en fonction du bruit de fond de l'appareil, en faisant le rapport signal/bruit, et la limite de quantification (LDQ) est calculée par la suite, en multipliant la limite de détection par un chiffre qui est normalement de trois.

Nous préconisons de faire la démarche contraire, calculer d'abord la limite de quantification, puisque cette grandeur est la plus importante et la plus limitante pour donner des résultats fiables. La méthode proposée est la suivante :

A partir des données d'étalonnage on détermine le rapport signal/bruit de chaque HAP à doser. On estime par extrapolation une « limite de quantification présumée » correspondant à une concentration pour laquelle le rapport signal/bruit peut raisonnablement être voisin de 10. Ensuite, on prépare une solution étalon de concentration correspondante à la valeur de notre « limite de quantification présumée » diluée dans le blanc de terrain, et on l'injecte. Si le rapport signal/bruit est toujours supérieur à 10 nous considérons que nous avons atteint la vraie limite de quantification.

Pour les laboratoires qui veulent donner leur limite d'identification, elle est estimée par convention, à la limite de quantification divisée par trois.

Les limites de quantification que les laboratoires devront atteindre, prennent en compte la gamme de travail choisie par le groupe CEN (0.1 – 10 ng/m³) et qui a été calculée par rapport aux seuils d'évaluation et aux incertitudes préconisées par la directive.

Dans le tableau suivant sont présentées les limites de quantification que les laboratoires devront atteindre en fonction du débit utilisé, calculées pour la limite basse de la gamme choisie par le CEN (0.1 ng/m³) et pour une durée de prélèvement de 24 heures :

Débit de prélèvement (m ³ /h)	Volume d'air prélevé en 24 heures (m ³)	Limite de quantification (ng)
1	24	2.4
15	360	36
30	720	72

Tableau 5. Limites de quantification à atteindre par les laboratoires en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé

Les limites de quantification sont fonction de l'appareil de prélèvement utilisé. Comme on l'a déjà dit dans le chapitre 4.1.1., compte tenu des résultats obtenus dans la campagne d'inter comparaison réalisée en 2004, nous préconisons l'utilisation des appareils haut débit afin d'éviter les problèmes liés à l'analyse.

4.6.4 Extraction des filtres et concentration de l'extrait

Lors d'une campagne d'inter comparaison effectuée dans le cadre du groupe CEN 21, les techniques d'extractions suivantes ont été définies comme étant équivalentes :

- Extraction au soxhlet
- Extraction par reflux
- Extraction par micro-ondes
- Extraction aux ultrasons
- Extraction par ASE (Accelerated Solvent Extraction)

N'importe quelle technique citée ci-dessus pourra être utilisée par les laboratoires. Leur équivalence sera vérifiée lors des essais inter laboratoires.

La concentration de l'extrait pourra être effectuée sous vide ou sous flux d'azote en évitant d'aller à sec.

4.6.4.1 Rendement d'extraction

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des matériaux de référence.

Le groupe CEN préconise un rendement d'extraction supérieur à 90 % pour le B(a)P pour une concentration équivalente à la valeur de la limite basse de travail du CEN 21 (0.1 ng/m³) avec une incertitude inférieure à ± 3 %.

La directive donne la possibilité de regrouper les filtres prélevés durant un mois pour faire une analyse composée. Ceci n'est faisable que si la stabilité des échantillons stockés est prouvée sur la période. Compte tenu de la taille des filtres des appareils à haut débit, cette option donnée par la directive nous paraît difficile à mettre en œuvre, de plus, ceci implique une étude de stabilité à réaliser par les laboratoires. Nous préconisons plutôt le stockage des extraits suivi d'une analyse groupée sur une même journée des plusieurs échantillons.

4.6.5 Purification de l'extrait

Dans la plupart des laboratoires, une purification de l'extrait est réalisée quand la technique d'analyse est la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS).

Quand la technique d'analyse utilisée est la HPLC, il n'est pas nécessaire de faire une purification.

Les laboratoires pourront utiliser leurs propres techniques de purification à condition de prouver qu'il n'y a pas de pertes des composés à analyser, via le calcul de rendement de la méthode analytique, par dopage ou par la participation aux essais inter laboratoires.

