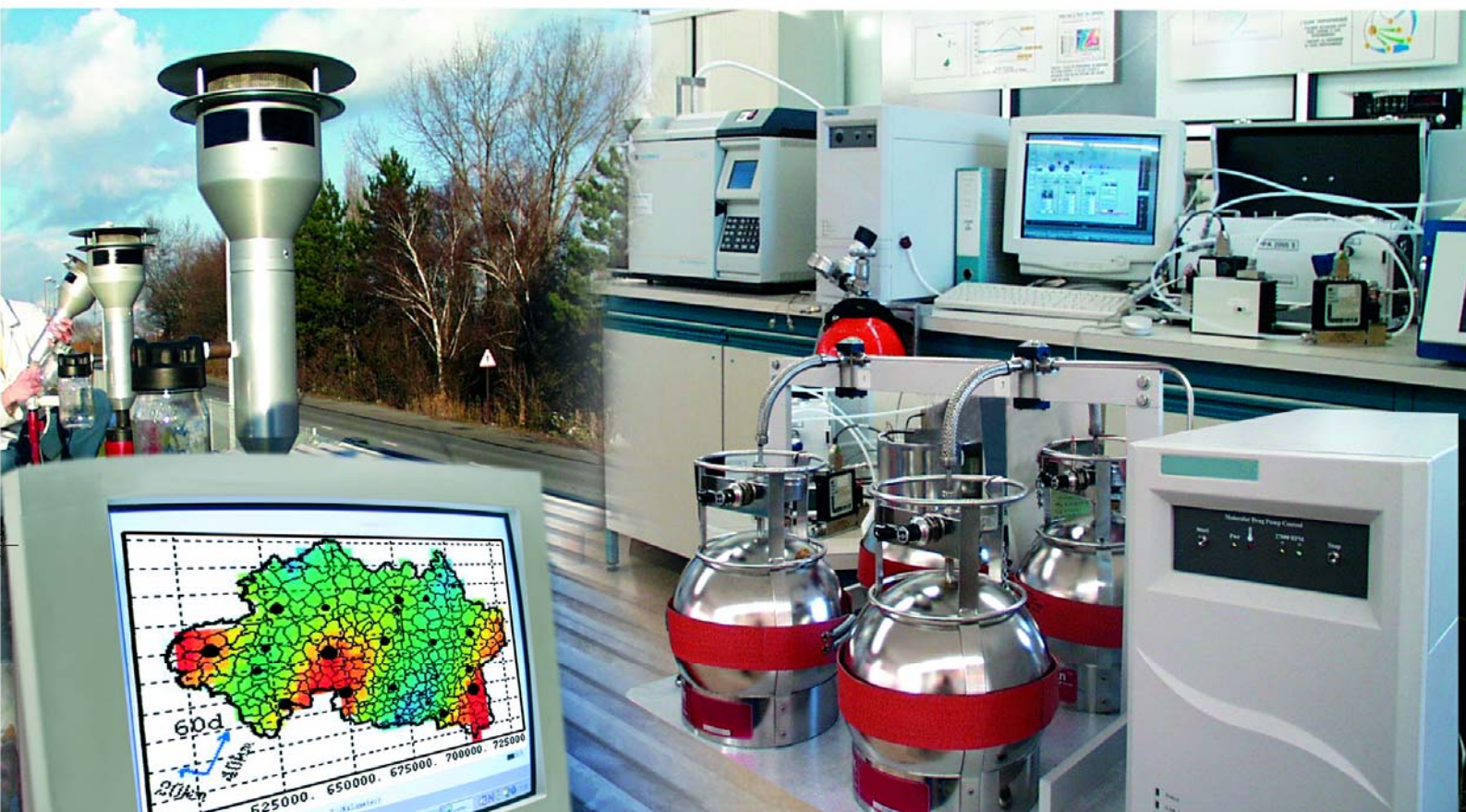




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie des polluants de la IV^{ème} directive fille

**Surveillance des
Polycycliques (HAP)**

Hydrocarbures

Aromatiques

Décembre 2007

Programme 2007

E. LEOZ-GARZIANDIA





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie des polluants de la IV^{ème} directive fille

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

2007

N. BOCQUET, A. CARRERE, A. DERMIGNY, E. LEOZ-GARZIANDIA

Ce document comporte 31 pages (hors couverture et annexes).

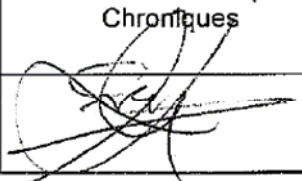
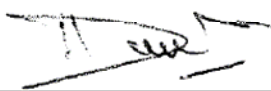

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|---|---|---|
| NOM | Eva Leoz-Garziandia | J. POULLEAU ² | M. RAMEL |
| Qualité | Ingénieurs Direction des Risques Chroniques | Responsable Unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques | Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques |
| Visa |  |  |  |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| 1. RÉSUMÉ | 3 |
| 2. INTRODUCTION | 7 |
| 3. TRAVAUX EN LIEN DIRECT AVEC LE GT « POLLUANTS DE LA IV^{ÈME} DIRECTIVE FILLE ET PLOMB » | 9 |
| 3.1 Assistance aux AASQA, ADEME et MEDAD | 9 |
| 3.1.1 Travaux relatifs aux PSQA..... | 9 |
| 3.1.2 Participation au GT national « polluants de la IV ^{ème} directive fille et plomb » | 9 |
| 3.2 Test des « denuders ozone » présents sur le marché..... | 11 |
| 3.2.1 Etude sur le terrain..... | 12 |
| 3.2.1.1 Matériel et méthode analytique..... | 13 |
| 3.2.1.2 Choix des sites | 14 |
| 3.2.1.3 Résultats obtenus..... | 15 |
| 3.2.2 Etude en laboratoire..... | 20 |
| 3.3 Contribution aux travaux de normalisation | 22 |
| 3.3.1 PrEN 15449 - Qualité de l'air – Méthode de mesurage de la concentration de Benzo[a]Pyrène dans l'air ambiant | 22 |
| 3.3.2 Travaux complémentaires..... | 24 |
| 3.3.3 Mesure du B[a]P dans les dépôts | 24 |
| 3.3.3.1 Campagne d'inter comparaison | 25 |
| 3.3.3.2 Essais terrain..... | 25 |
| 3.3.3.3 Essais de dégradation | 25 |
| 4. AUTRES TRAVAUX | 27 |
| 4.1 Etude de la contribution des différentes sources (chauffage domestique à bois) – Travaux réalisés en 2006/2007..... | 27 |
| 4.2 Etude de la contribution des différentes sources (chauffage domestique à bois) – Travaux pour 2008..... | 29 |
| 4.2.1 Méthodologie proposée | 29 |
| 4.2.2 Analyse | 30 |
| 4.2.3 Exploitation de resultats..... | 30 |
| 5. LISTE DES ANNEXES | 31 |

1. RESUME

Les travaux du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) sur les HAP ont comme principal objectif de proposer aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) une méthode de prélèvement et d'analyse fiable, facile de mise en œuvre et conforme aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein du TC 264 WG 21 du CEN afin de répondre aux exigences de la directive 2004/107/CE.

Dans cet objectif les travaux en 2007 ont porté sur :

- **La mise à jour du rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse du Benzo[a]pyrène :**

Compte tenu de l'évolution rapide des décisions prises au niveau du groupe CEN, cette mise à jour n'a pu être réalisée qu'au mois de mai 2007. Cependant, le rapport a été intégré sur le site LCSQA en tant que rapport concernant l'exercice 2006.

- **La rédaction d'un rapport commun INERIS-LNE concernant l'étude d'inter comparaison laboratoire réalisée en 2006 :**

Ce travail vient remplacer le complément à l'exercice d'inter comparaison (envoi des filtres chargés) qui a été différé en 2008. Le rapport a été intégré sur le site LCSQA au titre de l'exercice 2006 : Essai d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Rapport final. INERIS-LNE. Décembre 2006.

- **La réalisation d'études terrain et de laboratoire concernant les « denuders » à ozone présents sur le marché :**

L'étude terrain a consisté à mettre en œuvre 2 appareils haut débit (DA80) dont un équipé de « denuder » à ozone et un appareil bas débit (PARTISOL spéciation) avec quatre canaux fonctionnant en parallèle, dont deux équipés des « denuders » à ozone. Toutes les têtes de prélèvement étaient des PM₁₀.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec AIRPARIF qui a très rapidement accepté et mis à notre disposition le site de Gennevilliers.

Compte tenu des faibles concentrations rencontrées et afin de bien exploiter les résultats obtenus, le test de Student a été effectué sur un certain nombre de HAP représentatifs, afin de comparer les moyennes obtenues dans des configurations de fonctionnement différentes.

Les résultats obtenus montrent une très bonne répétabilité des mesures effectuées avec le Partisol Spéciation pour les deux canaux fonctionnant dans la même configuration.

En ce qui concerne la reproductibilité des mesures effectuées avec deux appareils différents travaillant dans la même configuration, celle-ci peut être considérée comme étant bonne dans le cas des mesures effectuées avec les « denuders » à ozone (sauf pour le COR). Mais elle se dégrade pour tous les HAP sauf pour le B[a]P et le B[e]P, dans le cas des mesures effectuées avec les appareils non munis de « denuder ».

En ce qui concerne la différence observée entre les appareils munis ou non de « denuder » à ozone, les moyennes observées sont significativement différentes uniquement pour le B[a]P et le B[a]A dans le cas de l'appareil bas débit (Partisol Spéciation). Les écarts observés pour ces deux composés étant de l'ordre de 9% et 6% respectivement.

Cependant, même si l'écart observé est faible et uniquement identifié sur l'appareil bas débit, compte tenu des travaux de recherche actuellement menés en France et des faibles concentrations en B[a]P observés, ces résultats doivent être confirmés par des essais réalisés sur des sites et/ou des périodes différentes afin d'établir une base de données suffisamment importante permettant de tirer des conclusions.

En ce qui concerne l'étude en laboratoire, l'appareil de prélèvement équipé de la tête PM₁₀, spécifique pour « denuder » à ozone, a été placé à l'extérieur du laboratoire de l'INERIS. La tête de prélèvement a été alimentée par un générateur d'ozone haute concentration, et les concentrations d'ozone ont été mesurées dans l'air ambiant et en sortie de « denuder » à ozone avec des analyseurs en continu.

En ce qui concerne les concentrations en ozone en sortie du « denuder » on observe que celles-ci sont variables et dépendantes d'une part, des concentrations d'ozone en entrée de la tête de prélèvement, et d'autre part des conditions météorologiques, et plus spécifiquement de l'humidité. Cependant, cette variabilité implique également qu'un re-conditionnement « spontané » du « denuder » doit pouvoir avoir lieu au cours de la journée.

Compte tenu de la durée limitée de l'essai, des échanges d'expériences supplémentaires seront réalisées en 2008 notamment avec les Allemands du groupe CEN, effectuant le même type de mesures.

- La poursuite de l'étude de la contribution de la source « chauffage au bois » avec l'analyse des traceurs spécifiques :

Suite à l'étude préliminaire effectuée en 2007, il s'est avéré que la surveillance de certains traceurs de la combustion du bois (lévoglucosan et métoxyphenols) ainsi que du carbone élémentaire et du carbone organique (EC/OC), en complément de la mesure des HAP pourrait donner des informations intéressantes quant à la contribution de cette source à la qualité de l'air extérieur.

De ce fait, la poursuite de cette opération en collaboration avec les AASQA sur les grandes agglomérations françaises se poursuivra en 2008. Pour cela et tenant compte des résultats obtenus en 2007, une nouvelle méthodologie de travail a été proposée cette année.

L'étude réalisée en 2008 sera également effectuée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME-Polytech'Savoie) de l'Université de Savoie, et le laboratoire de glaciologie de l'Université de Grenoble.

- **La poursuite des travaux en appui au MEDAD et l'ADEME :**

Cet appui en 2007 s'est traduit par :

- la participation à l'étude des PSQA concernant les HAP : réalisation d'un bilan et participation à la journée de rendu des résultats aux AASQA,
- la participation au GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb » piloté par l'ADEME et chargé de rédiger un guide proposant une stratégie de surveillance commune pour les HAP et les métaux,
- la participation aux réunions du groupe 21 du CEN concernant les HAP.

2. INTRODUCTION

La quatrième directive fille concernant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les métaux a été promulguée le 15 décembre 2004 (directive 2004/107/CE). La surveillance des HAP et des métaux dans l'air ambiant devient de ce fait obligatoire et les pays membres avaient jusqu'au 15 février 2007 au plus tard pour mettre en œuvre les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive.

Depuis plusieurs années les travaux du LCSQA sur les HAP ont comme principal objectif de proposer aux AASQA une méthode de prélèvement et d'analyse fiable, facile de mise en œuvre et conforme à cette directive ainsi qu'aux protocoles normalisés en cours d'élaboration au sein du TC 264 WG 21 du CEN.

En décembre 2006 le projet de norme « PrEN 15449 - Qualité de l'air – Méthode de mesurage de la concentration de Benzo[a]Pyrène dans l'air ambiant » a été soumis à enquête auprès des états membres.

Après le vote négatif de la France et des réserves sur l'utilité du « denuder¹ » formulées par la Grande Bretagne, l'Allemagne et l'Autriche, et suite aux échanges entre le groupe et la DG ENV au TC 264, il a été décidé que la norme serait publiée avec dans le corps du texte seulement les chapitres concernant la partie analytique, les méthodes de prélèvement, avec ou sans « denuder » à ozone, étant présentées dans des annexes informatives.

De ce fait, un chapitre d'introduction a été rajouté afin de présenter la problématique « ozone » ainsi que l'état actuel des connaissances et les raisons pour lesquelles les « denuders » à ozone ne peuvent pas être intégrés dans la partie normative de ce projet de norme (absence de validation, absence d'équivalence vis à vis de la norme EN 12341...). Dans cette introduction est également rappelée l'importance de réaliser des travaux complémentaires afin d'alimenter une base de données suffisamment importante dans l'avenir.

Compte tenu de l'évolution rapide des discussions et des dispositions prises au sein du groupe de normalisation, les travaux du LCSQA sur les HAP en 2007 ont surtout porté sur (voir fiche HAP/LCSQA présentée en annexe 1) :

- La mise à jour du rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse du Benzo[a]pyrène qui n'a pas pu être réalisée qu'au mois de mai 2007,
- des études terrain concernant les « denuders » à ozone présents sur le marché, ainsi qu'une étude en laboratoire laquelle a remplacé les travaux concernant la contribution au calcul des incertitudes, différée en 2008 afin de démarrer en même temps et en parallèle les travaux sur le guide incertitudes.

¹ « denuder » : également appelé « scrubber »

En parallèle, les travaux suivants ont également été réalisés :

- Participation à l'étude des PSQA concernant les HAP : réalisation d'un bilan et participation à la journée de rendu des résultats aux AASQA,
- Rédaction d'un rapport commun INERIS-LNE concernant l'étude d'inter-comparaison réalisée en 2006 (Essai d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Rapport final. INERIS-LNE. Décembre 2006). Ce travail non prévu en 2007 a remplacé le complément à l'exercice d'inter-comparaison (envoi des filtres chargés) qui a été différé en 2008,
- Participation et contribution au GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb » piloté par l'ADEME et chargé de rédiger un guide proposant une stratégie de surveillance commune pour les HAP et les métaux,
- Proposition de poursuivre l'étude de la contribution de la source chauffage au bois via l'analyse des traceurs spécifiques à cette source : le lévoglucosan et les métoxyphénols.

De plus, nous avons continué à participer aux réunions CEN concernant les HAP. Cette partie est présentée dans le rapport normalisation du LCSQA mais rappelée dans ce rapport pour mémoire.

3. TRAVAUX EN LIEN DIRECT AVEC LE GT « POLLUANTS DE LA IV^{ÈME} DIRECTIVE FILLE ET PLOMB »

Les travaux en lien direct avec le GT « polluants de la IV^{ème} directive fille et plomb », ont porté d'une part, sur l'assistance aux AASQA, l'ADEME et le MEDAD, mais également sur la réalisation des études terrain visant à évaluer l'efficacité des « denuders » à ozone présents sur le marché. Ces travaux ont été complétés par la rédaction d'un rapport commun INERIS-LNE sur l'exercice d'inter-comparaison réalisé en 2006², et la participation aux travaux de normalisation du GT 21 du CEN.

3.1 ASSISTANCE AUX AASQA, ADEME ET MEDAD

En 2007 les travaux d'assistance ont porté sur l'étude des PSQA concernant la partie HAP, la mise à jour du rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse du Benzo[a]pyrène dans l'air ambiant³, et bien évidemment par la participation au groupe de travail national concernant les polluants de la IV^{ème} directive fille et le plomb.

3.1.1 TRAVAUX RELATIFS AUX PSQA

En début d'année 2007 les travaux concernant le bilan des PSQA ont été poursuivis. Des bilans par polluant ainsi que par AASQA ont ainsi été présentés au MEDAD. Celui-ci a par la suite envoyé par courrier à l'ensemble des AASQA une synthèse des travaux ainsi que toutes les synthèses spécifiques par polluant et par AASQA.

Le 29 juin 2007 une journée PSQA a été organisée par le MEDAD, l'ADEME et le LCSQA afin de présenter aux AASQA les bilans effectués et faire des propositions sur la rédaction des prochains PSQA.

Les transparents ainsi que la synthèse des PSQA concernant les HAP présentés lors de cette journée sont disponibles en annexe 2.

3.1.2 PARTICIPATION AU GT NATIONAL « POLLUANTS DE LA IV^{ÈME} DIRECTIVE FILLE ET PLOMB »

Le GT national « polluants de la IV^{ème} directive fille et plomb » piloté par l'ADEME et auquel participent le MEDAD, le LCSQA et certaines AASQA s'est réuni trois fois en 2007 (février, mai et septembre).

² Essai d'intercomparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Rapport final. INERIS-LNE. Décembre 2006

³ Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Mise à jour de mai 2007. INERIS

L'objectif de ce groupe de travail démarré en septembre 2005, est de rédiger un document décrivant les axes de recommandations stratégiques pour la réalisation des évaluations préliminaires mais également pour la surveillance des métaux lourds, des HAP et du plomb dans l'air ambiant. Sont traités par ce groupe de travail entre autres :

- les critères sur le zonage au sein des AASQA,
- le choix des sites de prélèvement en zone urbaine, proximité automobile, proximité industrielle,
- le nombre de sites à instrumenter pour la réalisation des évaluations préliminaires,
- la périodicité des mesurages et méthodes à appliquer pour la réalisation des évaluations préliminaires...

En 2007, concernant les HAP, les sujets suivants ont été abordés et traités par l'INERIS :

- point sur les enseignements tirés de l'étude des PSQA,
- compte rendu continu des informations provenant du groupe CEN 21 : résultats du vote, devenir des « denuders » dans le document normatif...
- fréquence de prélèvement : une étude a été demandée au GT « plan d'échantillonnage et reconstitution des données » à partir d'une base des données fournie par AIRPARIF. Cette étude sera présentée dans son intégralité dans l'annexe du rapport LCSQA « *Elaboration de plans d'échantillonnage temporel et reconstitution de données. Guide pratique* » de 2008. Cependant, on peut signaler que malgré une base de données incomplète, et après simulation et comparaison de plans d'échantillonnage différents (systématiques, aléatoires stratifiés ou de groupes de mesures consécutives ou grappes), pour ce qui concerne le B[a]P la réalisation de prélèvements isolés permet d'estimer plus précisément la moyenne annuelle que les prélèvements groupés par semaines,
- recherche des sites industriels les plus émetteurs (bases IREP et BDREP). Cette partie qui a été discutée lors des réunions du groupe de travail, correspond à l'action proposée dans la fiche LCSQA présentée en annexe 1 : « *Approche méthodologique de la surveillance des sources ponctuelles, en application de la Directive* »,
- traitement des blancs et des limites de détection et quantification,
- présentation des études en cours à l'INERIS sur la contribution de la source chauffage au bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur.

En novembre 2007 un séminaire a été organisé par le LCSQA afin de présenter les travaux de ce groupe de travail et donner aux AASQA les premières informations concernant la stratégie à mettre en place pour la surveillance des HAP, des métaux et du plomb afin de répondre aux exigences des directives.

Les transparents qui y ont été présentés sont disponibles en annexe 3.

Le rapport final de recommandations concernant la stratégie de mesure (évaluation préliminaire et surveillance des métaux lourds (AS, Cd, Ni, Pb) et HAP (B[a]P principalement) dans l'air ambiant sera présenté au GT national « Mise en œuvre des directives et stratégies de surveillance réglementaire » et au CPT en début d'année 2008.

3.2 TEST DES « DENUDERS OZONE » PRESENTS SUR LE MARCHÉ

L'objectif de cette étude était de comparer les concentrations en HAP et notamment du B[a]P, déterminées par des systèmes de prélèvement conventionnels et par des systèmes équipés de « denuders » spécifiques au piégeage de l'O₃, afin d'évaluer leur efficacité. Pour ce faire, des essais ont été réalisés dans des conditions environnementales variées en atmosphère réelle et en laboratoire.

Les études en laboratoires n'avaient pas été prévues initialement (cf. fiche LCSQA 2007 présentée en annexe 1). Nous avons préféré différer les travaux concernant les incertitudes à 2008 et réaliser à la place une étude en laboratoire afin d'évaluer l'efficacité du « denuder » à ozone de l'appareil de chez DIGITEL.

Actuellement, seulement deux fabricants commercialisent des « denuders » à ozone adaptables aux appareils de prélèvement habituellement utilisés pour la mesure des HAP par les AASQA. Il s'agit du :

- préleveur haut débit DA80, fabriqué par DIGITEL et commercialisé en France par MEGATEC. Il peut être équipé d'une tête de prélèvement PM₁₀ « équivalente » à la norme EN 12341 (débit de prélèvement = 30 m³.h⁻¹).
- préleveur bas débit PARTISOL spéciation, fabriqué par R & P commercialisé en France par ECOMESURE. Il possède douze canaux de prélèvement et permet de réaliser quatre prélèvements en parallèle sur des cartouches équipées de composantes différentes (débit de 1 m³.h⁻¹ sur chaque canal). La configuration des têtes permet un diamètre de coupure de 10 µm (tête « non équivalente » à la norme EN 12341).

Cependant DIGITEL a arrêté la fabrication et la commercialisation des « denuders » à ozone, suite certainement, à la non prise en compte de ces dispositifs par la future norme CEN pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant (Pr EN 15549).

De ce fait, pour la réalisation de ces essais nous nous sommes rapprochés d'AEA technology en Angleterre, qui avait acheté les derniers « denuders » fabriqués par DIGITEL en vue d'équiper tous les appareils de prélèvement en Grande Bretagne. Suite aux dernières recommandations du GT 21 du CEN et de la future norme prEN 15549, de démarrer la surveillance des HAP avec des appareils non munis des filtres à ozone, nous avons établi avec AEA technology un contrat de prêt pour deux « denuders » afin de réaliser nos essais.

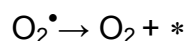
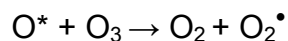
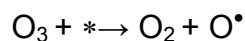
Des « denuders » ont également été prêtés aux Allemands pour effectuer le même type de tests en milieu industriel.

La structure des deux « denuders » testés (un par type d'appareil haut et bas débit) est identique. Il s'agit de deux cylindres de taille différente (cf figure 1) en céramique ayant une structure en nid d'abeilles. Cette structure est revêtue d'une couche d'oxyde de manganèse (MnO_2), qui colore le « denuder » en brun foncé et dont la fonction est d'activer le catalyseur.



Figure 1. « Denuders » pour digitel DA80 (gauche) et partisol Spéciation (droite)

La réaction catalysée par l'oxyde de manganèse (représenté par « * » dans les équations ci-dessous) est la suivante :



Avec :

O^{\bullet} : oxygène atomique

O_2^{\bullet} : oxygène moléculaire dans son état excité

Le conditionnement des « denuders » est effectué au four entre 350 et 400 °C durant 24 heures.

3.2.1 ETUDE SUR LE TERRAIN

L'étude de terrain a été effectuée en deux temps :

- Du 2 au 13 juillet 2007 à Chamonix,
- Du 6 août au 13 septembre 2007 à Gennevilliers.

3.2.1.1 MATERIEL ET METHODE ANALYTIQUE

Dans les deux cas 2 DA80 et l'appareil PARTISOL spéciation ont été installés sur le terrain, tous équipés de têtes de prélèvement PM₁₀.

Un des DA80 était équipée d'une tête de prélèvement spécifique afin de pouvoir installer le « denuder » à ozone. L'autre DA80 était équipé d'une tête de prélèvement classique (voir figure 2).

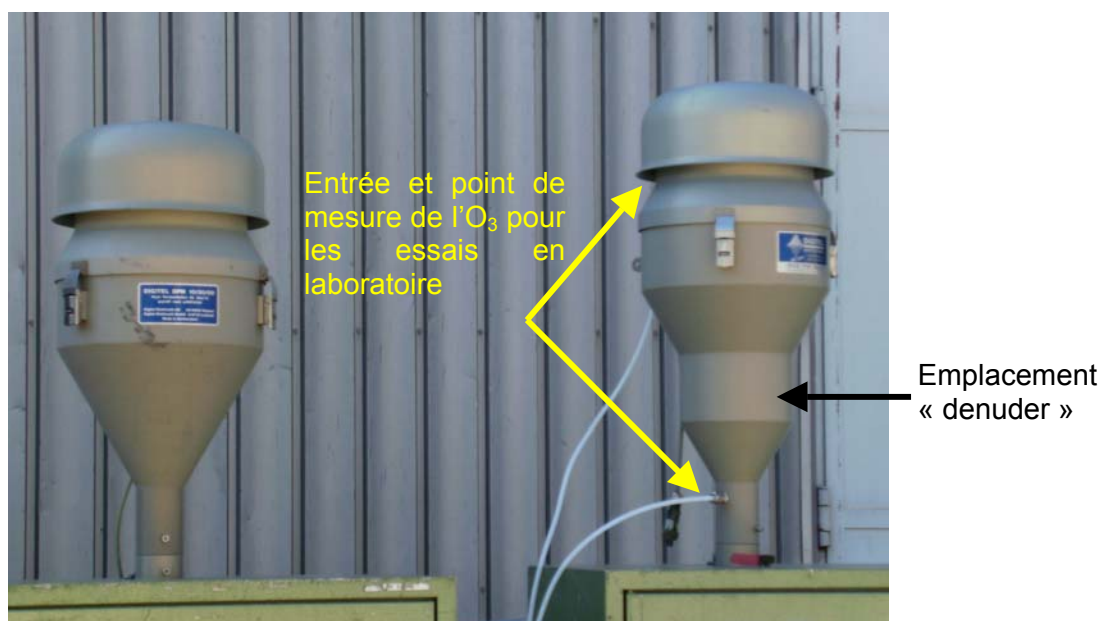


Figure 2. Tête de prélèvement PM₁₀ spécifique pour « denuder » (droite) et tête de prélèvement PM₁₀ classique (gauche)

En ce qui concerne le PARTISOL spéciation, quatre canaux équipés de deux cartouches de prélèvement classiques et de deux cartouches équipées de « denuders » à ozone ont été mis en parallèle. Cette configuration a été choisie afin d'étudier la répétabilité des mesures effectuées avec le même type d'appareil et de la comparer aux écarts qui seraient obtenus entre les cartouches munies ou non de « denuder » à ozone.

Pour la campagne de Chamonix un pas de temps de 12 heures a été choisi afin de rester homogène par rapport au pas de temps choisi par l'université de Savoie. Pour la campagne de Gennevilliers le pas de temps était de 24 heures à raison de quatre prélèvements par semaine, les week-ends n'étant pas compris.

Seuls des filtres en fibres de quartz ont été utilisés pour cette campagne (la phase gazeuse n'a pas été étudiée). Les filtres ont été conditionnés au préalable, au four à 500 °C pendant une nuit.

Une fois au laboratoire, ils 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 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 (les HAP préconisés par la directive sont en gras).

17 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[e]pyrène (B[e]P)*, ***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)***, *benz[(g,h,i)]perylène (B[ghi]P)*, ***indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP)*** et *coronène (COR)*.

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 pour un prélèvement haut débit et 0,04 et 0,4 ng/m³ pour un prélèvement bas débit.

En outre, quatre HAP oxygénés ont été analysés: 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral), par HPLC en phase inverse et détection UV.

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour ces campagnes, est de l'ordre de 20 ng/ml, soit 0,027 ng/m³ pour un prélèvement haut débit.

Des blancs de laboratoire et des blancs de terrain ont également été effectués. Lors de la campagne de Chamonix des traces de HAP légers (NAP, AC, FLN, PHE et ANT) ont été identifiés sur les filtres de terrain (< 4 ng/filtre). Compte tenu d'une part, des résultats des blancs, et d'autre part, de la volatilité importante de ces composés habituellement prélevés sur des mousses en polyuréthane, les résultats obtenus pour ces composés n'ont pas été pris en compte dans l'exploitation des données. Les blancs de terrain réalisés lors de la campagne de Gennevilliers n'ont pas révélé de trace de HAP.

3.2.1.2 CHOIX DES SITES

Le choix de Chamonix pour réaliser cette étude a été fait selon les critères suivants :

- des essais du LCSQA relatifs à la réactivité de l'ozone avaient déjà eu lieu sur le même site en février 2005 (cf. rapport LCSQA. Etudes en vue de la surveillance des HAP - rapport 2/2- de novembre 2005),
- des données sur les concentrations en HAP étaient disponibles grâce au programme POVA (POLution des Vallées Alpines),
- le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'université de Savoie souhaitaient tester sur la même période un « denuder » à ozone de fabrication artisanale (Iodure de Potassium -KI- déposée sur un cylindre en structure en nid d'abeille) adaptable aux préleveurs haut débit.

Ainsi, par le choix de ce site nous voulions d'une part, confirmer les résultats obtenus en 2005 lesquels avaient été perturbés par la mise en évidence d'un problème analytique lors de l'extraction des (cf. ERRATUM du rapport LCSQA. Etudes en vue de la surveillance des HAP - rapport 2/2- de novembre 2005), et d'autre part, comparer les performances de deux « denuders » de caractéristiques différentes.

Malheureusement, après 7 jours de pluie ininterrompue nous avons décidé d'annuler la campagne. Seules les données d'une journée (07/07/07) ont pu être exploitées.

Afin de pouvoir mener à bien cette étude, nous nous sommes rapprochés en urgence d'AIRPARIF et sollicité leur collaboration pour réaliser cette étude sur le site de Gennevilliers.

AIRPARIF a répondu positivement et a participé à cette étude en mettant à disposition le site de Gennevilliers, deux DA80 ainsi que son personnel durant tout le mois d'août. Le personnel INERIS a pris le relais durant la première quinzaine du mois de septembre. Compte tenu de la durée de la campagne le « denuder » à ozone de l'appareil haut débit, a été changé tous les 15 jours par un « denuder » fraîchement conditionné.

3.2.1.3 RESULTATS OBTENUS

Au total, et en tenant compte de la seule journée exploitable de la campagne de Chamonix, 21 jours de données ont pu être exploités. Deux jours de la campagne de Gennevilliers ont du être exclus en raison de problèmes techniques.

Pour l'interprétation des résultats, seulement quelques HAP ont été retenus. Bien évidemment le B(a)P, mais également le COR, le B(a)A, le B(b)F et le B(e)P. Les concentrations moyennes obtenues pour les autres HAP sont présentées en annexe 4.

Le COR a été choisi parce que dans l'échelle de réactivité qualitative établie par Hoyau en 1997 et présentée ci dessous, il a la même réactivité que le B[a]P. Ensuite, le B[a]A et le B[b]F ont été choisis parce qu'ils se trouvent dans les deux groupes suivants par ordre de réactivité décroissante. Le B(e)P quant a lui, a été choisi en tant que HAP stable et très peu réactif.

B[A]P, ANT, COR > B[a]A, B[ghi]P > IP, B[b]F, B[k]F > PY, CHR, B[e]P, FL
(> signifie plus réactif que)

La somme des HAP essentiellement présents en phase particulaire (du pyrène jusqu'au coronène) a également été étudiée.

Les concentrations moyennes obtenues durant la période d'étude pour ces composés ainsi que pour les particules PM₁₀ et l'ozone (données fournies par AIRPARIF), sont présentées dans le tableau suivant.

| | B[a]P | COR | B[a]A | B[b]F | B[e]P | HAPpart | PM ₁₀ | O ₃ |
|--------|-------------------|-------|-------|-------|-------|---------|-------------------|----------------|
| | ng/m ³ | | | | | | µg/m ³ | |
| PS-D1 | 0,131 | 0,096 | 0,110 | 0,207 | 0,276 | 1,489 | 20,958 | 34,216 |
| PS-D2 | 0,133 | 0,107 | 0,103 | 0,199 | 0,273 | 1,418 | | |
| PS-1 | 0,126 | 0,098 | 0,114 | 0,211 | 0,285 | 1,511 | | |
| PS-2 | 0,116 | 0,096 | 0,113 | 0,205 | 0,271 | 1,450 | | |
| DA80 | 0,117 | 0,077 | 0,115 | 0,200 | 0,292 | 1,409 | | |
| DA80-D | 0,110 | 0,078 | 0,096 | 0,197 | 0,270 | 1,357 | | |

Tableau 1. Concentrations moyennes en quelques HAP, PM₁₀ et O₃ durant la période d'étude

On observe, par exemple, que les concentrations en B[a]P sont faibles mais représentatives de la période et du type de site de prélèvement (zone urbaine de fond). Il en va de même pour les autres HAP.

Les concentrations en ozone ne sont pas élevées pour la période (août), mais restent assez représentatives de l'été 2007 dont les conditions météorologiques observées n'étaient pas propices à de forts niveaux d'ozone.

La concentration en PM₁₀ est faible mais représentative du site et de la période.

Dans les figures suivantes est présentée la totalité des résultats obtenus pour le B[a]P, avec l'appareil bas débit Partisol spéciation, avec (PS-D1 et PS-D2) et sans (PS-1 et PS-2) « denuder » à ozone (figure 3) et avec les appareils haut débit Digitel (figure 4), avec (DA80-D) et sans (DA80) « denuder » à ozone.

Dans le cas des appareils haut débit, dans la figure 4 sont également précisés les dates auxquelles les « denuders » étaient changés, ainsi que les épisodes pluvieux.

En effet, les travaux allemands présentés au groupe CEN ont mis en évidence une influence non négligeable de la présence d'humidité dans l'efficacité des « denuders » des appareils à haut débit, certainement due à leur grande taille et leur grande capacité d'absorption.

On observe qu'il est difficile de tirer des conclusions à partir des données brutes sans une exploitation préalable. Cependant, en ce qui concerne les appareils haut débit, le conditionnement de filtre ne semble pas avoir un effet très marqué dans les résultats obtenus.

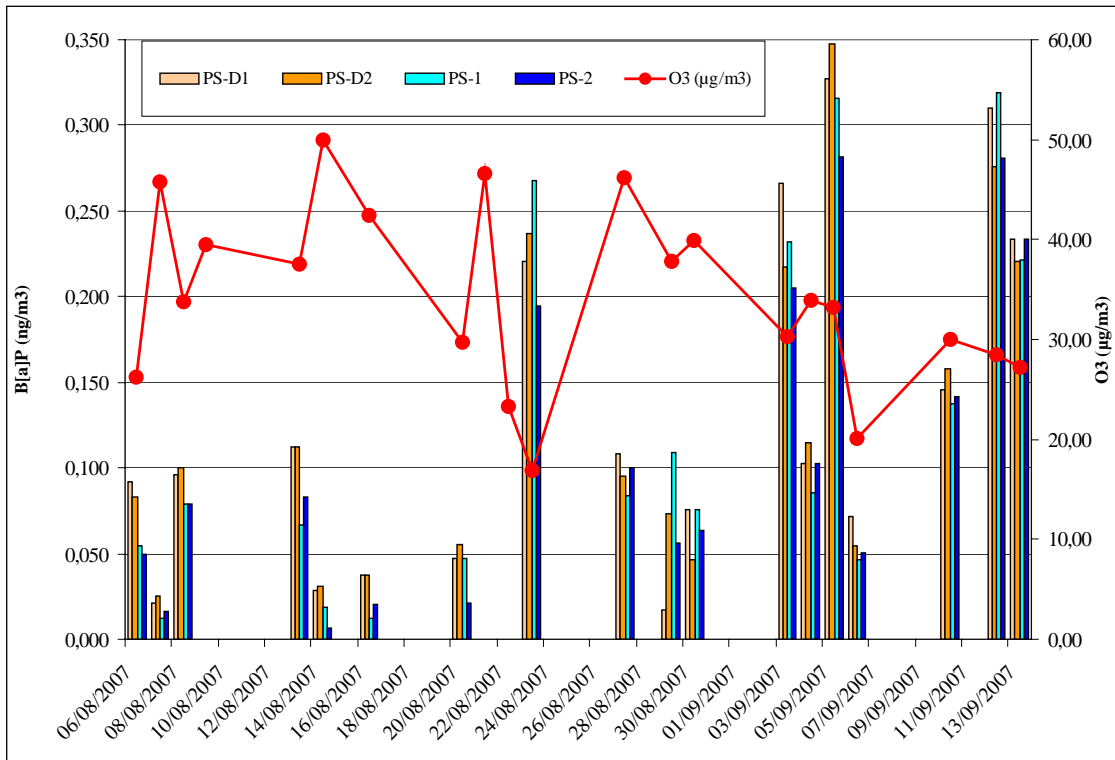


Figure 3. Résultats du B[a]P avec l'appareil partisol Spéciation

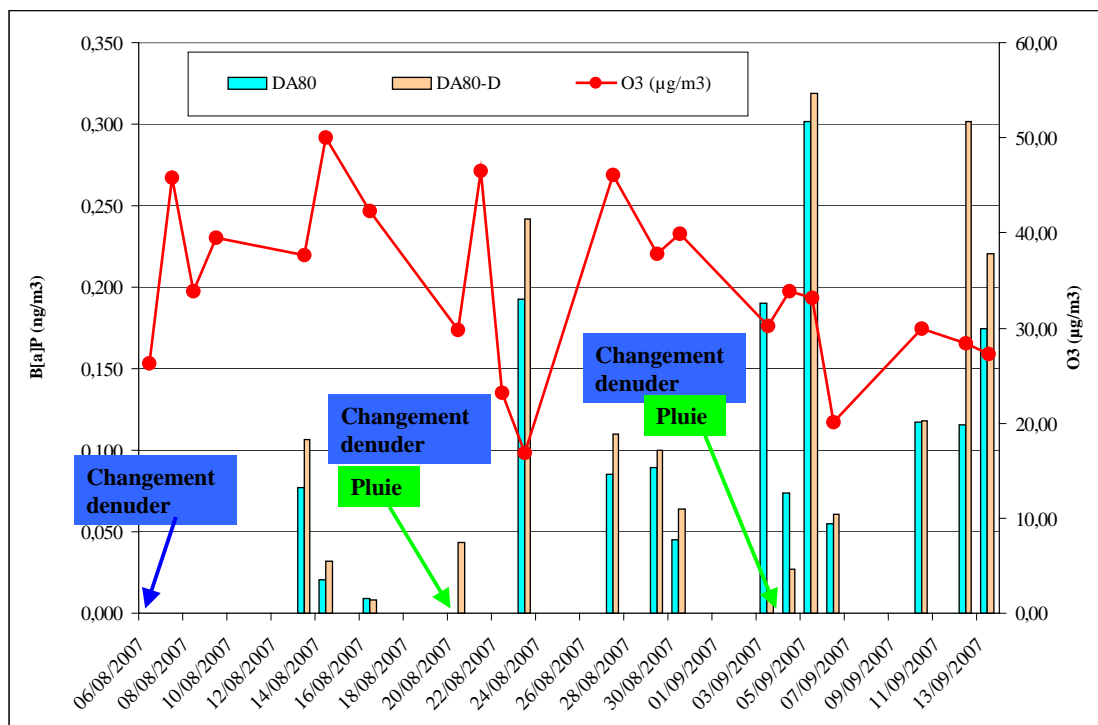


Figure 4. Résultats du B[a]P avec l'appareil Digital

Dans la figure suivante est présentée la concentration moyenne obtenue pour le B[a]P pendant toute la durée de la campagne et pour chaque configuration.