4.6.6 Analyse

Si les extraits, purifiés ou non purifiés, ne sont pas analysés immédiatement, ils devront être stockés au congélateur et analysés dans le mois suivant l'extraction.

Deux techniques analytiques sont préconisées par le groupe CEN 21 et seront présentes dans la norme CEN, il s'agit de :

- GC/MS
- HPLC- fluorescence/UV

Un étalonnage interne ou externe pourra être utilisé.

Si l'étalonnage externe est utilisé, il est conseillé de préparer au moins cinq étalons de concentration différente dans la gamme de 1 ng/ml et 200 ng/ml.

Dans le cas où la méthode analytique ne permettrait pas la séparation des trois congénères B(b)F, b(j)F et B(k)F, le résultat pourra être rendu en tant que la somme des trois.

4.7 RENDU DES RESULTATS

Les laboratoires d'analyse doivent donner les résultats en ng du composé dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

Les AASQA devront donner les résultats en ng/m³ avec l'incertitude associée, avec le volume d'air calculé dans des conditions ambiantes.

4.8 ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95%) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 50 % au niveau de la valeur cible, aussi bien pour le B(a)P que pour les autres HAP. Compte tenu de l'importance des seuils d'évaluation il est raisonnable d'appliquer ce même seuil d'incertitude autour des concentrations définies dans les seuils d'évaluation.

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

$$\text{Incertainde globale} = f(\text{incertainde liée au prélèvement} + \text{incertainde liée à l'analyse})$$

Les règles définies dans la norme NF ENV 13005 d'août 1999 « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » peuvent être appliquées pour estimer l'incertitude associée à la concentration en HAP.

Soit C concentration en un HAP : $C = \frac{m}{V}$

Où :

C concentration en HAP
 m masse de HAP dosée sur le filtre
 V volume d'air prélevé

En appliquant la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude associée à C est donnée par :

$$\frac{u^2(C)}{C^2} = \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}$$

Où :

$u(C)$ incertitude-type associée à la concentration en HAP
 $u(m)$ incertitude-type associée à la masse de HAP dosée sur le filtre
 $u(V)$ incertitude-type associée au volume d'air prélevé

Il est à noter que l'incertitude liée à la masse de HAP dosée sur le filtre n'est pas seulement liée à la partie analyse, mais aussi à la partie prélèvement : en effet l'incertitude sur la masse dépend aussi de l'efficacité de piégeage du filtre, et de la conservation de l'intégrité de la masse de polluant piégée, du prélèvement à l'analyse.

$$u(m) = u(m_p) + u(m_a)$$

Où

$u(m_p)$ incertitude-type associée à la masse de HAP, due au prélèvement
 $u(m_a)$ incertitude-type associée à la masse de HAP, due à l'analyse

4.8.1 Incertitudes liées au prélèvement et au transport

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude d'une mesure de HAP est due :

- A l'incertitude liée volume d'air échantillonné.
- A l'influence, sur la masse de HAP prélevée sur le filtre, de l'efficacité de piégeage du filtre et des pertes éventuelles par oxydation ou lors du transport.

En ce qui concerne le volume d'air échantillonné, il est calculé à partir du débit de prélèvement et du temps de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination du débit et du temps de prélèvement :

$$V = Q \times t \quad \text{d'où} \quad \frac{u^2(V)}{V^2} = \frac{u^2(Q)}{Q^2} + \frac{u^2(t)}{t^2}$$

Avec :

V volume d'air échantillonné

- Q débit de prélèvement
 t durée de prélèvement
 $u(V)$ incertitude-type associée au volume d'air prélevé
 $u(Q)$ incertitude-type associée au débit de prélèvement
 $u(t)$ incertitude-type associée à la durée de prélèvement

Dans le tableau suivant sont listées les principales sources d'incertitude liées au prélèvement et qui devraient être prises en compte dans l'estimation de l'incertitude de la concentration mesurée, ainsi que des suggestions d'évaluation de ces incertitudes :