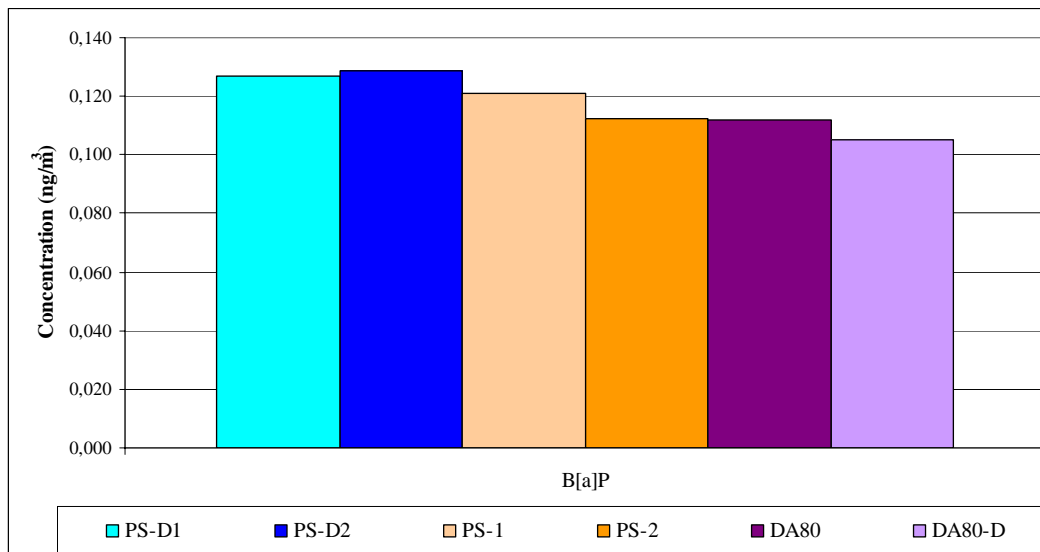


Figure 5. Concentrations moyennes obtenues pour le B[a]P durant toute la période (ng/m³)

Au vu des résultats obtenus, il est difficile de tirer des conclusions sur des moyennes aussi faibles et sur des valeurs aussi proches. De ce fait, afin de bien exploiter les résultats obtenus, pour chaque polluant cité en début du paragraphe, le test de Student a été effectué afin de comparer les moyennes obtenues dans les configurations suivantes :

- avec deux têtes de prélèvement du même appareil fonctionnant dans la même configuration : Partisol Spéciation avec « denuder » (PS-D1 et PS-D2) et Partisol Spéciation sans « denuder » (PS-1 et PS-2),
- avec deux appareils différents fonctionnant dans la même configuration : Partisol Spéciation et DA 80 avec « denuder » (PS-D et DA80-D) et Partisol Spéciation et DA 80 sans « denuder » (PS et DA80),
- avec les mêmes appareils fonctionnant dans des configurations différentes : Partisol Spéciation avec et sans « denuder » (PS-D et PS) et DA80 avec et sans « denuder » (DA80-D et DA80).

Le test de Student consiste à calculer la grandeur t :

$$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} / S_d$$

avec d et S_d étant la moyenne et l'écart type de la différence de chaque pair de valeurs et n le nombre de pair des valeurs.

et à comparer la valeur absolue ainsi obtenue avec le facteur t de la table à un niveau de confiance de 95 %.

Pour cet essai, les moyennes calculées pour chaque composé à partir de nombre n de paires de mesures exploitables pour chaque configuration, ne sont pas considérées comme significativement différentes pour un niveau de confiance de 95 % si la valeur calculée est inférieure aux valeurs du tableau 2.

| Nombre de degrés de liberté (n-1) | Facteur t pour un intervalle de confiance de 95% issu de la table | Type de configuration concernée |
|-----------------------------------|---|--|
| 21 | 2,086 | PS-D1 / PS-D2, PS-1 / PS-2 et PS-D et PS |
| 16 | 2,131 | DA80-D/DA80, PS-D/DA80D et PS/DA80 |

Tableau 2. Facteur t et nombre de degrés de liberté utilisés en fonction de la configuration étudiée

En effet, pour chaque HAP et chaque configuration des paires de mesures différentes ont du être utilisées pour le calcul en raison des problèmes techniques rencontrés avec certains appareils (problème de lecture de carte durant 3 jours sur un DA80) ou des valeurs en dessous des limites de détection pour certains composés. Seuls des paires de données complètes ont été prises en compte pour les tests.

Dans le tableau suivant sont présentées les grandeurs t de Student obtenues, avec en gras, les valeurs dépassant les facteurs t présentés dans le tableau 2, ce qui implique que les moyennes sont significativement différentes.

| HAP | Même appareil | | | | Appareil différent | |
|-----------------|--------------------|-------------|--------------------------|---------------|--------------------|--------------|
| | Même configuration | | Configuration différente | | Même configuration | |
| | PS-D1 / PS-D2 | PS-1 / PS-2 | PS-D / PS | DA80-D / DA80 | PS-D / DA80-D | PS / DA80 |
| B[a]P | 0,345 | 1,676 | 2,889 | 0,510 | 1,407 | 1,858 |
| COR | 0,200 | 1,705 | 1,243 | 1,150 | 3,127 | 3,964 |
| B[a]A | 1,837 | 0,233 | 2,241 | 1,050 | 1,701 | 3,100 |
| B[b]F | 1,127 | 0,886 | 0,986 | 1,569 | 0,373 | 2,558 |
| B[e]P | 0,289 | 1,083 | 0,502 | 0,868 | 0,188 | 1,354 |
| HAP part | 1,491 | 1,131 | 0,910 | 0,713 | 0,881 | 2,395 |

PS-D : moyenne de PS-D1 et PS-D2

PS : moyenne de PS-1 et PS-2

Tableau 3 Valeurs du facteur t de Student pour chaque configuration

On observe une très bonne répétabilité des mesures effectuées avec le Partisol Spéciation pour les deux têtes fonctionnant dans la même configuration avec des moyennes non significativement différentes pour tous les HAP.

En ce qui concerne la reproductibilité des mesures effectuées avec deux appareils différents travaillant dans la même configuration, celle-ci peut être considérée comme étant bonne dans le cas des mesures effectuées avec les deux appareils utilisant un « denuder » à ozone (sauf pour le COR), mais se dégrade pour tous les HAP sauf pour le B[a]P et le B[e]P, dans le cas des mesures effectuées avec les appareils non munis de « denuder ».

Pour le COR, les faibles concentrations mesurées (cf tableau 1) proches des limites de quantification dans le cas des prélèvements bas débit, rend difficile la comparaison des moyennes obtenues avec un appareil bas et haut débit. Pour les autres HAP, la réactivité seule, ne peut être en cause puisque les moyennes obtenues ne sont pas significativement différentes pour le B[a]P composé le plus réactif. Les faibles concentrations mesurées plus difficiles à quantifier pour un prélèvement bas débit pourraient être à l'origine de ces différences. Il serait important de refaire cette même étude en 2008 avec des concentrations plus importantes en HAP.

En ce qui concerne la différence observée entre les appareils munis ou non de « denuder » à ozone, les moyennes observées sont significativement différentes uniquement pour le B[a]P et le B[a]A dans le cas de l'appareil bas débit. Les écarts observés avec le Partisol Spéciation pour ces deux composés sont de l'ordre de 9% et 6% respectivement.

Lors des travaux présentés par les Allemands dans le groupe CEN (cf. 3.3.2) effectués à proximité d'un site industriel, le même écart de 10% pour le B[a]P a pu être observé. Malheureusement les niveaux de concentrations en B[a]P mesurés durant la période d'essai n'ont pas été précisés.

Compte tenu de l'incertitude liée au prélèvement et à l'analyse des HAP cette différence a été considérée comme non significative par le groupe 21 du CEN.

Cependant, même si le même écart a été observé à Gennevilliers et uniquement sur l'appareil bas débit, compte tenu des travaux de recherche actuellement menés en France⁴ et les faibles concentrations en B[a]P observés, ces résultats doivent être confirmés par des essais réalisés sur des sites et/ou des périodes différentes afin d'établir une base de données suffisamment importante permettant de tirer des conclusions.

3.2.2 ETUDE EN LABORATOIRE

Afin de vérifier l'efficacité des « denuders » à ozone et d'établir la durée optimale de fonctionnement de ceux-ci. Nous avons décidé d'effectuer une petite étude de laboratoire afin de compléter les études des Allemands qui ont défini une durée de vie des « denuders » d'environ 3 à 4 jours seulement (cf. 3.3.2).

⁴ M. Goriaux, B. Jourdain, H. Wortham, B. Temine, J.-L. Besombes, N. Marchand, **A. Albinet, E. Leoz-Garziandia**. « Field comparison of PAH measurements using a low flow denuder device and conventional sampling systems ». *Environmental Science & Technology* (2006), 40(20), 6398-6404.

Pour cela, l'appareil de prélèvement équipé de la tête PM₁₀ spécifique pour « denuder » à ozone (cf. figure 2) a été placé à l'extérieur du laboratoire de l'INERIS.

La tête de prélèvement a été alimentée via un tube en PTFE par un générateur d'ozone haute concentration de chez LNI.

Trois analyseurs d'ozone de chez Thermo-Environnement (un 49I et deux 49C), installés à l'intérieur du camion laboratoire de l'INERIS ont été utilisés :

- le premier a servi à vérifier la concentration en ozone générée en le connectant à la sortie basse concentration du générateur,
- le deuxième a été utilisé pour suivre la concentration ozone ambiante
- le troisième a été utilisé pour mesurer la concentration en ozone en sortie de la tête de prélèvement en aval du « denuder ».

Les trois analyseurs ont été étalonnés dans la gamme 0-500 ppb avec un photomètre de référence de type 49 PS de Thermo-Environnement, raccordé au Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).

L'essai a été réalisé pendant 7 jours sans interruption.

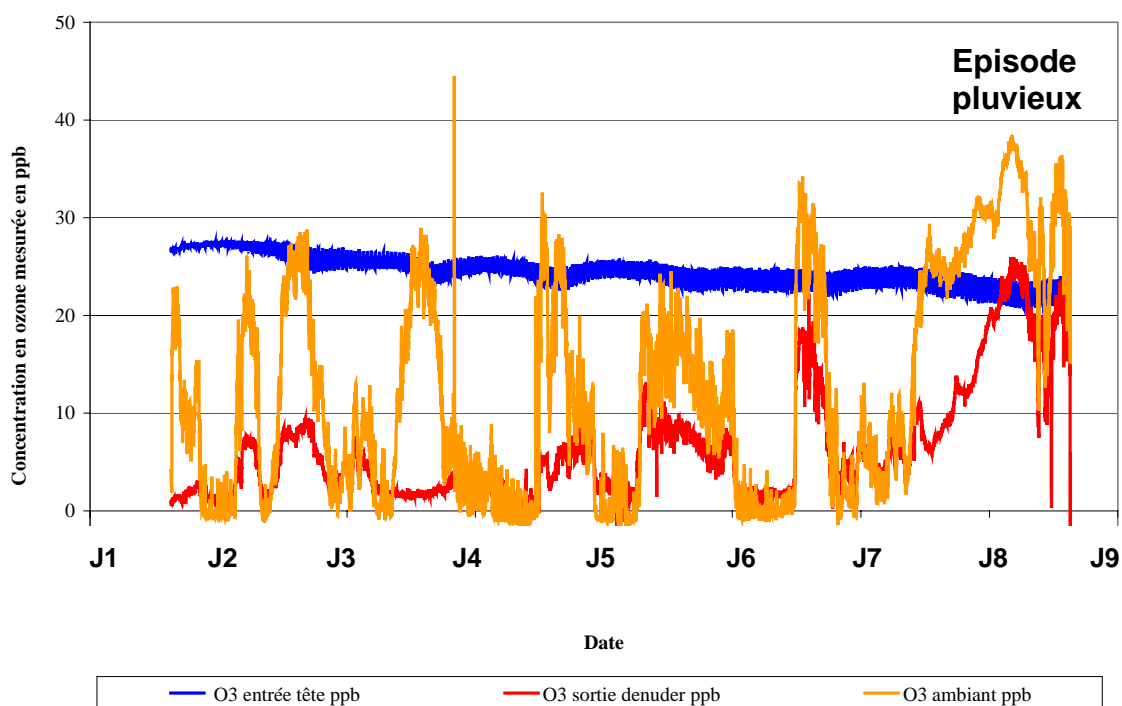


Figure 6. Evolution des concentrations générées en ozone et concentrations mesurées en sortie de « denuder » et dans l'air ambiant

La concentration d'ozone générée était en moyenne de 24,4 ppb durant la période d'essai.

Les concentrations ambiantes quant à elles, présentent une variabilité journalière avec des concentrations minimales observées durant la nuit et en début de matinée.

De ce fait, les concentrations en ozone en entrée de tête de prélèvement sont de l'ordre de 24,4 ppb en soirée et matinée et de l'ordre de 50 ppb au cours de la journée.

En ce qui concerne les concentrations en ozone en sortie du « denuder » on observe que celles-ci sont variables et dépendantes d'une part, des concentrations d'ozone en entrée de la tête de prélèvement, et d'autre part des conditions météorologiques, et plus spécifiquement de l'humidité. Cependant cette variabilité implique qu'un re-conditionnement « rapide » du « denuder » puisse avoir lieu au cours de la journée.

Les résultats obtenus à ce jour, indiquent une efficacité du « denuder » variable au cours de la journée et dépendante des conditions extérieures (conditions météorologiques, concentration en ozone...).

Compte tenu de la durée limitée de l'essai, des expériences supplémentaires seront réalisées en 2008 et des échanges seront effectués avec les Allemands du groupe CEN, effectuant le même type de mesures.

3.3 CONTRIBUTION AUX TRAVAUX DE NORMALISATION

Cette partie est intégrée dans le rapport « réglementation et normalisation » du LCSQA et présentée dans ce document pour mémoire.

3.3.1 PREN 15449 - QUALITE DE L'AIR – METHODE DE MESURAGE DE LA CONCENTRATION DE BENZO[A]PYRENE DANS L'AIR AMBIANT

En 2007 le projet de norme pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant a constamment évolué, ce qui a rendu difficile la communication auprès des AASQA des recommandations élaborées par la future norme.

Pour rappel, le « *PrEN 15449 - Qualité de l'air – Méthode de mesurage de la concentration de Benzo[a] Pyrène dans l'air ambiant* » a été soumis à l'enquête CEN fin 2006.

Au cours de la réunion du mois de février 2007, le dépouillement des commentaires des différents états membres a été effectué. Même si la France a été le seul pays à voter négativement contre le projet de norme, d'autres pays tels que la Grande Bretagne, l'Allemagne et l' Autriche ont émis des réserves quant à l'obligation d'utiliser un « denudeur » à ozone dont la pertinence et l'efficacité n'avaient pas été complètement validées.

Suite aux commentaires des membres du groupe ainsi que de la DG ENV de la Commission (Andrej KOBE), qui est venu se joindre aux discussions à la demande du groupe, il a été décidé de soumettre au CEN/TC 264 les options suivantes :

- Option 1 : Publier la norme en l'état avec utilisation des scrubbers à ozone sans validation du dispositif (avec cette option les incertitudes requises par la directive risquent de ne pas être respectés).
- Option 2 : Publier la norme sans utilisation des scrubbers à ozone sachant que les concentrations en B[a]P peuvent être sous estimées (avec cette option les incertitudes requises par la directive sont probablement respectées).
- Option 3 : Publier une « Technical Specification » (fascicule de documentation) proposant les options ci-dessus mais pouvant être revue après 2 ans, après que des études complémentaires de validation aient été menées.

Au cours de la deuxième réunion du groupe ces options ont été encore discutées, et de nouvelles propositions ont été proposées afin d'être soumises au TC 264 :

- Effectuer la surveillance du B[a]P en Europe avec des appareils sans « denudeurs » à ozone afin de garantir la comparabilité des résultats,
- Effectuer des mesures en parallèle avec deux appareils, l'un étant équipé et l'autre sans « denudeur » à ozone. Il conviendrait de disposer d'au moins un site tous les 100 000 km² avec 3 sites au maximum par état membre, ceci afin de constituer une base de données suffisamment importante en Europe en vue de la future révision de la norme. Les sites de prélèvement devront être installés en fond urbain, sur un site où la moyenne annuelle en B[a]P est, ou est susceptible d'être supérieure à 0,5 ng/m³. Les six autres HAP devront également être mesurés. Les résultats devront être publiés et dans la mesure du possible il conviendra de décrire les facteurs régionaux ayant une influence sur la dégradation du B[a]P.
- Publier la norme en tant que « Technical Specification » (fascicule de documentation) pouvant être revue après 2 ans afin de pouvoir la réviser rapidement.

La réponse du TC 264 aux propositions du groupe 21 a été communiquée à Teddington (juillet 2007) par l'animateur du GT 21 : le TC 264 souhaite que la norme soit publiée avec dans la partie normative seulement les chapitres concernant la partie analytique ; les méthodes de prélèvement, que ce soit avec ou sans « denudeur » à ozone, étant présentées dans des annexes informatives.

De ce fait, un chapitre introduction a été rajouté afin de présenter la problématique « ozone » ainsi que l'état actuel des connaissances et les raisons pour lesquelles les « denudeur » à ozone ne peuvent pas faire partie de la partie normative de ce projet de norme. Dans ce chapitre est également rappelée l'importance de réaliser des travaux complémentaires afin d'alimenter une base de donnée suffisamment importante dans l'avenir.

Le projet est actuellement soumis au vote formel.

3.3.2 TRAVAUX COMPLEMENTAIRES

En complément au projet de norme et comme demandé dans la partie « introduction », les Allemands ont réalisé quelques essais comparatifs durant l'été 2007 entre deux appareils haut débit (DA80), le premier avec et le second sans « denudeur » à ozone. Les essais ont eu lieu à proximité d'un site industriel, et ont porté sur l'efficacité des « denudeurs », le mesurage des HAP (surtout le B[a]P) et des PM₁₀.

Ces premiers résultats montrent que les concentrations des PM₁₀ sur l'appareil muni d'un « denudeur » à ozone sont un peu plus faibles que celles mesurées par l'appareil sans « denudeur », mais la différence ne paraît pas significative (à vérifier).

En ce qui concerne les « denudeurs », le dispositif n'est plus efficace après 3 ou 4 jours d'essai.

Pour le B[a]P la différence entre les résultats des deux appareils est minime et non significative. Les essais continueront en 2008.

La France a également effectué la même étude comparative, avec les deux mêmes appareils en parallèle, et un appareil bas débit avec des systèmes de prélèvement avec et sans « denudeur » à ozone. Ces études ont été effectuées sur le site de Gennevilliers d'AIRPARIF durant l'été 2007. Les résultats obtenus seront présentés à la prochaine réunion de normalisation du CEN.

Pour mémoire, les principales raisons ayant conduit le groupe CEN TC 264 WG 21 à ne pas normaliser l'utilisation de ce type de dispositif sont :

- L'absence de validation du « denuder » dans différentes conditions ambiantes : les derniers résultats montrent une nette diminution de l'efficacité des scrubbers en présence d'atmosphère humide après seulement deux heures de prélèvement,
- L'absence d'équivalence vis à vis de la norme EN 12341 (PM₁₀) des dispositifs munis de « denuders » présents sur le marché,
- Le nombre insuffisant des données obtenues lors des essais terrain du WG21 (<60) qui ne permet pas la validation de la méthode,
- L'absence sur le marché d'un nombre suffisant d'appareils munis de scrubbers : un seul appareil (partisol spéciation) est actuellement disponible (appareil bas débit, non recommandé par le LCSQA et non équivalent à la norme EN 12341).

3.3.3 MESURE DU B[A]P DANS LES DEPOTS

Pour rappel, un protocole a été rédigé en vue de réaliser les essais en laboratoire et sur le terrain nécessaires à la rédaction de la norme. L'INERIS participe aux essais pour la partie analytique et ORAMIP pour les essais sur le terrain.

Pour les essais de terrain, trois types d'appareils ont été choisis : les jauges cylindriques, les collecteurs de dépôt humide et les collecteurs Bergerhoff.

Pour les essais en laboratoire, deux techniques d'extraction ont été choisies : l'extraction liquide/liquide et l'extraction par disque hydrophile vinylbenzène (speedisk). Suite aux tests préliminaires effectués par les laboratoires participants aux essais inter laboratoires, le GT 21 a décidé d'inclure les deux techniques de préparation des échantillons dans la future norme.

3.3.3.1 CAMPAGNE D'INTER COMPARAISON

Des étalons liquides, un extrait réel, des particules de référence en suspension dans l'eau et un échantillon réel d'eau de pluie ont été distribués aux laboratoires participants. Seuls les résultats analytiques ont été présentés à ce jour. De plus, les essais concernant les eaux de pluie devront être refaits compte tenu des faibles concentrations rencontrées.

3.3.3.2 ESSAIS TERRAIN

Les premiers résultats des essais terrain réalisés en Allemagne autour d'un site industriel, montrent que les dépôts secs représentent la moitié des dépôts totaux.

Lors des discussions qui ont suivi, le groupe a demandé à l'animateur du groupe de rédiger un protocole opératoire (SOP) précis pour qu'il soit appliqué dans les prochaines campagnes de terrain. Il a également été demandé aux laboratoires de garantir la quantification de 3 ng de B[a]P en valeur absolue.

3.3.3.3 ESSAIS DE DEGRADATION

Les essais de dégradation ont été effectués aux Pays-Bas durant l'été 2007. Les trois types de préleveurs utilisés dans les essais de terrain ont été utilisés pour cet essai. Des particules de référence ont été déposées dans les appareils de prélèvement en présence d'eau. Deux des trois appareils sont protégés de la lumière.

Les échantillons présents dans chaque préleveur ont été analysés à J=1, J + 7, J + 14, J + 21 et J + 28.

La valeur du B[a]P dans les blancs se situait entre 1 et 3 ng.

Une légère dégradation de certains HAP est observée dans l'appareil non protégé de la lumière. En revanche aucune dégradation du B[a]P n'a été observée. Les tests ont uniquement eu lieu sur les HAP présents dans l'eau et aucun test n'a été effectué sur les HAP présents sur les entonnoirs.

Le rapport est en cours de rédaction.

4. AUTRES TRAVAUX

4.1 ETUDE DE LA CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES (CHAUFFAGE DOMESTIQUE A BOIS) – TRAVAUX REALISES EN 2006/2007

Le MEDAD a demandé fin 2006 à l'INERIS une étude concernant la présence et la validité du suivi d'un traceur spécifique de la source « combustion du bois », capable de donner des informations sur la contribution de cette source aux concentrations ambiantes d'autres polluants plus classiques, comme les HAP par exemple. Ceci devait permettre d'obtenir dans un futur proche des informations concernant les évolutions de concentrations ambiantes à long terme, l'effet de la mise en place des programmes du type bois énergie, voire les effets de la mise en place des systèmes de réduction des émissions liées à l'utilisation du chauffage au bois en France.

Dans ce contexte, les traceurs de cette source principalement utilisés dans la littérature sont :

- le rapport toluène/benzène,
- les rapports K/Fe ou K/Ca,
- les composés organiques polaires tels que le lévoglucosan provenant de la pyrolyse de la cellulose, et les méthoxyphénols (composés de type guaiacol ou syringol) provenant de la dégradation thermique de la lignine, largement utilisés par différents auteurs.

Parmi ces traceurs, seuls les composés organiques polaires issus de la pyrolyse de la cellulose ou de la décomposition des lignines sont spécifiques de la combustion de biomasse, et dans le contexte urbain de l'étude, ils pourraient être directement reliés à la combustion du bois.

Des mesures de ces composés ont été réalisées durant l'hiver 2006/2007 dans quatre grandes agglomérations françaises (Paris, Lille, Strasbourg et Grenoble) en collaboration avec les quatre AASQA respectives (AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais, ASPA et ATMO Rhône-Alpes GIE/ASCOPARG).

Les analyses des traceurs spécifiques ont été réalisées par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (**LCME**) de Chambéry, avec la participation du Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (**LGGE**) de Grenoble qui a effectué gracieusement des analyses du carbone élémentaire et du carbone organique (OC/EC) afin de permettre une meilleure interprétation des données.

L'**INERIS** s'est chargé de l'organisation et de la coordination de l'étude.

Le rapport final de l'étude est présenté en annexe 5. Cependant, les conclusions les plus importantes de cette étude sont les suivantes :

- le lévoglucosan est le composé traceur majoritaire de « combustion de biomasse » sur les quatre villes étudiées. La quantification des méthoxyphénols s'est avérée difficile du fait de la réactivité importante de ces composés,

- les concentrations en lévoglucosan observées sur les quatre villes sont du même ordre de grandeur que celles observées sur d'autres sites urbains aux Etats Unis, Australie... Bien que les concentrations les plus importantes soient observées durant les périodes les plus froides, aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre la concentration en lévoglucosan et la température extérieure,
- pour les quatre villes choisies et notamment à Grenoble, la matière organique constitue une part importante des aérosols, en accord avec les forts taux d'émission de ce type de composés par les processus de combustion de biomasse. L'étude des concentrations en lévoglucosan et des paramètres globaux des aérosols (Carbone Organique –OC-, Carbone Élémentaire –EC-, PM10) montre des contributions de cette source différentes suivant les villes. Grenoble et Strasbourg apparaissent comme les plus impactées,
- malgré la mise en évidence d'une corrélation entre les concentrations moyennes en HAP particuliers et en lévoglucosan sur le site parisien (cf. figure 7), il apparaît nécessaire de poursuivre des études parallèles de ces deux types de composés afin d'évaluer la part de la combustion du bois sur la concentration ambiante en HAP,

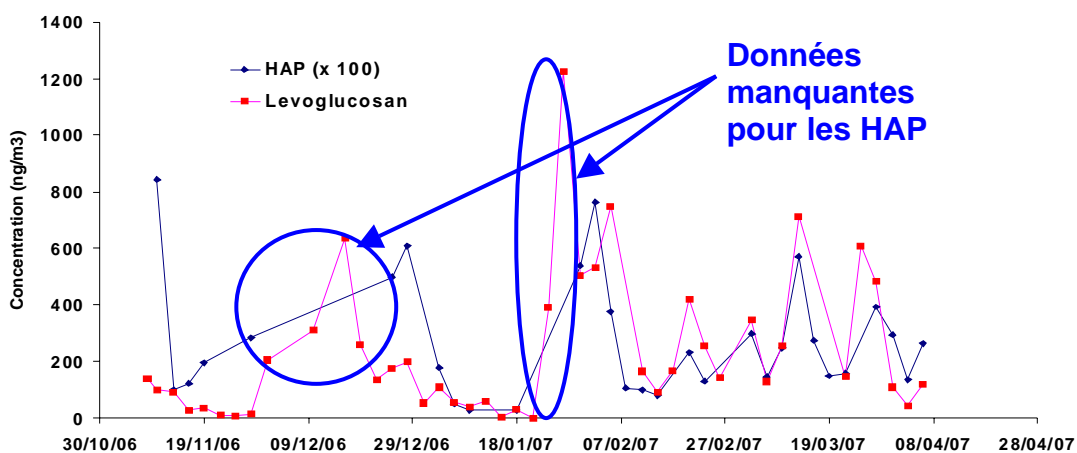


Figure 7. Evolution temporelle des concentrations en lévoglucosan et en HAP particuliers à Paris

- une estimation quantitative de la contribution de la source « combustion du bois » à la composante « matière organique » a été réalisée à partir des données de lévoglucosan et de OC dans les quatre villes. Malgré une grande incertitude liée au choix dans la littérature des données numériques d'émissions en traceurs et en OC, lesquelles sont nécessaires au calcul des contributions, l'apport de cette source la plus importante se situe à Grenoble, avec des valeurs comprises entre 32 et 53%.

- enfin, cette étude a permis également de mieux préciser la pertinence de certains composés utilisés comme traceurs de la combustion du bois. En accord avec les résultats de la littérature, le lévoglucosan, qui est un traceur reconnu de la « combustion de biomasse », permettrait de montrer l'influence de cette source et pourrait constituer un des outils de décision dans la mise en place de politiques de réduction des émissions. A l'inverse, les méthoxyphénols présentent une réactivité importante limitant leur utilisation à des atmosphères directement impactées par ce type d'émissions.

4.2 ETUDE DE LA CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES (CHAUFFAGE DOMESTIQUE A BOIS) – TRAVAUX POUR 2008

Dans les articles 3 et 5 de la IV^{ème} directive fille, il est dit, que si la valeur cible définie pour le B(a)P est dépassée sur une zone ou agglomération, les causes du dépassement et en particulier les sources qui y ont contribué doivent être identifiées. Le fait que les HAP soient émis par de nombreuses sources rend difficile cette tâche.

Pour l'identification de certaines sources comme la combustion du bois (source des HAP considérée comme majoritaire en France) seule la mesure des traceurs spécifiques couplée à la mesure des HAP pourrait aider à son identification et à une quantification de sa contribution.

Suite à l'étude préliminaire effectuée en 2007, il s'est avéré que **la surveillance de certains traceurs de la combustion du bois (lévoglucosan et méthoxyphénols) ainsi que du carbone élémentaire et du carbone organique (EC/OC), en complément de la mesure des HAP pourrait donner des informations intéressantes quant à la contribution de cette source dans la qualité de l'air extérieur.**

De ce fait, la poursuite de cette opération en collaboration avec les AASQA sur les grandes agglomérations françaises se poursuivra en 2008.

L'étude réalisée en 2008 sera également effectuée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME-Polytech'Savoie) de l'Université de Savoie, et le laboratoire de glaciologie de l'Université de Grenoble.

La méthodologie proposée pour 2008, laquelle tient compte des résultats obtenus en 2007, est présentée dans les paragraphes suivants.

4.2.1 METHODOLOGIE PROPOSEE

Les prélèvements des traceurs de la combustion de bois devront être faits dans des zones urbaines de fond des grandes agglomérations françaises, en parallèle et sur le même site où les HAP seront mesurés, sur une durée d'un an minimum. Ceci nécessite la mise en place de deux appareils de prélèvement en parallèle.

Des prélèvements de 24 heures, un jour sur 3 ou un jour sur 6 devront être effectués avec un appareil haut débit sur des filtres en fibres de quartz préalablement conditionnés par l'INERIS, durant 12 heures à 500 °C afin d'éliminer toute la matière organique.

Une fois le prélèvement terminé le filtre devra être plié, enveloppé de papier d'aluminium et introduit dans un sac plastique zippé (protocole habituel de l'université de Savoie). Le sac sera fourni par l'INERIS et devra être identifié avec le nom du site, la date du prélèvement, l'heure de démarrage et d'arrêt du prélèvement ainsi que le volume d'air prélevé aux conditions de température et pression ambiantes.

Les sacs plastiques devront ensuite être stockés au congélateur (environ -10 °C) avant d'être envoyés à l'université de Savoie. Plusieurs filtres pourront être envoyés en même temps (à définir avec l'Université de Savoie). Pour l'envoi, des enveloppes pre-timbrées seront fournies par l'INERIS.

Dans la mesure du possible des enregistrements de la température ambiante durant la période des essais seront réalisés.

Des filtres vierges supplémentaires seront également fournis aux AASQA afin de réaliser des blancs de terrain.

4.2.2 ANALYSE

Les analyses des traceurs spécifiques de la combustion du bois seront effectuées par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME-Polytech'Savoie) de l'Université de Savoie, et l'analyse de OC/EC sera effectuée par le laboratoire de glaciologie de l'Université de Grenoble.

4.2.3 EXPLOITATION DE RESULTATS

Un rapport sera rédigé après un an de mesures afin de faire le bilan des résultats obtenus et d'étudier la possibilité de pérenniser les mesures sur le site choisi.

Ces résultats permettront d'avoir une idée sur l'utilisation du bois comme source de chauffage dans quelques grandes agglomérations françaises et permettra d'orienter des études futures sur la contribution de cette source aux niveaux des particules et/ou des HAP dans l'air ambiant urbain.

5. LISTE DES ANNEXES

| Repère | Désignation | Nombre de pages |
|---------------|--|------------------------|
| Annexe 1 | Fiche LCSQA/HAP travaux pour 2007 | 3 |
| Annexe 2 | Transparents et synthèse concernant les « HAP » présentés lors de la journée PSQA du 29 juin 2007 | 4 |
| Annexe 3 | Transparents « HAP » présentés lors du séminaire LCSQA du 30 novembre 2007 | 10 |
| Annexe 4 | Concentrations moyennes obtenus pour tous les HAP dans l'étude « denuder » ozone | 1 |
| Annexe 5 | Rapport INERIS DRC-07-82361-14586A Etude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises | 37 |

ANNEXE 1

(3 pages)

Fiche LCSQA/HAP travaux pour 2007

THEME GENERAL : METROLOGIE DES POLLUANTS DE LA 4EME DIRECTIVE FILLE

Etude : Surveillance des HAP

Objectif

Les objectifs de cette étude sont :

- préparer la mise en place des préconisations de la directive dans l'ensemble du territoire, proposant une stratégie commune de surveillance ainsi que d'évaluation préliminaire
- contribuer à l'élaboration de la norme CEN pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P dans l'air ambiant et dans les dépôts
- participer aux études visant à acquérir une meilleure connaissance de la contribution des différentes sources aux niveaux de HAP rencontrés en France par la mesure des traceurs spécifiques. Etude de la source chauffage domestique à bois.

Contexte et travaux antérieurs

Depuis 1997, l'INERIS réalise des travaux de développement et d'appui technique en vue de l'application de la 4^{ème} Directive fille "Métaux – HAP". Fin 2004, la IV^{ème} directive fille a été adoptée.

Depuis son adoption, le principal objectif des travaux du LCSQA ce sont orientés d'une part, vers la mise en place des préconisations de la directive dans l'ensemble du territoire, proposant une stratégie commune de surveillance, et d'autre part vers la contribution à l'élaboration de la norme CEN pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P.

Au cours de l'année 2006, les travaux sur les HAP ont porté sur :

- la participation au groupe de normalisation CEN WG 21 sur le prélèvement et l'analyse du B(a)P dans l'air ambiant et dans les dépôts
- l'assistance aux AASQA et l'ADEME dans le cadre de la préparation du groupe de travail concernant les polluants visés par la IV^{ème} directive fille
- la réalisation d'une campagne d'inter comparaison analytique, avec la participation de 11 laboratoires
- la poursuite des études portant sur l'approche méthodologique la plus appropriée des sources émettrices en application de la nouvelle directive
- la mise à jour du rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP
- l'étude sur les différentes possibilités existantes pour une exploitation plus importante des données HAP françaises

Travaux proposés pour 2007

Les travaux proposés pour 2007 sont les suivants :

Travaux en lien direct avec le GT "Polluants de la IV^{ème} directive fille"

- **Complément à l'exercice d'inter-comparaison de 2006**

Un exercice d'inter-comparaison des laboratoires associés aux AASQA a été réalisé au cours de l'été 2006. Malgré les tests préliminaires effectués qui s'étaient avérés concluants, les filtres envoyés aux laboratoires participants n'étaient pas suffisamment chargés en HAP, nous proposons, donc, de renvoyer des filtres prélevés en hiver afin de compléter l'essai d'inter-comparaison avec des valeurs plus proches de la réalité.

- **Test des nouveaux scrubbers à ozone présents sur le marché**

La future norme CEN pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P préconisera l'utilisation des scrubbers à ozone pour des concentrations en B(a)P supérieures à 0.5 ng/m³ en moyenne annuelle.

Nous proposons de tester en conditions réelles de fonctionnement (sur le terrain) les nouveaux scrubbers et notamment celui de l'appareil DA-80 largement utilisé par les AASQA pour la mesure des HAP.

- **Contribution au calcul des incertitudes**

Dans le cadre de la rédaction du guide incertitudes, nous proposons de démarrer les études nécessaires à la réalisation de ce calcul pour la mesure des HAP par le GT « incertitudes » prélèvement et des analyses, et d'étudier les facteurs influant ce calcul (étalonnages, dégradation...)

- **Approche méthodologique de la surveillance des sources ponctuelles, en application de la Directive**

La caractérisation de sites suspectés d'avoir de fortes concentrations en HAP, est préconisée dans la Directive (voisinage de sites émetteurs). L'objectif des travaux en 2007 est de poursuivre l'étude démarrée en 2006 et en accord avec le groupe de travail "polluants de la IV^{ème} directive fille" de proposer une démarche adaptée, alternative ou complémentaire des moyens mis en œuvre actuellement basés sur des campagnes ponctuelles.

- **Poursuite de l'action d'assistance aux AASQA et l'ADEME**

L'assistance aux AASQA qui démarreront la mesure des HAP dans l'air ambiant sera maintenue : choix des appareils, des supports de prélèvement...