Paramètre influencé par les sources d'incertitude	Grandeurs d'influence	Sources d'incertitude	Comment les évaluer
Volume d'air prélevé	Débit	Stabilité pendant 24 heures	Par l'expérience
		Ecart par rapport au débit nominal le temps de mise en régime stable	
		Justesse	Par étalonnage
		Compensation de la perte de charge	Par des essais avec filtre vierges et « chargés »
	Temps	Horloge interne : justesse, répétabilité et résolution	Par étalonnage avec un chronomètre, ou comparaison à l'horloge parlante par exemple Répétitions d'essais Caractéristiques de l'horloge
Masse de HAP piégée sur le filtre	Support de prélèvement	Efficacité de piégeage	Si l'efficacité du filtre est de 99 % l'écart maximum de la masse piégée par rapport à la masse « réelle » sera de 1% de la masse « réelle » ; l'incertitude peut être calculée sur la base de cet écart de 1% par défaut, en appliquant une loi rectangulaire $u(m_{eff}) = \frac{1/100 \times m_{réelle}}{\sqrt{3}}$ $u(m_{eff}) = \frac{1/99 \times m}{\sqrt{3}}$
	Pertes par oxydation		En cours d'évaluation par le CEN et le LCSQA
	Stabilité lors du transport		? *
	Stabilité lors du stockage		? *

* peut être supposée comme négligeable si toutes les recommandations citées dans les chapitres 4.5.4.5. et 4.6.1. ont été respectées (maintien de la chaîne de froid, durée du stockage...)

Tableau 6. Sources contribuant aux incertitudes liées au prélèvement et au stockage des HAP dans l'air ambiant

4.8.2 Incertitudes liées à l'analyse

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de HAP qu'il a déterminé. Cette incertitude peut être évaluée de deux façons différentes :

- En établissant un budget d'incertitude selon la norme EN 13005 (GUM) : comme pour le prélèvement, une liste de toutes les sources d'incertitudes liées à leur méthode analytique doit être dressée : étalonnage, extraction, évaporation, purification, analyse chromatographique ... Il doit ensuite être établie une relation fonctionnelle entre ces grandeurs d'influence et le mesurand, de préférence sous forme d'une équation mathématique. Chaque source d'incertitude doit être quantifiée pour déterminer sa contribution à l'incertitude globale, puis ces incertitudes sont combinées en appliquant la loi de propagation des incertitudes.
- Une autre approche consiste à déterminer les intervalles de confiance de la méthode analytique en participant à des essais d'intercomparaison prenant en compte toute la chaîne analytique, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse. Il est à noter que l'intervalle de confiance ainsi déterminé est valable pour le domaine de concentration sur lequel les essais ont été réalisés.

En général, les incertitudes associées à un résultat de mesure sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée multipliée par un facteur d'élargissement. Ce facteur d'élargissement est choisi en fonction du niveau de confiance requis ; dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%.

Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages

5. PRELEVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES

Dans la directive, il est dit que pour mesurer la pollution atmosphérique à proximité des sources ponctuelles, le nombre de points de prélèvement devrait être calculé en tenant compte des densités d'émission, des schémas probables de répartition de la pollution de l'air ambiant et de l'exposition potentielle de la population.

De plus, les points de prélèvement choisis devraient permettre de contrôler l'application par les émetteurs concernés, des « meilleures méthodes disponibles » telles que définies à l'article 2, paragraphe 11, de la directive 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution.

Rien n'est dit à propos du nombre des points à instrumenter, et/ou sur l'obligation de surveiller ce type de sources.

Depuis quelques années, dans le cadre du LCSQA, nous avons réalisé des campagnes de prélèvements autour des sources ponctuelles afin de caractériser la pollution par les HAP. Nous avons constaté que l'approche utilisée (campagnes de courte durée) n'était pas la plus appropriée pour appréhender ce type de sources.

Dans le programme HAP 2005 du LCSQA nous nous proposons d'étudier le problème autrement, afin de tenir compte des émissions, des phénomènes de dispersion et d'exposition potentielle. Par ce travail, nous espérons donner aux AASQA, les informations nécessaires pour pouvoir mettre en application les préconisations de la directive en ce qui concerne les sources ponctuelles.

6. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DEPOTS

Un point de prélèvement de fond tous les 100 000 km² pour la mesure du dépôt total des HAP est préconisé par la directive. Cinq sites environ devront donc être instrumentés en France.

La prise en compte des dépôts dans la directive a été très tardive, et de ce fait, l'étude LCSQA sur la faisabilité de la mesure des HAP dans les dépôts totaux n'a démarré qu'en 2004. En 2005, nos travaux sur les dépôts se poursuivront, ainsi qu'au sein du groupe CEN 21 qui a pris en charge l'étude des dépôts pour ce qui concerne des HAP.

Les recommandations présentées ci-dessous, sont, compte tenu du démarrage tardif de cette étude, et du manque de données au niveau européen, beaucoup moins exhaustives que celles de la partie air ambiant.

6.1 NORMES DISPONIBLES

En absence de norme CEN les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO pourront être utilisées.

6.1.1 Norme X 43-014

Qualité de l'air – Air ambiant. Détermination des retombées atmosphériques totales. Echantillonnage - préparation des échantillons avant analyse.

Il s'agit d'une norme française de novembre 2003. Le prélèvement, les critères d'implantation et la manipulation des échantillons sont décrits. Il ne présente pas de méthode analytique spécifique pour les HAP.

Plusieurs collecteurs y sont décrits dont un collecteur cylindrique comme préconisé par la directive. Ses dimensions sont : 200 mm de diamètre intérieur et 400 mm de hauteur.

Les récipients et entonnoirs utilisés doivent être impérativement en verre pour éviter la rétention des composés organiques, et en l'occurrence des HAP, sur les parois.

La partie concernant le prélèvement est applicable en attente de la norme CEN.

6.1.2 Norme NF EN ISO 17993

Qualité de l'eau – Dosage de 15 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide.

Il s'agit d'une norme européenne de juillet 2004. Elle est applicable pour les analyses des HAP dans l'eau potable, dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface. Elle est également appropriée, avec certaines modifications pour l'analyse des eaux usées.

Son utilisation est préconisée pour l'analyse des HAP dans les dépôts totaux.

6.2 HAP A MESURER

Le HAP à mesurer dans les dépôts sont, le B(a)P ainsi que : B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, IP et DB(ah)A.

6.3 CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT

L'emplacement des sites de prélèvements pour les mesures indicatives et les mesures du dépôt, devront être choisis en prenant en compte les considérations citées en annexe III de la directive.

Dans la mesure du possible, une coordination entre la stratégie de mesure des HAP et le programme de mesure européen pour la surveillance continue et l'évaluation des polluants (EMEP) est recommandée par la directive.

Compte tenu de la surface de la France, environ cinq sites devront être instrumentés. Le choix des sites ainsi qu'une possible coordination avec le programme EMEP seront étudiés au sein du groupe de travail HAP en 2005.

6.4 PRELEVEMENT

La directive préconise une méthode de prélèvement basé sur l'exposition de jauges de dépôt cylindriques de dimensions normalisées.

6.4.1 Appareil de prélèvement

Nous préconisons l'utilisation d'un collecteur cylindrique en verre* avec un volume compris entre 2 et 3 litres, avec un entonnoir également en verre de diamètre intérieur connu et d'environ 200 mm.

* Les collecteurs ainsi que les entonnoirs utilisés doivent être impérativement en verre pour éviter la rétention des composés organiques, et en l'occurrence des HAP, sur les parois.

Nous restons dubitatifs quant à la pertinence de ce type de prélèvement compte tenu du fait de la réactivité des HAP, vis à vis de la lumière et des composés oxydants. Cette problématique sera certainement traitée au sein du groupe CEN 21.

6.4.1.1 Nettoyage du collecteur

Le nettoyage du dispositif de prélèvement ainsi que de l'entonnoir, s'effectue de la même façon que le nettoyage de la verrerie décrit dans le chapitre 4.5.3.

6.4.1.2 Placement du collecteur

Les préconisations de la norme NF X 43-014 quant à la hauteur de prélèvement au sol, et les distances par rapport à un obstacle sont à mettre en œuvre.