Cette assistance technique sera complétée par la participation aux réunions du GT "polluants de la IV^{ème} directive fille" qui a comme objectif de **proposer une stratégie nationale de surveillance des HAP et des métaux dans l'air ambiant, en intégrant également des propositions pour la réalisation des évaluations préliminaires.**

Autres travaux

- **Etude de la contribution des différentes sources (chauffage domestique à bois)**

Cette étude prend la suite d'une opération demandée par le MEDD en dehors du LCSQA, démarrée fin 2006 et s'étalant jusqu'en février 2007, visant à mesurer les traceurs spécifiques de la source combustion de bois sur des agglomérations françaises.

En effet, dans les articles 3 et 5 de la IV^{ème} directive fille, il est indiqué, que si la valeur cible définie pour le B(a)P est dépassée sur une zone ou agglomération, les causes du dépassement et en particulier les sources qui y ont contribué doivent être identifiées. Le fait que les HAP soient émis par des nombreuses sources rend difficile cette tâche.

Les travaux antérieurs (LCSQA, travaux de recherche, publications) montrent que, pour l'identification de certaines sources comme la combustion du bois (source des HAP considérée comme majoritaire en France), seule la mesure des traceurs spécifiques couplée à la mesure des HAP pourrait aider à son identification et à une quantification de sa contribution. Le lévoglucosan et certains métoxyphénols sont des traceurs reconnus de la combustion du bois.

L'objectif de l'étude LCSQA, proposée pour 2007, est de réaliser de nouvelles campagnes afin de pérenniser la mesure de ce type de composés sur certains sites français pour étudier entre autres, l'évolution technologique à long terme des appareils de chauffage au bois.

Le nombre des sites, les périodes optimales à surveiller (hiver ou inter-saison) et la typologie du site (fond urbain, et/ou zone résidentielle) seront définis à partir des premiers résultats de l'étude en cours. Les campagnes se feront en étroite collaboration avec les AASQA qui auraient déjà déployé une surveillance des HAP et/ou avec d'autres qui voudraient démarrer.

- **Contribution aux travaux européens de Normalisation**

Il s'agit d'une activité intégrée et développée dans l'étude "Normalisation et directives européennes", citée ici pour mémoire. Nous continuerons à participer au groupe CEN WG 21. En 2007 les travaux porteront principalement sur le démarrage des études sur le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts, et la rédaction de la norme.

ANNEXE 2

(4 pages)

Transparents et synthèse concernant les « HAP » présentés lors de la
journée PSQA du 29 juin 2007

Synthèse PSQA

Thème : HAP

Onze PSQA ont répondu positivement à l'évaluation préliminaire. Cependant, seuls six PSQA disposent des données sur plusieurs années et seuls trois d'entre elles ont au moins 5 années de mesures.

Pour les PSQA restants, l'évaluation préliminaire a été réalisée avec des campagnes de mesures, peu décrites et pour lesquelles la durée est souvent absente. Il est à noter que les outils de modélisation ne sont pas utilisés et que seuls deux PSQA ont fait une analyse objective afin d'évaluer une de leur zones.

Toutes les évaluations préliminaires n'ont pas été déclinées par rapport aux ZAS, et certains PSQA présentent un découpage plus fin et précis. Les concentrations retenues pour l'évaluation préliminaire montrent que 2 sites trafic ont des résultats supérieurs à la valeur cible, 2 sites (urbain et industriel) ont des valeurs supérieures à l'UAT, 2 sites urbains se situent entre les deux seuils, et 6 sites (3 sites industriels, 1 site urbain, une zone hors agglomération et un site de fond) ont des résultats inférieurs au LAT.

Du fait des faibles renseignements donnés concernant les campagnes de prélèvement utilisées pour l'évaluation préliminaire, et de la forte variabilité saisonnière et la réactivité des HAP, il est difficile de conclure quant à la pertinence des évaluations effectuées avec des campagnes seules. Par conséquent, seules les évaluations effectuées grâce à des mesures de longue durée réalisées sur des sites fixes sont suffisamment documentées.

Concernant la surveillance des HAP, onze sites sont instrumentés et en fonctionnement (cinq PSQA concernés). Seul un PSQA ne présente pas d'écart vis à vis des exigences de la directive. Il est à signaler, que la plupart des sites instrumentés sont des sites urbains et que seuls deux sites trafic sont instrumentés. De plus, aucun site rural ni industriel n'est instrumenté au jour de publication des PSQA.

Les cartes de découpage des zones et des stations fixes sont généralement fournies alors que les méthodes de surveillance mises en œuvre sont souvent absentes. Quand les méthodes sont décrites, elles concernent le plus souvent des appareils de prélèvement haut débit (DA-80), munis des têtes PM10 avec des prélèvements de 24 heures. Certaines variantes non conformes à la directive existent néanmoins : prélèvements de 48 heures, voire hebdomadaires.

Très peu de renseignements sont donnés sur les analyses chimiques des HAP, qui sont, à une exception près, réalisées en externe. La mesure des HAP est souvent décrite comme nécessitant une main d'œuvre importante, et considérée comme délicate et très onéreuse.

Très peu d'éléments de coût sont donnés.

Six PSQA disent effectuer des campagnes de mesure des HAP, mais les renseignements de durée, de période ainsi que des méthodes utilisées sont souvent très restreints.

Que ce soit pour les mesures effectuées sur des sites fixes ou par campagne, aucun renseignement n'est donné concernant la qualité des mesures. Seuls deux PSQA parlent de travailler sur les incertitudes dans l'avenir, que ce soit en interne ou au niveau national.

En terme de dimensionnement de la surveillance, un tiers des PSQA a fait un constat d'écart par rapport aux textes réglementaires. A une exception près, le dispositif de surveillance des HAP est sous estimé. D'une façon générale, les zones aggro sont assez bien équipées par les AASQA réalisant la mesure des HAP, par des sites urbains et/ou trafic, alors que les zones hors aggro., rurales et/ou industrielles ne le sont pas du tout.

La plupart des AASQA font des propositions pour faire évoluer la surveillance des HAP, même si elles n'ont pas constaté d'écart vis à vis des textes réglementaires. Les propositions sont très variées, et pour la plupart des AASQA elles visent à réaliser l'évaluation préliminaire non encore réalisée.

Peu de stations fixes sont proposées. La plupart des AASQA souhaitent effectuer une surveillance par campagne de mesure. Dans ce sens, les propositions sont très variées : à proximité des émetteurs potentiels, sur les mêmes sites que les métaux, en zone aggro, sur des sites de fond... La durée est également très variable avec des campagnes allant de quelques jours à quelques mois, réalisées par des mesures de 24 heures, 48 heures voire hebdomadaires.

Les constats les plus importants suite à la lecture des PSQA concernant la mesure des HAP sont les suivants :

- Rien n'est dit explicitement, sur aucun PSQA sur la mesure des HAP autres que le Benzo[a]pyrène ni sur la mesure des dépôts des HAP alors que la directive l'impose,
- La mesure des HAP est souvent décrite comme nécessitant une main d'œuvre importante, et considérée comme délicate et très onéreuse,
- Certaines propositions d'évolution vont à l'encontre des exigences (?) de la directive (prélèvement sur 48 heures, prélèvement hebdomadaire...) et des préconisations du LCSQA ,
- En général, les AASQA ont une position très attentiste par rapport au groupe de travail HAP alors que ce n'est pas le cas pour les métaux qui sont traités et par le même groupe de travail et par la même directive,
- Il est souvent fait état du besoin de définir une stratégie nationale pour la réalisation des évaluations préliminaires, que ce soit par des mesures sur des sites fixes ou par des campagnes : durée, périodicité, sites à instrumenter, sources à surveiller...
- Les travaux du groupe de travail « polluants de la quatrième directive fille » sont très attendus par les AASQA.

LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (B[a]P et autres)

Étude des PSQA (fin 2005) par rapport au guide
Mise en perspective avec les travaux du GT national « polluants de
la quatrième directive fille »



EVALUATION PRELIMINAIRE

- Onze AASQA décrivent une évaluation préliminaire :
 - 6 ont plusieurs années de mesures régulières
 - 5 ont utilisé des campagnes très peu renseignées
- Pas toujours déclinées par rapport aux ZAS (découpage plus fin)
- Résultats de l'évaluation préliminaire (pour les onze AASQA) :
 - 2 sites trafic > valeur cible
 - 2 (trafic + indus) > UAT
 - UAT < 2 urbains < LAT
 - 6 (3 indus + 1 urbain + hors agglo + fond)
- Difficile d'apprécier les évaluations par campagne (durée ??, variabilité saisonnière, réactivité...)

DISPOSITIF DEPLOYE

- Onze sites sont instrumentés et en fonctionnement (5 AASQA) :
 - 2 sites trafic
 - 9 sites fond urbain
 - pas de site rural ni industriel
 - campagnes peu renseignées
- Méthodes de surveillance peu décrites (pour la plupart : DA80, PM10 sur 24 heures)
 - mais également : différentes durées de prélèvement, rien sur les HAP autres que le B[a]P ni les dépôts
- Analyses chimiques peu décrites (majoritairement faits en externe)
- Mesure des HAP considérée comme délicate et onéreuse

ACTIONS ET EVOLUTIONS

- Un tiers des AASQA a fait un constat d'écart par rapport aux textes réglementaires
 - seule une AASQA ne présente pas d'écart vis à vis de la directive
 - les AASQA faisant une surveillance : trafic et urbain
- Propositions d'évolution très variées
 - réalisation de l'évaluation préliminaire
 - préférence pour les campagnes plutôt que par site fixe
 - propositions très variées : émetteurs, même site que les métaux, aggro, fond...
- Travaux du GT « polluants de la IV^{ème} directive fille » très attendus

MISE EN PERSPECTIVE DES ATTENTES DES AASQA AVEC LES TRAVAUX EN COURS

- Stratégie de surveillance afin de répondre vis à vis des ZAS
 - harmonisation avec autres polluants, diminution des coûts
 - Stratégie proposée pour l'évaluation préliminaire (sur trois ans)
 - couverture temporelle de 14% : diminution des coûts
 - ordre de priorité défini en fonction de la typologie du site : aggro > 750000 hab, aggro > 250000 hab, ZAS sans aggro > 250000 hab, sources fixes (inventaire IREP), sites ruraux (MERA)
 - surveillance par périodes discontinues ou par campagnes à l'étude au sein du GT « reconstitution des données »: partage des préleveurs
 - le GT veille à que les HAP autres que le B[a]P soient mesurés sur un nombre restreint de sites : pas d'augmentation du coût
 - Méthode de prélèvement (PM10 en accord EN 12341)
 - 24 heures de prélèvement (bas ou haut débit : respect des limites de détection de la future norme prEN 15549)
 - démarrer la surveillance avec des appareils sans filtre à ozone
 - Méthode d'analyse
 - HPLC ou GC/MS (bientôt normalisée prEN 15549)
 - Incertitude de mesure
 - calcul via des campagnes d'inter comparaison (tous les deux ans) : 50% pas si facile à atteindre !!!
 - calcul théorique en cours au niveau du LCSQA
- Rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP, Mise à jour de décembre 2006*

ANNEXE 3

(10 pages)

Transparents « HAP » présentés lors du séminaire

LCSQA du 30 novembre 2007

Séminaire LCSQA

Surveillance dans l'air ambiant des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques & des métaux

Eva Leoz-Garziandia

✉ eva.leoz@ineris.fr

☎ 03 44 55 64 59

Collaboratrices: N. Bocquet, M-P. Strub

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

1/15

Guide techniques HAP et norme CEN prEN 15549

- Guides techniques HAP

- Rapport de recommandations de 2004: basé sur l'expérience de l'INERIS dans le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant, sur les résultats du programme pilote et sur les premières discussions du groupe CEN 21
- Rapport de recommandations, mise à jour de 2006: basé sur les préconisations du projet de norme prEn 15549

- Guide technique de 2006

- Interprétation du projet de norme prEN 15549 (B[a]P seul concerné)
- Explication détaillées + recommandations du LCSQA par rapport aux données acquises lors des campagnes ponctuelles, programme pilote, essais d'inter comparaison

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

2/15

Norme CEN prEN 15549

- Soumise au « vote formel »

- La traduction de la norme en français a été réalisée
- Les réactions possibles :
émettre un vote positif avec des commentaires uniquement éditoriaux
émettre un vote négatif étayé par des commentaires négatifs pertinents
- La réponse des membres de la X43 D doit être envoyée à l'AFNOR avant le 1^{er} décembre 2007
- Publication probable : premier semestre 2008

Les denuders ozone ne sont pas présentés dans la partie normative et apparaissent seulement dans les « notes » et annexes à titre informatif
Plage d'application de la norme : entre 0,04 et 20 ng/m³ pour le B[a]P

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

3/15

Rapport de recommandations pour les HAP : Le Plan

1/ Recommandations pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P et autres HAP dans l'air ambiant

Appareil de prélèvement (denudeurs ozone), durée de prélèvement, supports de prélèvement, stockage des supports de prélèvement, analyse des HAP, estimation des incertitudes

2/ Prélèvement des HAP autour des sources ponctuelles

Travail effectué au sein du GT « polluants de la quatrième directive fille et plomb »

3/ Prélèvement et analyse des HAP dans les dépôts

En absence de norme CEN, basé sur les normes existantes: NF X 43-014, et NF EN ISO 17993

4/ Méthodes de modélisation

A ce jour, du domaine de la recherche

ANNEXES

Prélèvement: prEN 15549 et recommandations LCSQA

- Préleveur conforme à la norme EN 12341 (LVS et/ou HVS) sur 24 heures de prélèvement (directive 2004/107/CE)

- LD exigée par la norme : < 0,04 ng/m³
- Valeurs à atteindre : 0,96 ng sur l'échantillon si 24 m³ prélevé
28,2 ng sur l'échantillon si 720 m³ prélevé

Recommandation d'utiliser un appareil haut débit (débit supérieur à 15 m³/h) muni d'une tête de prélèvement équivalente à la norme EN 12341

- Placement de l'appareil sur le terrain
 - Pas de renseignements sur la norme prEN 15549
 - *Placement libre avec une préférence pour le placement à l'intérieur d'une station*

Prélèvement: prEN 15549 et denudeurs à ozone

- Des études montrent les pertes de B[a]P par réaction avec O₃ mais :
 - Nombre des données recueillis durant les essais terrain du CEN insuffisants (< 60) : non statistiquement exploitables
 - Dispositif non validé complètement (absence de validation en présence de fort taux d'humidité): impossibilité de donner des indications concernant le conditionnement, la durée de validité, etc.,
 - Un seul dispositif commercialisé : bas débit
 - Appareils avec denudeur non équivalents à la norme EN 12341

A ce jour, il est impossible de normaliser ce type de dispositif ni de préconiser en tant qu'appareil de référence un appareil muni de ce type de dispositif

Supports de prélèvement:

- Filtres en fibre de verre et/ou de quartz, de diamètre variable, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 μm

- pas de conditionnement des filtres
- blancs à atteindre :
 - 0,96 ng sur l'échantillon si 24 m^3 prélevé
 - 28,2 ng sur l'échantillon si 720 m^3 prélevé

Recommandation de conditionner les filtres au four entre 300 et 500 °C durant une nuit

- Mousses en polyuréthane

- pas besoin selon la norme prEN 15549
- si besoin: recommandation de les conditionner par le laboratoire d'analyse, et de vérifier les blancs (moins stricts que pour les filtres)

Mise en place du prélèvement:

- Fréquence de prélèvement : 33% pour les mesures fixes et 14% pour les mesures indicatives (saisie minimale des données de 90%)

- la démarche la plus pragmatique reste celle de prélever tous les trois jours pour les mesures fixes (33%) et tous les six jours (14%) pour les mesures indicatives
- présentation du GT « plan d'échantillonnage et reconstitution des données »

- Blancs de terrain

- faire un blanc terrain tous les 20 filtres, rien est dit sur la possibilité d'extraire ou non le résultats du blanc terrain

En discussion au niveau du GT

- Stockage et transport des supports de prélèvement

- rien sur le transport, stockage à $T < 20$ °C et à l'abri de la lumière
- recommandation de transporter à $T < 6$ °C et de stocker à $T < 6$ °C tout à l'abri de la lumière

Analyse en laboratoire :

- Choix des laboratoires

- dans la mesure du possible travailler avec des laboratoires proches
- participation des laboratoires aux essais inter laboratoires (LCSQA et/ou autres)
- **exiger une limite de détection (LD) et/ou de quantification (LQ) en fonction du type d'appareil de prélèvement qui sera utilisé sur le terrain**

- Extraction des supports : plusieurs méthodes d'extraction possibles

- la norme préconise une durée de stockage avant extraction de 2 mois
- recommandation de ne pas dépasser un mois de stockage avant extraction
- Rendement d'extraction compris entre 90 et 110% pour le B[a]P pour une concentration équivalente à la gamme basse d'application de la norme (0,05 ng/m^3) avec une incertitude inférieure à 3%
- Possibilité d'extraire plusieurs filtres sous réserve de prouver la stabilité des échantillons stockés (2004/107/CE)

LCSQA Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air **INERIS**

- Méthodes d'analyse : HPLC/fluorescence ou GC/MS
 - LD et LQ fonction du volume d'air prélevé !!!
 - La norme exige une LD < à 0,04 ng/m³

De la même façon que pour les métaux, il a été proposé en GT d'être un peu plus stricts que la norme et de retenir une LQ_{exigée} de 0,04 ng/m³ et donc une LD_{exigée} trois fois inférieure (0,013 ng/m³).

Logiquement, la valeur des blancs doit donc être inférieure à cette LD_{exigée}.

Mais attention :

si 720 m³ d'air prélevés, la valeur du blanc doit être < 9,4 ng
 si 24 m³ d'air prélevés, la valeur du blanc doit être < 0,3 ng

En discussion au niveau du GT

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007 10/15

LCSQA Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air **INERIS**

Expression des résultats :

- Comme stipulé dans la norme prEN 15549, **les concentrations sont exprimés en ng/m³ aux conditions réelles de P et T du prélèvement**

Détermination des incertitudes :

- Un tableau présenté en chapitre 14 de la norme prEn 15549 donne les paramètres à renseigner pour le calcul des incertitudes de prélèvement et d'analyse ainsi que les exigences minimales pour chaque paramètre
- La directive (2004/107/CE) exige une incertitude inférieure à 50% que ce soit pour les mesures fixes que pour les mesures indicatives
- Sera traité par le GT incertitudes

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007 11/15

LCSQA Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air **INERIS**

Essais d'inter comparaison pour les HAP

- Objectifs des essais d'inter comparaison organisés par le LCSQA
 - Comparer les résultats entre des laboratoires utilisant des méthodes analytiques différentes
 - Identifier des problèmes pouvant avoir des nombreux origines
 - Permettre aux laboratoires participant de s'améliorer
- Intérêt d'organiser ce type d'exercice au sein du LCSQA
 - Faciliter l'inter comparabilité des données dans tout le territoire
 - Estimer les incertitudes élargies en absence de calcul théorique
 - Peu voire aucun exercice de ce type en Europe (les laboratoires étrangers sont demandeurs)

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007 12/15

• Organisation des essais d'inter comparaison

Dans ce contexte, les essais organisés dans le cadre du dispositif de surveillance ne sont pas payants et sont basés sur le volontariat des laboratoires.

Afin d'écarter toute ambiguïté, des documents d'information et de consignes sont envoyés aux participants potentiels afin qu'ils soient en mesure de prendre la décision de participer ou non aux essais.

Nous nous attachons à rappeler ces principes à l'ensemble de nos interlocuteurs à chaque occasion,

Ce sont les AASQA qui contactent les laboratoires privés

• Estimation des incertitudes élargies lors de deux derniers exercices :

Estimation des incertitudes élargies à partir de la campagne d'inter comparaison de 2004 pour le B[a]P (simulation d'un prélèvement bas débit) :

| B(a)P bas débit 24 h Concentrations ambiantes (ng/m3) | Mat | Incertitude élargie | |
|--|------|---------------------|------------|
| | | Intra labo | Inter labo |
| 0,6 | Et | 4% | 19% |
| 10,8 | Et | 4% | 16% |
| 1,4 | Ex | 4% | 69% |
| 0,1 | NIST | 20% | 200% |

Estimation des incertitudes élargies à partir de la campagne d'inter comparaison de 2006 pour le B[a]P (simulation d'un prélèvement haut débit) :

| Essai | Laboratoire | Benzo(a)pyrène | | Vis à vis de la directive |
|---|------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|
| | | CV _R (CV) | Incertitude élargie | |
| ET LNE1 (2.3 ng/m ³) 69 ng/m ³ | Tous (10/12) | 16,9% (1,5%) | 33,8% | Ok mais étalon !! |
| | Hors aberrants (7/12) | 3,6% (1,2%) | 7,2% | Ok |
| ET LNE2 (0.1 ng/m ³) 3 ng/m ³ | Tous (12/12) | 13,3% (1,7%) | 26,6% | Ok mais étalon !! |
| | Hors aberrants (10/12) | 6,0% (1,4%) | 12,0% | Ok mais étalon !! |
| ET INERIS (0.7 ng/m ³) 21 ng/m ³ | Tous (12/12) | 15,0% (2,2%) | 30,0% | Ok mais étalon !! |
| | Hors aberrants (11/12) | 7,8% (1,9%) | 15,6% | Ok mais étalon !! |
| EX (0.008 ng/m ³) 0,25 ng/m ³ bas débit | Tous (11/12) | 38,5% (2,1%) | 77% | En dehors |
| | Hors aberrants (8/12) | 15,0% (2,8%) | 30% | OK mais extrait !! |

2004
16%
(10ng/m³)
200%
19%

Séminaire LCSQA

Pratiques étrangères Pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Des informations recueillies au niveau du CEN WG21

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

1/5

Italie

- 22 sites en fonctionnement sur 11 villes
 - 6 agglomérations de > 250000 hab
 - 12 sites trafic, 6 sites fond urbain, 4 sites industriels
 - 24 heures de prélèvement soit en TSP (méthode italienne) soit en PM10: en cours de changement pour répondre à la directive et la future norme CEN
 - Prélèvements et analyses réalisés par 9 laboratoires et deux institut nationaux
- Moyennes annuelles
 - Sites trafics : tous au dessus de la valeur cible. Tendance à diminuer
 - Sites de fond urbain: moyennes variables. Pas de tendance
 - Sites industriels : Très différentes d'une année sur l'autre. Forte tendance à diminuer

Menichini et al., Polycyclic Aromatic Compounds, 26:79-92, 2006

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

2/5

Royaume Uni

- Entre 25 et 29 sites
 - 2 sites trafic, 19 sites fond urbain, 7 sites industriels, 3 sites ruraux
 - 1 seul site pour la mesure des dépôts
 - 24 heures de prélèvement tous les jours de l'année, utilisation du passeur automatique, récupération des filtres tous les 15 jours (tests en cours dans le sud de l'Angleterre). Appareils placés à l'extérieur
 - Extraction groupées (différents tests en cours : 5 filtres 6 fois dans le mois, 30 filtres une fois dans le mois)
 - Environ 40 HAP analysés
- Moyennes annuelles
 - En général en dessous de la valeur cible, voire du seuil d'évaluation inférieur

www.airquality.co.uk/archive/data/pah

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

3/5

Allemagne

- Environ 50 sites en fonctionnement (trop par rapport à la directive)
 - 10 sites à Berlin
 - Fonctionnement différent selon les « landers »
 - 24 heures de prélèvement avec des DA80 tous les deux jours, voire tous les jours, utilisation du passer automatique (North Rhine Westphalia)

Pays Bas

- Environ 3 sites en fonctionnement
 - Prélèvements tous les 6 jours (selon les sites)
 - Gestion par différents organismes selon les villes

Belgique (Wallonie)

- Environ 8 sites en fonctionnement 10 sites à Berlin
 - TSP avec des prélèvements de 15 jours
 - Besoin de se mettre en conformité

Norvège et Finlande

- Environ 2 sites ruraux
- Rien dans les capitales des pays

Espagne

- Très différent en fonction des régions

Séminaire LCSQA

Impact sur la qualité de l'air lié à la combustion du bois



Évaluation de l'impact des appareils de chauffage domestique à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur

Convention ADEME n° 0501C0066 (50%)
Programme 181 du MEDAD, DRC 09 (50%)



Rappel des objectifs du projet :

- Caractériser les polluants classiques émis par la combustion du bois ainsi que les composés traceurs dans les conditions réelles de fonctionnement des équipements du parc actuel
- Mesurer des polluants classiques ainsi que des traceurs spécifiques de la source bois, à l'intérieur des habitations et dans l'air ambiant, à l'échelle d'un quartier que l'on suppose chauffé au bois

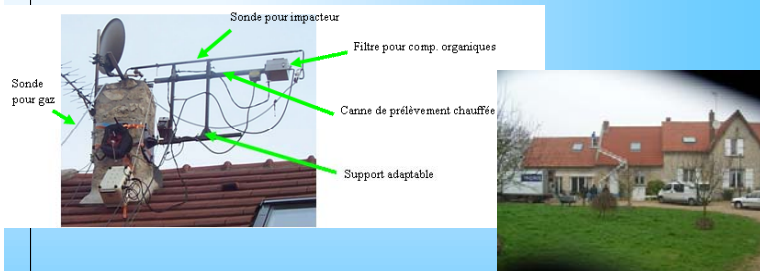
Traceurs mesurés :

- ☞ Classiques (calcul des abondances): COV, HAP et métaux
- ☞ Spécifiques : lévoglucosan, méthoxyphénols

Autres composés mesurés :

- ☞ CO, PM10, PM2,5, NOx, B(a)P, benzène, CO₂, O₂, COVT, aldéhydes, cétones, dioxines, furanes

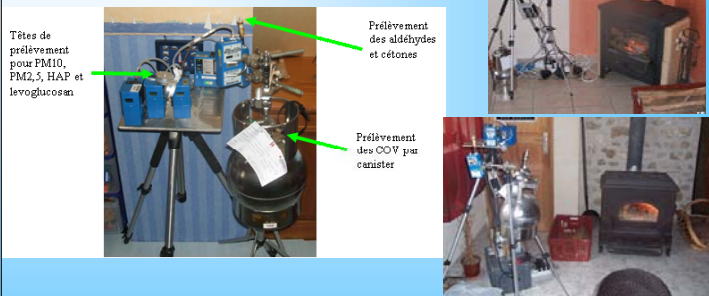
Prélèvements à l'émission :



- Deux allures ont été étudiées (nominale et réduite) sur chaque type d'équipement

Du bois de « référence » a été fourni aux propriétaires (LERMAB/LGRE)

Prélèvements dans l'air intérieur :



- Des prélèvements en parallèle ont été réalisés durant la même durée dans deux pièces différentes
- Une mesure du taux de renouvellement d'air a été réalisée par le CSTB

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

5/5



Étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises

En collaboration avec: AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais, ATMO Rhône Alpes, ASPA, le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME), et avec la participation du Laboratoire de Glaciologie de Grenoble (LGGE)

Demande du MEDD (juin 2006)

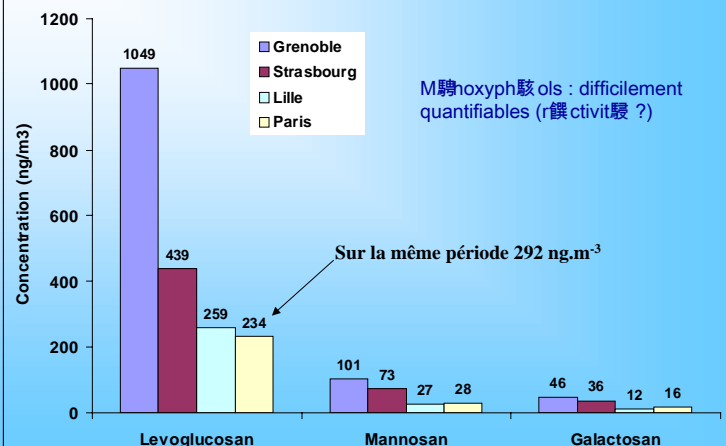
Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

Objectifs de l'étude exploratoire :

- Mesurer les concentrations en lévoglucosan dans des grandes villes françaises
 - ☞ avoir une idée de l'utilisation du chauffage domestique au bois dans les grandes villes
 - ☞ évaluer l'utilisation de ce composé en tant que traceur spécifique de cette source
 - ☞ étudier la possibilité de pérenniser ce type de mesure afin d'étudier les évolutions à long terme (effets politique type flamme verte et/ou autres, etc...)
 - ☞ analyse du lévoglucosan et méthoxyphénols et de OC/EC

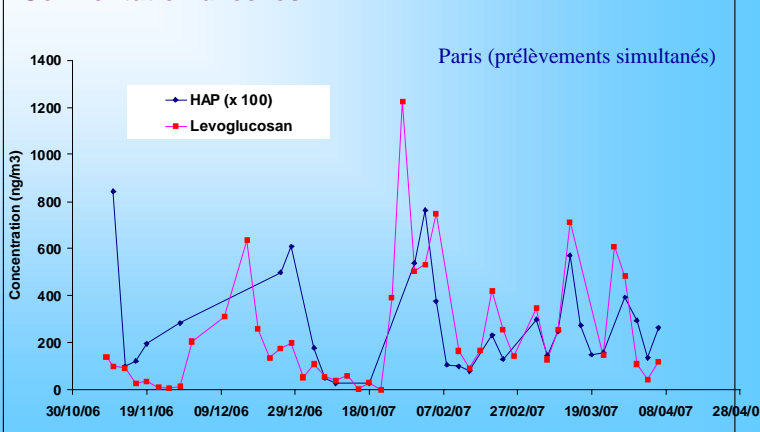
Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

Concentrations en traceurs :



Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

Confrontation avec les HAP :



Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

Conclusions et perspectives

• Utilisation du lévoglucosan comme traceur

- ☞ Concentrations dans l'ordre de grandeur des données de la littérature pour des sites urbains
- ☞ Fortes concentrations associées à des fractions organiques importantes
- ☞ Approche par le lévoglucosan complémentaire aux données d'autres indicateurs (Potassium, certains HAP)

• Des informations sur la contribution du chauffage au bois

- ☞ Influence forte de la combustion de biomasse sur la composition en PM₁₀ pour Grenoble et Strasbourg
- ☞ Quantification : Première approche à prendre avec précaution (faible nombre de données sur certaines villes, données à l'émission issues de la littérature)

Séminaire LCSQA du 30 novembre 2007

ANNEXE 4

(1 page)

Concentrations moyennes obtenus pour tous les HAP dans l'étude
« denuder » ozone

Concentrations moyennes obtenues pour tous les HAP (ng/m³)

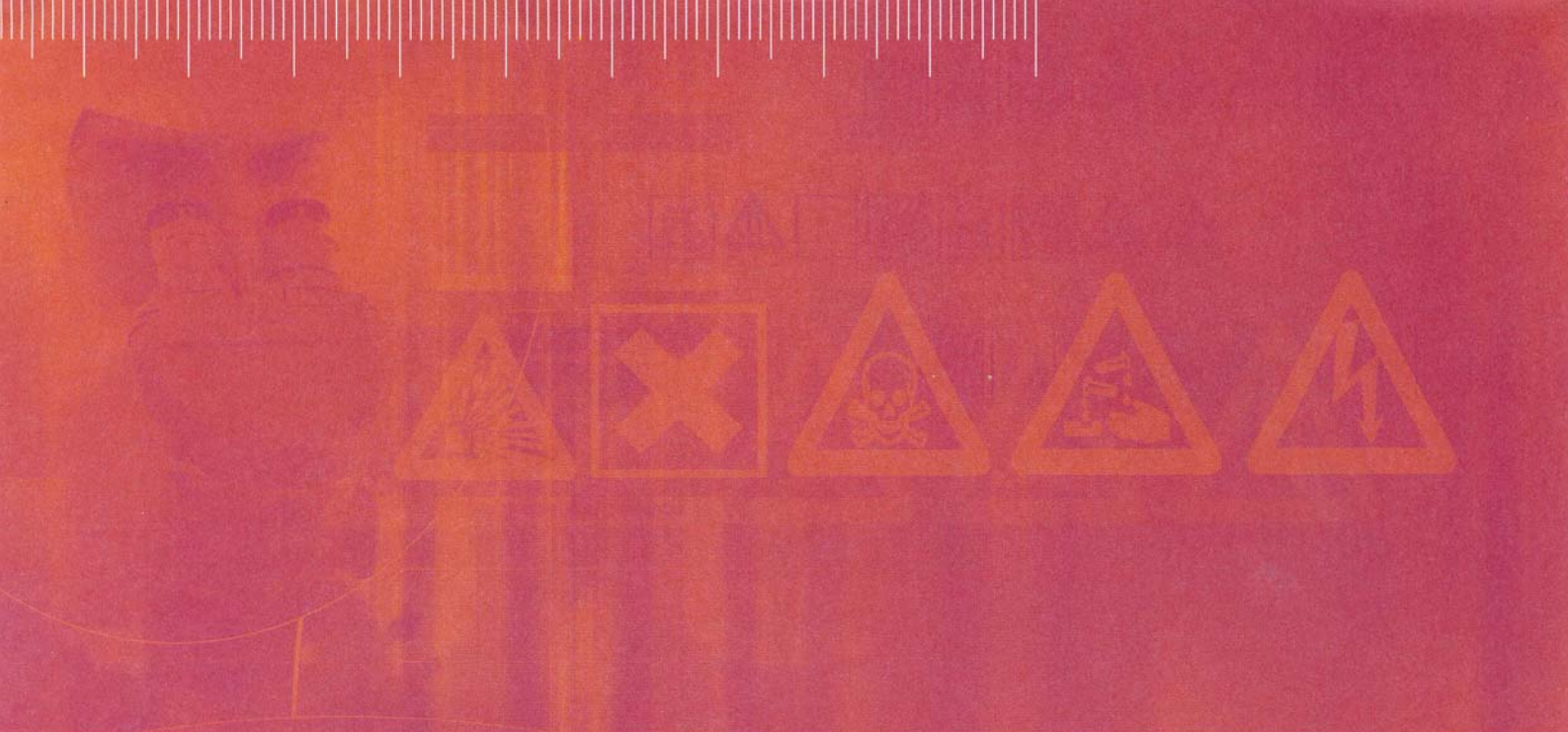
| HAP | PS-D1 | PS-D2 | PS-1 | PS-2 | DA80-D | DA80 |
|----------|-------|-------|------|------|--------|------|
| FL | 0,11 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,13 | 0,14 |
| PY | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,11 | 0,11 |
| B[a]A | 0,11 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,09 | 0,10 |
| CHR | 0,15 | 0,13 | 0,16 | 0,16 | 0,14 | 0,16 |
| B[e]P | 0,28 | 0,27 | 0,28 | 0,27 | 0,27 | 0,26 |
| B[b]F | 0,21 | 0,20 | 0,21 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| B[k]F | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,07 | 0,07 |
| B[a]P | 0,13 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,11 | 0,10 |
| DB[ah]A | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| B[ghi]P | 0,19 | 0,17 | 0,19 | 0,18 | 0,17 | 0,16 |
| IP | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,17 | 0,15 |
| COR | 0,09 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,08 | 0,07 |
| NAPal | nd | nd | nd | nd | 0,08 | 0,15 |
| Flone | nd | nd | nd | nd | 0,07 | 0,05 |
| ANTqnone | nd | nd | nd | nd | 0,11 | 0,16 |
| PHEcaral | nd | nd | nd | nd | 0,01 | 0,05 |

ANNEXE 5

(37 pages)

Rapport INERIS DRC-07-82361-14586A

Etude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source
« combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises



RAPPORT D'ÉTUDE
DRC-07-82361-14586A

20/12/2007

**Étude exploratoire sur la présence des traceurs
spécifiques de la source « combustion du bois »
dans les grandes agglomérations françaises**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises

AIRPARIF (Paris), ATMO Nord Pas de Calais (Lille),
ASCOPARG (ATMO RA GIE-Grenoble), ASPA (Strasbourg),
LCME (Chambéry), LGGE (Grenoble),
INERIS (Verneuil-en-Halatte)

Etude réalisée pour le Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais, ATMO Rhône-Alpes GIE/ASCOPARG, ASPA

LCME : Jean Luc Besombes, Nicolas Pissot

LGGE : Jean Luc Jaffrezo, Christine Piot

INERIS : Eva Leoz-Garziandia, Nathalie Bocquet

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

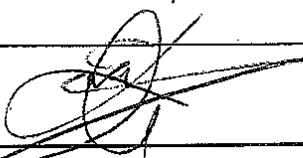


| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|---|---|--|
| NOM | Eva Leoz-Garziandia | Jean Poulleau | Martine Ramel |
| Qualité | Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques | Responsable de l'Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques | Déléguée expertise et appui technique à l'administration Direction des Risques Chroniques |
| Visa |  |  |  |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| 1. RESUMÉ..... | 7 |
| 2. CONTEXTE ET DEMANDE DU MEDAD..... | 9 |
| 2.1 Etude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion due bois » dans les grandes agglomérations françaises | 10 |
| 3. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE EXPLORATOIRE | 11 |
| 4. TRACEURS SPÉCIFIQUES CHOISIS - DONNÉES EXISTANTES | 13 |
| 4.1 Composés issus de la pyrolyse de la cellulose : le lévoglucosan..... | 13 |
| 4.2 Composés issus de la pyrolyse de la lignine : les méthoxyphénols | 14 |
| 5. MÉTHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE | 17 |
| 5.1 Durée de l'étude..... | 17 |
| 5.2 Prélèvement et stockage..... | 17 |
| 5.3 Analyse | 17 |
| 5.3.1 Lévoglucosan et métoxyphénols..... | 17 |
| 5.3.2 HAP et PM ₁₀ | 18 |
| 5.3.3 Analyse de OC et EC..... | 18 |
| 6. PRÉSENTATION DES SITES PROPOSÉS PAR LES AASQA VOLONTAIRES | 19 |
| 6.1 AIRPARIF – PARIS, Gennevilliers | 19 |
| 6.2 ATMO Nord Pas de Calais – LILLE, Marcq en Baroeul..... | 20 |
| 6.3 ATMO Rhône-Alpes – GRENOBLE, Ecole des Frênes..... | 20 |
| 6.4 ASPA – STRASBOURG, Geispolsheim | 21 |
| 7. RÉSULTATS | 23 |
| 7.1 Concentrations moyennes des traceurs sur les quatre villes | 23 |
| 7.2 Evolution temporelle des concentrations en lévoglucosan | 25 |
| 7.3 Comparaison entre le lévoglucosan, les PM ₁₀ , l'OC et l'EC | 26 |
| 7.4 Comparaison du lévoglucosan avec les HAP en phase particulaire | 28 |
| 7.5 Estimation de l'impact de la « combustion du bois » sur les quatre villes ... | 30 |
| 7.6 Choix des traceurs les plus pertinents pour l'étude de la contribution de la « combustion du bois » | 32 |
| 8. CONCLUSION, PERSPECTIVES ET VALORISATION | 33 |

| | |
|------------------------------|-----------|
| 8.1 Perspectives..... | 34 |
| 8.2 Valorisation..... | 34 |
| 9. BIBLIOGRAPHIE..... | 35 |

1. RESUME

Les inventaires nationaux réalisés par le CITEPA montrent que la part du secteur « résidentiel » dans les émissions françaises de certains polluants est importante. Ce secteur représente environ de 77% des émissions françaises de HAP⁵, 40% des émissions des particules PM_{2,5}, environ 31% des émissions de COVNM⁶ et 62% des émissions de benzène. Dans le cas des HAP, la combustion du bois représente 90% des émissions totales du secteur « résidentiel ».