6.4.2 Mise en place du prélèvement

6.4.2.1 Durée et fréquence du prélèvement

Pour la mesure du B(a)P et des HAP complémentaires dans les dépôts, des prélèvements mensuels ou hebdomadaires tout au long de l'année sont recommandés. Dans le programme LCSQA 2005 une comparaison entre les mesures hebdomadaires et les mesures mensuelles sera effectuée. En attendant ces données, nous ne sommes pas en mesure de donner de recommandations.

6.4.2.2 Stockage des supports après prélèvement

Une fois le prélèvement effectué, l'échantillon collecté est transvasé dans un flacon en verre nettoyé au préalable et muni d'un bouchon. Le flacon doit être ambré ou couvert d'un papier en aluminium pour éviter le contact de l'échantillon avec la lumière.

Lors du changement de récipient un rinçage à l'eau distillée est nécessaire pour entraîner les particules sèches déposées sur l'entonnoir. Cette manipulation peut être évitée dans la mesure où le collecteur utilisé pour le prélèvement peut être bouché et transporté.

Dans la mesure du possible et en fonction du délai d'achèvement vers les laboratoires, il est conseillé de transporter les échantillons dans un récipient tempéré ou réfrigéré, des blocs froids peuvent également être utilisés.

Les échantillons sont ensuite déposés au laboratoire où ils seront stockés au froid et à l'abri de la lumière avant le traitement analytique

6.5 ANALYSE DES HAP

6.5.1 Stockage avant analyse

Les échantillons seront stockés au froid (températures inférieure à 4 °C), et la durée de stockage avant extraction devra être la plus courte possible pour éviter des pertes dues à l'adsorption.

6.5.2 Blancs de laboratoire

Les laboratoires devront réaliser des blancs des solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir chapitre 4.5.2.3.).

6.5.3 Limites de détection et de quantification

Dans la mesure où dans la directive aucune valeur cible ou seuil d'évaluation n'est donné pour la mesure des HAP dans les dépôts, il est difficile de définir des limites de quantification .

Fin 2005 nous pourrons donner plus d'informations quant aux concentrations rencontrées dans les dépôts et serons peut être en mesure de définir des limites de quantification.

6.5.4 Méthode analytique

La méthode analytique de la norme européenne NF EN ISO 17993 peut être appliquée.

Il s'agit d'une extraction liquide/liquide, suivie d'un séchage et d'une purification. L'analyse est effectuée par HPLC avec un détecteur à fluorescence.

Dans le cas où la méthode analytique ne permettrait pas la séparation des trois congénères B(b)F, b(j)F et B(k)F, le résultat pourra être rendu en tant que la somme des trois.

6.5.4.1 Rendement d'extraction

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des solutions de référence, en appliquant la méthode des ajouts dosés, comme décrit dans la norme NF EN ISO 17993.

Cette norme préconise un rendement d'extraction supérieur à 95 % afin d'éviter les facteurs de correction.

6.6 RENDU DES RESULTATS

Les laboratoires d'analyse doivent donner les résultats en ng ou µg du composé dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

Les AASQA devront donner les résultats en ng/m² ou µg/m² par jour avec son incertitude associée, la surface étant celle de l'entonnoir.

6.7 ESTIMATION DES INCERTITUDES

Une incertitude inférieure à ± 70 % pour les mesures individuelles est demandée par la directive.

Le calcul est fait de la même façon que dans le chapitre 4.8, en listant les grandeurs ayant une influence sur le résultat de mesure. Les sources d'incertitudes liées au prélèvement vont néanmoins être différentes (voir tableau 7).

En ce qui concerne la partie analytique les laboratoires pourront calculer leurs incertitudes comme décrit dans le chapitre 4.8.2..