Compte tenu des informations citées ci dessus, le MEDAD a demandé à l'INERIS et au CITEPA de produire rapidement, une synthèse bibliographique sur les dispositifs de réduction des émissions, ainsi qu'une étude exploratoire sur la présence des traceurs spécifiques de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises.

Ce rapport présente uniquement les résultats concernant l'étude exploratoire sur la présence des traceurs de la source « combustion du bois » dans les grandes agglomérations françaises.

Compte tenu des dernières études scientifiques concernant l'évaluation de la contribution des sources aux concentrations ambiantes des différents polluants, le lévoglucosan et les métoxyphénols qui sont des traceurs de la source « combustion de biomasse », ont été choisis en tant que traceurs de la « combustion du bois » pour la réalisation de cette étude exploratoire, compte tenu des caractéristiques des sites retenus à très forte configuration « urbaine ».

Des mesures de ces composés ont été réalisées durant l'hiver 2006/2007 dans quatre grandes agglomérations françaises (**Paris, Lille, Strasbourg et Grenoble**) en collaboration avec les quatre AASQA respectives (**AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais, ASPA et ATMO Rhône-Alpes GIE/ASCOPARG**).

Les analyses des traceurs spécifiques ont été réalisées par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (**LCME**) de Chambéry, avec la participation du Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (**LGGE**) de Grenoble qui a effectué gracieusement des analyses du carbone élémentaire et du carbone organique (OC/EC) afin de permettre une meilleure interprétation des données. L'**INERIS** s'est chargé de l'organisation et de la coordination de l'étude.

Les conclusions les plus importantes de cette étude sont les suivantes :

- Le lévoglucosan est le composé traceur majoritaire de « combustion de biomasse » sur les quatre villes étudiées. La quantification des métoxyphénols s'est avérée difficile du fait de la réactivité importante de ces composés,

⁵ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

⁶ Composés Organiques Volatils non méthaniques

- Les concentrations en lévoglucosan observées sur les quatre villes sont du même ordre de grandeur que celles observées sur d'autres sites urbains aux Etats Unis, Australie... Bien que les concentrations les plus importantes soient observées durant les périodes les plus froides, aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre la concentration en lévoglucosan et la température ambiante,
- D'une part, pour les quatre villes choisies et notamment à Grenoble, la matière organique constitue une composante importante dans la composition chimique des aérosols, en accord avec les forts taux d'émission de ce type de composés notamment par les processus de combustion de biomasse. L'étude des concentrations en lévoglucosan et des paramètres globaux des aérosols (OC, EC, PM₁₀) montre des contributions de cette source différentes suivant les villes. Grenoble et Strasbourg apparaissent comme les plus impactées par cette source d'émission.
- D'autre part, malgré une tendance commune entre les concentrations moyennes en HAP particuliers et en lévoglucosan sur le site parisien, il apparaît nécessaire de poursuivre des études parallèles de ces deux types de composés afin d'évaluer la part de la combustion du bois sur la concentration ambiante en HAP.
- Une estimation quantitative de la contribution de la source « combustion du bois » à la composante « matière organique » a été réalisée à partir des données de lévoglucosan et de OC dans les quatre villes. Malgré une grande incertitude liée au choix dans la littérature des données numériques d'émissions en traceurs et en OC et nécessaires au calcul des contributions, la ville de Grenoble présente l'apport de cette source la plus importante, avec des valeurs comprises entre 32 et 53%.
- Enfin, cette étude a permis également de mieux préciser la pertinence de certains composés utilisés comme traceurs de la combustion du bois. En accord avec les résultats de la littérature, le lévoglucosan, qui est un traceur reconnu de la « combustion de biomasse », couplé ou non à l'analyse des HAP mais forcément à celle de OC, permettrait de montrer l'influence de cette source et pourrait constituer un des outils de décision dans la mise en place de politiques de réduction des émissions. A l'inverse, les méthoxyphénols présentent une réactivité importante limitant leur utilisation à des atmosphères directement impactées par ce type d'émissions.

Compte tenu des résultats obtenus, il serait important de continuer à réaliser ce type d'étude dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), afin de pérenniser ce type de mesure. Il sera aussi possible d'étudier l'influence de la mise en place des politiques du type « flamme verte », voire des politiques de réduction des émissions.

Une étude sera proposée dans ce sens dans la fiche HAP du LCSQA pour 2008.

2. CONTEXTE ET DEMANDE DU MEDAD

En France, 40% des ménages habitant en maison individuelle sont équipés d'un chauffage au bois : poêles, cheminées, inserts, chaudières... La France est le premier pays consommateur de bois énergie en Europe, essentiellement grâce au chauffage domestique qui représente une consommation annuelle de 7,5M tep, relativement stable depuis 30 ans [1].

Les inventaires nationaux réalisés par le CITEPA [2] montrent que la part du secteur « résidentiel » dans les émissions atmosphériques françaises de certains polluants est importante. Ce secteur représente environ 77% des émissions françaises de HAP⁷, 40% des émissions des particules PM_{2,5}, 31% des émissions de COVnm⁸ et 62% des émissions de benzène. Dans le cas des HAP, la combustion du bois représente 90% des émissions totales du secteur « résidentiel ».

Compte tenu de ces informations, du programme bois énergie mené par l'ADEME qui encourage l'utilisation de la biomasse comme alternative aux énergies fossiles, de la hausse du baril du pétrole, mais également des préconisations des différentes directives air ambiant concernant des valeurs limites et/ou cibles à respecter pour les polluants cités ci-dessus, des études sur les émissions induites par le chauffage domestique au bois s'imposent.

Pour information, l'INERIS mène une étude en collaboration avec le CITEPA, le CSTB et le LCME de l'Université de Savoie, concernant l'évaluation de l'impact des appareils de chauffage domestique au bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur. L'objectif de ce travail financé par le MEDAD et l'ADEME est de mieux cerner les émissions des foyers domestiques en réalisant des essais sur site dans des conditions réelles de fonctionnement des équipements.

Des mesures à l'émission, à l'intérieur des habitations et dans l'air ambiant ont été réalisées, sur différents types d'appareils de chauffage (poêles, foyers fermés et foyers ouverts) en tenant compte des performances énergétiques des équipements.

L'originalité du travail proposé est d'associer des mesures de polluants avérés et réglementés avec des mesures de composés traceurs atmosphériques de la combustion de bois. Cette double approche permettra d'une part de définir les impacts potentiels de ces équipements de chauffage et de mettre à jour les inventaires d'émission, et d'autre part de développer des méthodologies permettant de mieux identifier la contribution de cette source dans l'air ambiant et en air intérieur.

Par ailleurs, un rapport de synthèse commun INERIS/CITEPA a été rédigé en février 2007 [3] pour le MEDAD, concernant les dispositifs de réduction des émissions existants en France, dans d'autres pays européens, aux Etats Unis et au Canada.

⁷ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

⁸ Composés Organiques Volatils non méthaniques

2.1 ÉTUDE EXPLORATOIRE SUR LA PRESENCE DES TRACEURS SPECIFIQUES DE LA SOURCE « COMBUSTION DUE BOIS » DANS LES GRANDES AGGLOMERATIONS FRANÇAISES

Le MEDAD a demandé à l'INERIS une étude concernant la présence et la validité du suivi d'un traceur spécifique de la source « combustion du bois », capable de donner des informations sur la contribution de cette source aux concentrations ambiantes d'autres polluants plus classiques, comme les HAP par exemple. Ceci doit permettre d'obtenir dans un futur proche des informations concernant les évolutions à long terme, l'effet de la mise en place des programmes du type bois énergie, voire les effets de la mise en place des systèmes de réduction des émissions liées à l'utilisation du chauffage au bois en France.

Dans ce contexte, les traceurs de cette source principalement utilisés dans la littérature sont :

- le rapport toluène/benzène,
- les rapports K/Fe ou K/Ca,
- les composés organiques polaires tels que le lévoglucosan provenant de la pyrolyse de la cellulose, et les méthoxyphénols (composés de type guaiacol ou syringol) provenant de la dégradation thermique de la lignine, largement utilisés par différents auteurs.

Parmi ces traceurs, seuls les composés organiques polaires issus de la pyrolyse de la cellulose ou de la décomposition des lignines sont spécifiques de la combustion de biomasse, et dans le contexte urbain de l'étude, il pourrait être directement reliés à la combustion du bois.

3. OBJECTIFS DE L'ETUDE EXPLORATOIRE

Compte tenu des dernières études scientifiques concernant l'évaluation de la contribution des sources aux concentrations ambiantes des différents polluants, le lévoglucosan et les métoxyphénols qui sont des traceurs de la source « combustion de biomasse » (voir chapitre 4), ont été choisis en tant que traceurs de la combustion du bois pour la réalisation de cette étude exploratoire, compte tenu des caractéristiques des sites retenus à très forte configuration « urbaine ».

Pour cela, des mesures de ces composés ont été réalisées dans quatre grandes agglomérations françaises (**Paris, Lille, Strasbourg et Grenoble**) durant environ 4 mois afin de :

- connaître les niveaux de ces composés dans les grandes agglomérations françaises et de les comparer aux niveaux rencontrés dans d'autres villes aux échelles européennes et internationales,
- avoir une idée de l'utilisation du chauffage domestique au bois dans les grandes agglomérations françaises,
- évaluer la pertinence de l'utilisation de ce composé en tant que traceur spécifique de cette source,
- étudier la possibilité de pérenniser ce type de mesure afin d'étudier les évolutions à long terme (effets des politiques de type flamme verte et/ou autres, etc...)

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec les quatre AASQA concernées (**AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais, ASPA et ATMO Rhône-Alpes GIE/ASCOPARG**).

Les analyses des traceurs spécifiques ont été réalisées par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (**LCME**) de Chambéry, avec la participation du Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (**LGGE**) de Grenoble qui a effectué gracieusement des analyses du carbone élémentaire et du carbone organique (OC/EC) afin de permettre une meilleure interprétation des données.

L'**INERIS** s'est chargé de l'organisation et de la coordination de l'étude.

4. TRACEURS SPECIFIQUES CHOISIS - DONNEES EXISTANTES

La combustion de biomasse s'accompagne d'émissions importantes de particules en suspension (TSP). **Chimiquement, ces particules se caractérisent par une fraction organique importante, avec des taux d'émission de carbone organique (OC) très supérieurs à ceux des combustibles fossiles [4,5].** La recherche de traceurs ou d'indicateurs de la combustion de biomasse a donc été réalisée majoritairement au sein des familles chimiques qui constituent l'OC.

Les principaux composés organiques indicateurs identifiés dans les particules formées lors des combustions de biomasse sont rapportés dans la littérature [4-10] pour de nombreuses espèces de plantes. Ces composés sont, soit présents naturellement dans le combustible organique, soit des produits de dégradation formés au cours de la combustion (déshydratation, décarboxylation...).

Deux groupes principaux de composés peuvent être distingués, issus soit de la pyrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose, soit de la pyrolyse de la lignine.

4.1 COMPOSES ISSUS DE LA PYROLYSE DE LA CELLULOSE : LE LEVOGLUCOSAN

Le lévoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), voir figure 1, est le produit de dégradation le plus abondant, devant le galactosan et le mannosan, avec des facteurs d'émission compris entre 650 et 1900 mg/kg lors de la combustion de différents bois (chêne, pin, eucalyptus) [11,12]. Il est de plus très résistant aux processus de dégradation atmosphérique [13].

Le lévoglucosan qui a déjà été utilisé avec succès pour identifier la contribution des feux de biomasse aux concentrations ambiantes en particules [13,14,15], commence également à être très utilisé dans différents pays comme traceur de la source « chauffage domestique au bois » [16,17].

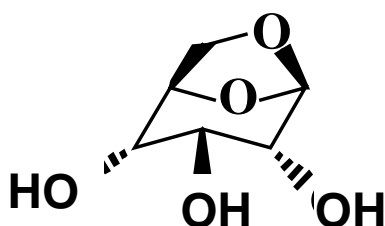


Figure 1. Structure chimique du lévoglucosan

C'est la grande stabilité atmosphérique de ce composé peu réactif, couplé à ses forts taux d'émission [11] qui en font un bon traceur de la source combustion du bois. Des études scientifiques ont estimé la stabilité atmosphérique du lévoglucosan à plus de 10 jours.

Dans le tableau suivant sont présentés des ordres de grandeurs des concentrations de lévoglucosan mesurées dans différents pays.

| | Lévoglucosan ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | |
|-------------------------------|---|---------|-----------------|
| | Site | Eté | Hiver |
| Launceston, Australie [16] | urbain | 0,1-0,5 | 2 - 13 |
| Texas, EEUU [13] | Urbain (Dallas) | 0,5 | |
| | Urbain (Houston) | 0,3 | |
| California, EEUU [11] | Rural | | 1 |
| | Urbain (Fresno) | | 3 |
| Fraser valley, Canada [14] | Rural | 26* | |
| | Mixte | 12* | |
| | Urbain | 14* | |
| Bakersfield (Californie) [18] | Urbain | | 1,1-1,4 |
| Chamonix, France [19] | Sub-urbain | | 0,5 (0,05-0,87) |
| Maurienne, France [19] | Sub-urbain | | 0,2 (0,02-0,52) |
| Azores, Portugal [17] | Rural | 0,002 | 0,006 |
| Aveiro, Portugal [17] | Rural maritime | 0,032 | 1,3 |
| K-Pusztá, Hongrie [17] | Rural | 0,007 | 0,02 |
| Schauins-land, Allemagne [17] | Fond montagne | 0,012 | 0,034 |
| Puy de Dôme, France [17] | Fond montagne | 0,01 | 0,012 |
| Sonnblick, Autriche [17] | Fond montagne | 0,021 | 0,653 |

* les fortes concentrations mesurées l'été au Canada provenaient des feux de forêt.

Tableau 1. Concentrations en levoglucosan sur différents sites

Les travaux effectués en France, dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, ainsi qu'au Puy de Dôme, ont montré la présence de ces composés en hiver. La combinaison de ces données avec les concentrations et les profils de certains HAP, ont permis de mettre en évidence la contribution importante de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air des vallées alpines [17, 19-22].

Les données en milieu urbain en France sont à ce jour inexistantes, alors qu'elles pourraient donner des informations importantes quant à la contribution du chauffage au bois dans les agglomérations françaises.

4.2 COMPOSES ISSUS DE LA PYROLYSE DE LA LIGNINE : LES METHOXYPHENOLS

La combustion des lignines donne naissance à de nombreux produits de dégradation (alcools, acides, carbonyles) de la famille des méthoxyphénols [6,11,12]. Cependant, les facteurs d'émission sont généralement beaucoup plus faibles que ceux du lévoglucosan. On peut citer par exemple les résultats [11,12] rapportés pour les composés de type guaiacyl : la vanilline (15 mg.kg^{-1}), le coniferyl aldéhyde (125 mg.kg^{-1}) ou le guaiacol ($0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) et pour les composés de type syringyl : le syringaldéhyde ($35-41 \text{ mg.kg}^{-1}$), l'acétosyringone ($17-31 \text{ mg.kg}^{-1}$) et le syringol (2 mg.kg^{-1}).

Il est cependant connu que les méthoxyphénols peuvent évoluer chimiquement très rapidement dans l'atmosphère [23] et des travaux récents ont montré qu'ils constituaient des indicateurs de la combustion de la biomasse plutôt appropriés dans le cadre de sites d'observation fortement impactés par cette source en raison notamment de la proximité et de l'intensité des émissions [19].

5. METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE

5.1 DUREE DE L'ETUDE

Les essais ont démarré en novembre 2006 pour une durée de 4 mois (jusqu'en février 2007) avec la possibilité de continuer en avril, en fonction des conditions climatiques. En effet, il était important de couvrir les intersaisons dans la mesure où il est admis que les particuliers utilisent leur chauffage d'appoint au bois surtout durant ces périodes.

5.2 PRELEVEMENT ET STOCKAGE

Compte tenu du délai imparti, les AASQA participant à l'étude ont réalisé, à l'exception de l'ASPA à Strasbourg, les mesures des traceurs spécifiques de la source « combustion de biomasse » sur les mêmes sites où est réalisée la surveillance des HAP. L'ASPA a instrumenté un site spécifiquement pour la réalisation de cette étude.

A Lille et Grenoble, le même appareil de prélèvement que pour les HAP a été utilisé pour le prélèvement des traceurs spécifiques. Dans le cas de Paris, un deuxième appareil a pu être mis en œuvre par AIRPARIF afin de réaliser les prélèvements des HAP et des traceurs spécifiques en parallèle.

Les AASQA ont assuré la mise en place et la gestion des prélèvements.

Un prélèvement de 24 heures a été réalisé 1 fois par semaine durant toute la période des essais avec des appareils haut débit (DA-80) sur des filtres en fibres de quartz. Ces filtres ont été préalablement conditionnés par l'INERIS, durant 12 heures à 500 °C afin d'éliminer toute trace de matière organique.

Une fois chaque prélèvement terminé, le filtre a été plié, enveloppé de papier d'aluminium et introduit dans un sac plastique zippé (protocole habituel de l'Université de Savoie). Une fois les sacs répertoriés, ils ont été stockés au congélateur (environ -10 °C) avant d'être envoyés à l'Université de Savoie, à raison d'un envoi environ par mois (quatre filtres).

Des filtres vierges supplémentaires ont également été fournis aux AASQA afin de réaliser des blancs de terrain.

5.3 ANALYSE

5.3.1 LEVOGLUCOSAN ET METOXYPHENOLS

Les analyses ont été effectuées par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME-Polytech'Savoie) de l'Université de Savoie.

La technique analytique mise en œuvre au LCME permet d'identifier et de quantifier différents composés rapportés comme traceurs ou indicateurs de la combustion de biomasse. Ainsi, pour chaque échantillon collecté, les composés de type déhydromonosaccharide (**lévoglucosan, mannosan et galactosan**) ainsi que 6 composés de la famille des méthoxyphénols (**guaiacol, syringol, vanillin, acetosyringone, syringaldéhyde, coniferylaldéhyde**) ont été recherchés.

L'extraction des filtres a été effectuée par la technique du Soxhlet, avec 200 mL d'un mélange acétone/dichlorométhane (70:30, v/v), et 15 cycles d'extraction. Les extraits obtenus sont ensuite concentrés à l'aide d'un évaporateur sous flux d'azote et filtrés sur une membrane.