Pour rappelle, dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages

	Grandeurs	Sources d'incertitude	Comment les évaluer
Surface		Incertitude sur la mesure de la surface de l'entonnoir	A partir des caractéristiques de l'instrument utilisé pour déterminer la surface : justesse obtenue par étalonnage, résolution
Rinçage		Efficacité du rinçage	Par l'expérience
Support de prélèvement		Adsorption des HAP sur les parois	Si des collecteurs en verre sont utilisés peut être considéré comme négligeable
Pertes par oxydation			Sera étudié par le groupe CEN 21
Stabilité lors du transport			? *
Stabilité lors du stockage			? *

* peut être supposé comme négligeable si toutes les recommandations citées dans les chapitres 6.4.2.2.. et 6.5.1. ont été respectées (maintien de la chaîne de froid, durée de stockage ...)

Tableau 7. Sources contribuant aux incertitudes liées au prélèvement et au stockage des HAP dans les dépôts

7. METHODES DE MODELISATION POUR LES HAP

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux de B(a)P sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur, des techniques de modélisation ou d'estimation objective pourront être utilisées pour évaluer les niveaux.

Aucune spécification quant aux techniques de référence existantes n'est donnée par la directive. La distinction entre modélisation et analyse objective est faite selon les définitions suivantes :

- **Modélisation** : toute méthode permettant de fournir une information à partir des émissions de polluants et de la connaissance et transcription mathématique des processus atmosphériques, physiques et chimiques qui régissent la formation et le transport des polluants.
- **Techniques d'estimation objective** : méthodes mathématiques permettant de calculer des concentrations en un point donné à partir des valeurs mesurées en d'autres points et temps.

Ce chapitre reprend des études déjà réalisées au sein du LCSQA par les différentes équipes de modélisation, mais en essayant de les orienter vers une application sur les HAP, comme demandé par la directive.

7.1 METHODES DE MODELISATION

Les méthodes de modélisation déterministes rentrent dans cette catégorie ; néanmoins peu d'études existent concernant leur application pour l'évaluation des HAP à l'échelle locale. Généralement les modèles appliqués dans ce contexte, sont ceux utilisés pour la simulation de la dispersion d'autres composants chimiques gazeux ou particulaires. Aucune considération sur les possibles transformations chimiques n'est prise en compte. Dans ce contexte, le faible nombre d'exemples d'application vient plus du manque de données relatives aux émissions pour l'alimentation des modèles, que des contraintes techniques pour leur mise en œuvre.

L'INERIS travaille depuis 2003 sur la pertinence de l'utilisation des résultats issus d'un modèle de chimie transport (CHIMERE) à l'échelle régionale (environ 5 km de résolution) forcé par une version continentale de plus faible résolution (0.5°x0.5°). Ce travail a été réalisé sur les PM10, les sulfates, les nitrates et l'ammonium (*voir rapport LCSQA : Modélisation de l'aérosol avec le modèle CHIMERE – Evaluation aux échelles continentale et régionale, ref INERIS DRC-BBe-03-45600-135 de novembre 2003*).

Une application sur certains HAP dont les inventaires sont disponibles (B(a)P, B(k)F et B(b)F) est en cours de réalisation à l'INERIS. La résolution de l'inventaire disponible n'étant que de 0.5°x0.5°, seule une information sur les concentrations de fond sera ainsi disponible. L'application au niveau local nécessitera d'élaborer un inventaire de plus haute résolution.

Quelques modèles prenant en compte les HAP existent, mais sont utilisés sur la problématique « Persistent Organic Pollution (POP) » et la pollution transfrontière. Il s'agit des modèles chimie-transport, qui travaillent sur la dispersion atmosphérique et la déposition des métaux lourds et des POPs.

Quelques exemples sont présentés sur le tableau suivant :

Model	Type résolution	Entrées	Sorties	Institution
EVN – BETR (échelle européenne)	Boîtes dynamiques/5°*5° Régional	Propriétés physico-chimiques, émissions...	Persistance, transport potentiel	Université de Lancaster, UK
UK – MODEL (échelle UK)	Dynamique, boîtes Régional (UK)	Propriétés physico-chimiques, émissions...	Concentrations, débit massique, persistance	Université de Lancaster, UK
ADOM -POP	3D, chimie transport 50*50 Km	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo...	Concentrations, dépôt	GKSS, Allemagne
MSCE - POP	EMEP : 50*50 Km ou 150*150 km hémisphère	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo...	Concentrations, dépôt, distribution dans les milieux, tendances à long terme...	EMEP/MSCE

Tableau 8. Quelques modèles prenant en compte les HAP

Les modèles présentés sur le tableau ainsi que huit autres modèles ont été comparés par le « Meteorological Synthesizing Centre –East, (MSC-E) » et les résultats sont présentés dans le rapport : *POP Model Intercomparison study. Stage I. Comparison of descriptions of main processes determining POP behaviour in various environmental compartments. MSC-E technical report 1/2004.* Il peut être consulté sur le site du MSC-E, www.msceast.org

Les résultats de cette étude réalisée sur les PCB-153, PCB-28 et PCB-180, montrent que bien que tous les modèles semblent être en mesure de modéliser les devenir des POP dans l'environnement, des différences très importantes sont observées pour le calcul des processus de déposition (sec et humide) et les processus d'échange entre l'air et les différents milieux.

Par exemple, le modèle développé par le MSC-E dans le cadre du programme EMEP « *Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe* » www.emep.int, travaille à l'échelle régionale et il est capable de calculer les émissions anthropiques, les débit de déposition et la distribution spatiale des concentrations moyennes annuelles du B(a)P pour chaque pays ainsi que la contribution des chaque pays à ces valeurs.

Les calculs effectués pour la France peuvent être consultés sur le site : www.msceast.org/reps/countries/France.pdf ils montrent des simulations effectuées pour l'an 2000 aussi bien sur les concentrations moyennes annuelles que sur les dépôts. Les résultats ainsi obtenus n'ont pas été comparés aux résultats des mesures. La France contribuerait à hauteur de 84 % à la concentration moyenne de B(a)P en Europe...

En ce qui concerne le B(a)P et les autres HAP, compte tenu du peu de données existantes (aussi bien sur les concentrations atmosphériques que sur les dépôts), des lacunes en terme d'inventaire d'émission et des processus (réactivité dans l'air, dépôt, échange avec la biosphère, partition gaz/particules, etc...), on peut dire que l'utilisation de ces modèles pour répondre aux exigences de la directive européenne est prématuré et nécessite d'être validé.

7.2 TECHNIQUES D'ESTIMATION OBJECTIVE

Les méthodes basées sur l'interpolation linéaire de mesures ou sur une analyse paramétrique qui s'appuie sur le recoupement de résultats entre situations bien documentées pourraient servir pour faire ce type de calculs.

En 2003 le LCSQA a rédigé un rapport de synthèse sur les méthodes objectives d'évaluation de la qualité de l'air (Réf. INERIS drc/03-45603/Lro-n°55 et EMD étude n°8).

Les méthodes d'estimation objective sont généralement réservées à une évaluation de première approche d'une situation. Elles reposent sur des principes simples et nécessitent généralement de disposer de mesures de références, afin de les construire (méthodes d'interpolation, méthodes basées sur des relations empiriques) et de les valider. Des données auxiliaires sont parfois utilisées afin d'améliorer la fiabilité de ces méthodes (données d'émission par exemple).

L'usage de ces méthodes à des fins réglementaires peut être envisagé (mais pas nécessairement recommandé) pour une première évaluation, moyennant une prise de conscience des limites évidentes de l'approche : dépendance par rapport aux mesures disponibles, pas de prise en compte des caractéristiques physico-chimiques des composés, difficulté de généraliser l'application de ces méthodes à des sites autres que ceux sur lesquels elles ont été calibrées.

7.3 ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude pour la modélisation est définie comme étant l'écart maximal des niveaux de concentration mesurés et calculés, sur une année complète, sans tenir compte de la chronologie des événements.

En ce qui concerne les techniques d'évaluation objective, l'incertitude ne doit pas dépasser 100 %. La nature même de ces méthodes ne permet pas d'assurer une telle performance.

Nous ne disposons pas à ce jour d'éléments permettant de quantifier l'incertitude des modèles, quels qu'ils soient, lorsqu'ils sont appliqués à la simulation de la chimie et du transport des HAP. L'une des plus grosses sources d'incertitude provient certainement de la connaissance des émissions.