Après dérivatisation au Bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide (BSTFA), les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

L'identification et la quantification des composés sont réalisées par confrontation à la fois des temps de rétention et des spectres de masse obtenus sur les échantillons avec ceux de solutions étalons. Le 1,3,5-Triméthylbenzène (1,3,5-TMB) et le cyclohexanol ont servi respectivement d'étalon interne pour la quantification et de vérificateur pour la dérivatisation.

5.3.2 HAP ET PM₁₀

Le prélèvement de HAP a été effectué par chaque AASQA et l'analyse a été effectuée par leur laboratoire habituel. L'ensemble des données de la période d'étude a été mis à disposition par les AASQA pour cette étude.

Les HAP analysés sont : le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[j]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène, l'indeno[1,2,3-c,d]pyrène, et le benzo[g,h,i]perylène. Sont compris tous les HAP cités dans la directive 204/107/CE.

Les données des PM₁₀ ont également été fournies par les AASQA pour toute la durée de l'étude (en fond homogène pour le site de Strasbourg).

5.3.3 ANALYSE DE OC ET EC

Les analyses de carbone organique (OC) et de carbone élémentaire (EC) ont été effectuées par le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (**LGGE**) de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

Une fraction de 1,5 cm² de chaque filtre étudié a été analysée par une méthode thermo-optique, sur un analyseur Sunset Lab. L'analyse de l'OC a été effectuée en utilisant des températures allant jusqu'à 870°C dans 100% d'hélium, et jusqu'à 900°C pour l'analyse de l'EC dans 98% d'hélium et 2% de dioxygène [24]. Sur cet appareillage, la correction optique par transmission permet d'optimiser la distinction entre l'EC et l'OC pyrolysé.

6. PRESENTATION DES SITES PROPOSES PAR LES AASQA VOLONTAIRES

Dans les paragraphes suivants sont décrits les sites que les AASQA ont mis à disposition pour la réalisation de cette étude.

Les sites ont été sélectionnés dans des zones urbaines susceptibles d'avoir une quantité de chauffage au bois importante, dans la mesure du possible et compte tenu du délai imparti pour la réalisation de l'étude.

Pour cette première campagne, les sites déjà instrumentés pour la mesure des HAP ont été privilégiés.

6.1 AIRPARIF – PARIS, GENNEVILLIERS

Le site de prélèvement (en jaune sur la figure) est situé au Nord-Ouest de Paris, sur la commune de Gennevilliers (voir figure 2). Le site n'est pas placé sous le vent de l'agglomération par vents dominants observés en Ile-de-France mais il se trouve dans un secteur souvent impacté lors des épisodes de pollution (vent de secteur Nord-Est à Sud-Est).

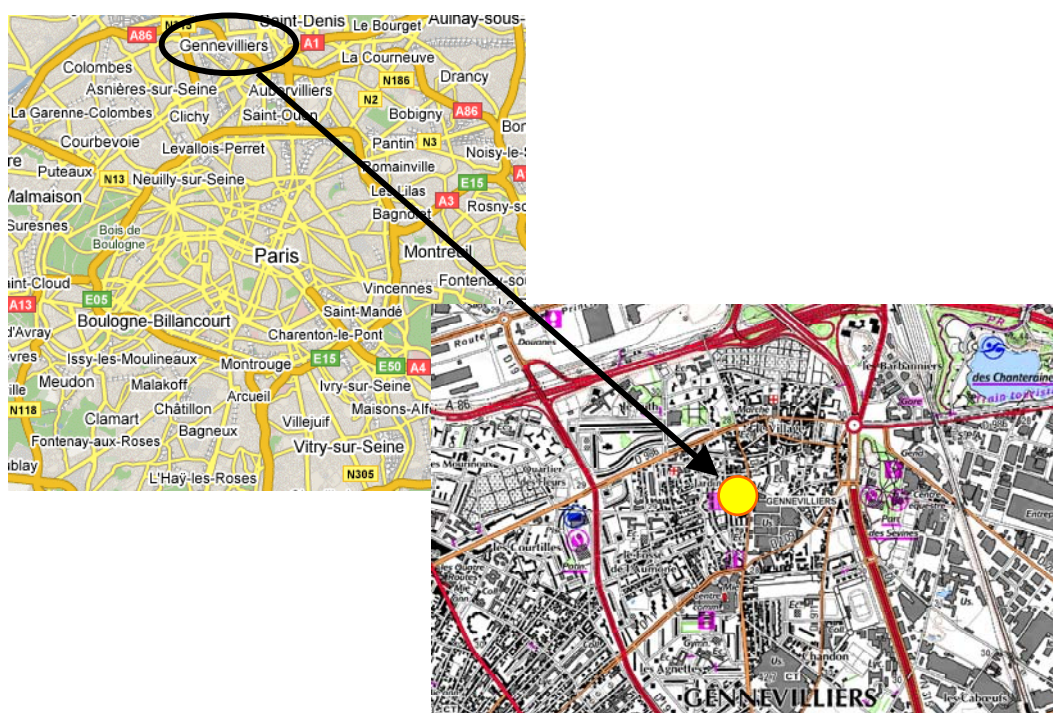


Figure 2. Site d'AIRPARIF à Gennevilliers

Le site de prélèvement est situé en zone urbaine de fond dans un quartier résidentiel mêlant pavillons et immeubles. Le prélèvement est effectué à environ 15 m de hauteur sur la terrasse du collègue Pasteur à Gennevilliers (numéro BDQA = 04002).

Les prélèvements ont été effectués tous les trois jours, en parallèle des mesures habituelles de HAP, PM₁₀, NO₂, NO...

6.2 ATMO NORD PAS DE CALAIS – LILLE, MARCQ EN BAROEUL

Le site de prélèvement (en jaune sur la figure 3) est situé au nord de Lille, sur la commune de Marcq en Baroeul (numéro BDQA= 11016).

La station se trouve sous les vents dominants (SW) et sous le vent du nord de l'agglomération lilloise, limitant ainsi l'impact de celle-ci.

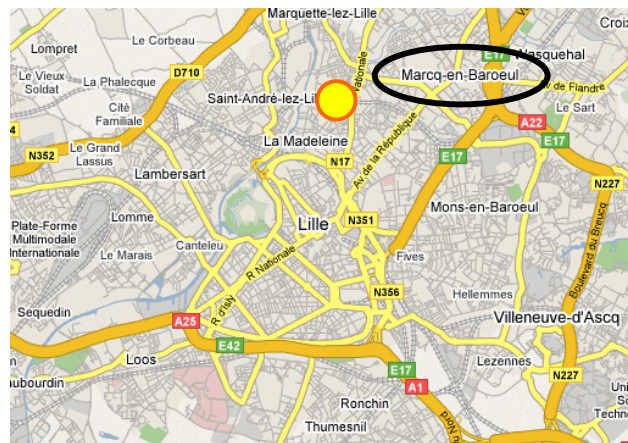


Figure 3. Site d'ATMO Nord Pas de Calais à Marcq en Baroeul

Le site de prélèvement est situé en zone urbaine de fond à 2 km environ de l'autoroute A22. Le prélèvement est effectué au niveau du sol.

Les prélèvements ont été effectués tous les six jours, en parallèle des mesures de PM₁₀, et de la température ambiante. Les prélèvements des HAP ont été effectués avec le même appareil de prélèvement en décalé.

6.3 ATMO RHONE-ALPES – GRENOBLE, ECOLE LES FRENES

Le site de prélèvement (en jaune sur la figure) est situé au sud de Grenoble.

Ce site est soumis sous l'influence des régimes de brises de pentes avec une alternance Nord/Sud, avec une prédominance à 70% de vents calmes de moins de 2m/s et des inversions de température fréquentes en basse altitude. Sur la période d'étude les régimes de stabilité sont dominants.

Sont présentés en rouge sur la figure 4, à titre indicatif, l'emplacement de deux chaufferies collectives reliées au réseau de chauffage urbain et utilisant le bois-énergie (23774 T brûlées sur la saison de chauffe 2006/2007). Les dernières études d'impact sur ces chaufferies (2007) montrent que le point de prélèvement est situé hors de la zone d'impact des chaufferies.

Le site de prélèvement est situé en zone urbaine de fond sur un quartier d'immeubles à forte densité de population. Le prélèvement est effectué à 6 mètres du sol dans l'école les Frènes située dans le parc (le plus grand espace vert de la ville) entouré des immeubles (station BDQA 15043).

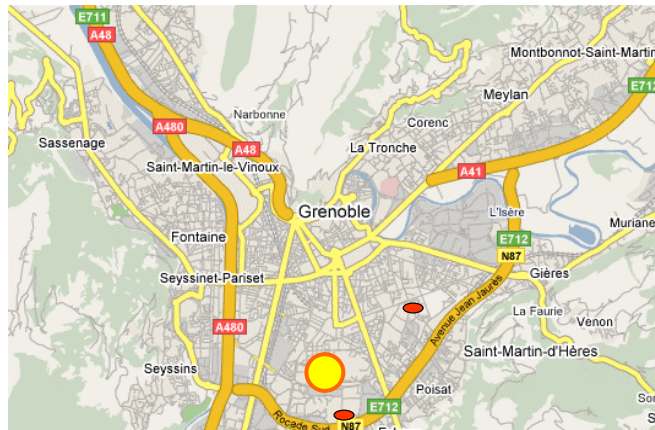


Figure 4. Site d'ATMO Rhône-Alpes à Grenoble

Les prélèvements ont été effectués sur 24 h tous les six jours en parallèle des mesures de PM₁₀, PM_{2.5}, NO/NO₂, O₃, SO₂, benzène, toluène, métaux et de la température ambiante. Les prélèvements des HAP ont été effectués un jour sur trois avec le même appareil de prélèvement mais sur des journées différentes.

6.4 ASPA – STRASBOURG, GEISPOLSCHEIM

Le site de prélèvement (en jaune sur la figure 5) est situé en périphérie d'agglomération au sud-ouest de Strasbourg, dans la commune de Geispolsheim.

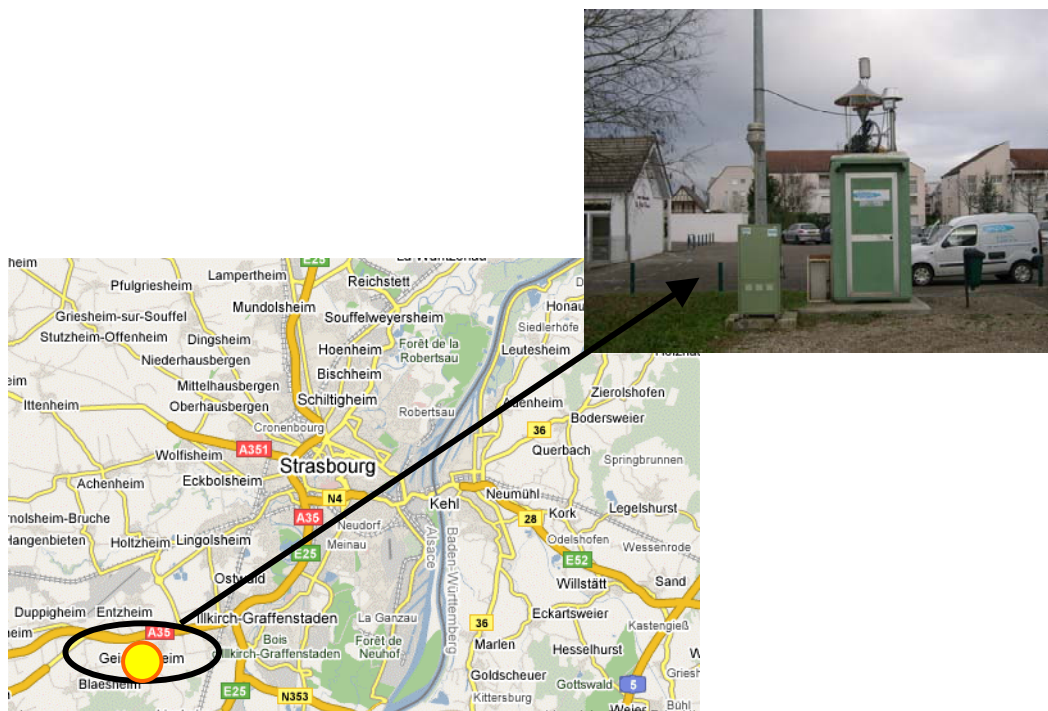


Figure 5. Site de l'ASPA à Geispolsheim

Le site de mesure est majoritairement soumis au régime général des vents de la vallée du Rhin supérieur NNE et SSO. Par vent de secteur NNE, il est directement sous l'influence de l'agglomération strasbourgeoise.

La rose des vents relevée à Geispolsheim durant la période d'étude (9/12/2006 au 11/3/2007) fait apparaître des vents dominants de secteur S à SO représentant 60% des apparitions de vent.

Le site mis à disposition par L'ASPA n'était pas utilisé pour la mesure des HAP, ce qui a nécessité la mise en place d'un préleveur spécifique à la réalisation de cette étude.

Le choix du site a été effectué en fonction du taux de personnes ayant comme mode principal de chauffage du logement le bois. Ces données sont issues de l'inventaire des émissions régional (ASPA - année de référence 2004 version 2006) réalisé à l'échelle de l'îlot et basé sur la base de données « détail logement » de l'INSEE (année 1999).

Le site de prélèvement est situé dans une zone pavillonnaire en zone périurbaine de fond. Dans cette zone, la structure du bâti est lâche et les trafics des axes de circulation proches sont faibles (TMJA < 2000 véhicules jours). Enfin, les émissions d'origine industrielles sont insignifiantes. Le prélèvement est effectué au niveau du sol dans l'école maternelle du Petit-Prince sur la station de Strasbourg Sud (FR16038).

Les prélèvements ont été effectués tous les six jours, en parallèle des mesures de O₃, de la température ambiante et des données météo. Des prélèvements des HAP ont été effectués pour la première fois sur ce site avec le même appareil de prélèvement en décalé.

7. RESULTATS

La quantification des composés de la famille des méthoxyphénols s'est avérée difficile sur l'ensemble des prélèvements. Leur identification a pu être faite sur plusieurs sites notamment sur le site de Gennevilliers (Paris) mais à des niveaux correspondant aux limites de détection de la méthode analytique utilisée.

Comme il a été indiqué au chapitre 4.2., la difficulté d'identification et de quantification de ces composés sur les différents sites semble confirmer leur réactivité importante. De ce fait, comme observé dans la littérature [19], les sites choisis pour la réalisation de cette étude exploratoire ne seraient donc pas sous l'influence directe des émissions dues aux combustions de biomasse.

En revanche, tous les dehydromonosaccharides (lévoglucosan, mannosan et galactosan) ont été identifiés et quantifiés sur la majorité des échantillons.

Dans le tableau suivant sont présentées les périodes de prélèvement, la température moyenne observée ainsi que le nombre d'échantillons analysés sur chaque site.

| Ville | Nombre d'échantillons analysés | Période de prélèvement | Température moyenne (°C) |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Grenoble | 13 | 20/12/06 - 26/03/07 | 8,0 |
| Lille | 14 | 29/12/06 - 26/04/07 | 9,8 |
| Strasbourg | 17 | 09/12/06 - 11/03/07 | 6,5 |
| Gennevilliers | 48 | 08/11/06 - 10/04/07 | 12,9 |

Tableau 2. Période de prélèvement, nombre d'échantillons et température (Donnée AASQA) moyenne sur les quatre villes étudiées

Dans les graphiques et figures suivantes, les sites sont identifiés par le nom de l'agglomération : Paris pour Gennevilliers, Lille pour Marcq en Baroeul et Strasbourg pour Geispolsheim.

7.1 CONCENTRATIONS MOYENNES DES TRACEURS SUR LES QUATRE VILLES

Les concentrations moyennes ainsi que les plages de concentration obtenues sont présentées sur le tableau 3 et la figure 6. Les concentrations en levoglucosan, le traceur le plus abondant, observées sur ces 4 villes, sont de l'ordre de grandeur de celles observées dans de grands sites urbains rapportées dans la littérature et s'étendent de 1 à 2469 ng.m⁻³ [11,16].

Les concentrations en Mannosan et en Galactosan sont dans la gamme de 1 à 269 ng.m⁻³. Ces différences de concentrations avec le lévoglucosan sont à relier directement aux taux d'émission rapportés dans la littérature qui sont beaucoup plus faibles pour ces deux composés [25,26].

| Ville | Lévoglucosan (ng.m ⁻³) | Mannosan (ng.m ⁻³) | Galactosan (ng.m ⁻³) |
|------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Paris | 234 (1-1224) | 28 (1-152) | 16 (0-85) |
| Lille | 259 (31-697) | 27 (2-89) | 12 (1-37) |
| Strasbourg | 439 (4-1300) | 73 (6-269) | 36 (3-157) |
| Grenoble | 1049 (268-2469) | 101 (32-237) | 46 (10-129) |

Tableau 3. Moyennes et gammes de concentration obtenues sur les différentes villes

Les concentrations moyennes en lévoglucosan sont plus importantes à Grenoble et à Geispolsheim (Strasbourg) avec des valeurs moyennes de 1049 et 439 ng.m⁻³ respectivement. La valeur moyenne la plus faible (234 ng.m⁻³) est observée sur le site de Gennevilliers à Paris, mais avec des valeurs ponctuelles pouvant atteindre 1224 ng.m⁻³, proches de celles rencontrées à Strasbourg. Toutefois, l'étude sur Paris a été de plus longue durée, avec un démarrage en novembre, mois caractérisé par des températures exceptionnellement douces en 2006. Déterminée sur la même période de prélèvement que les 3 autres sites (à partir de début décembre) cette moyenne s'élève alors à 292 ng.m⁻³. Enfin, la plus faible variabilité des concentrations en lévoglucosan est observée à Lille.

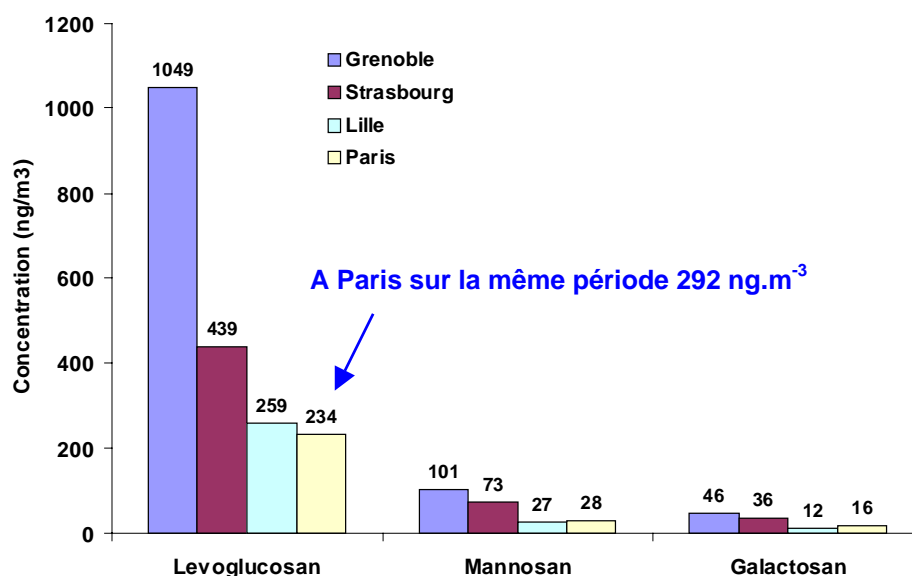
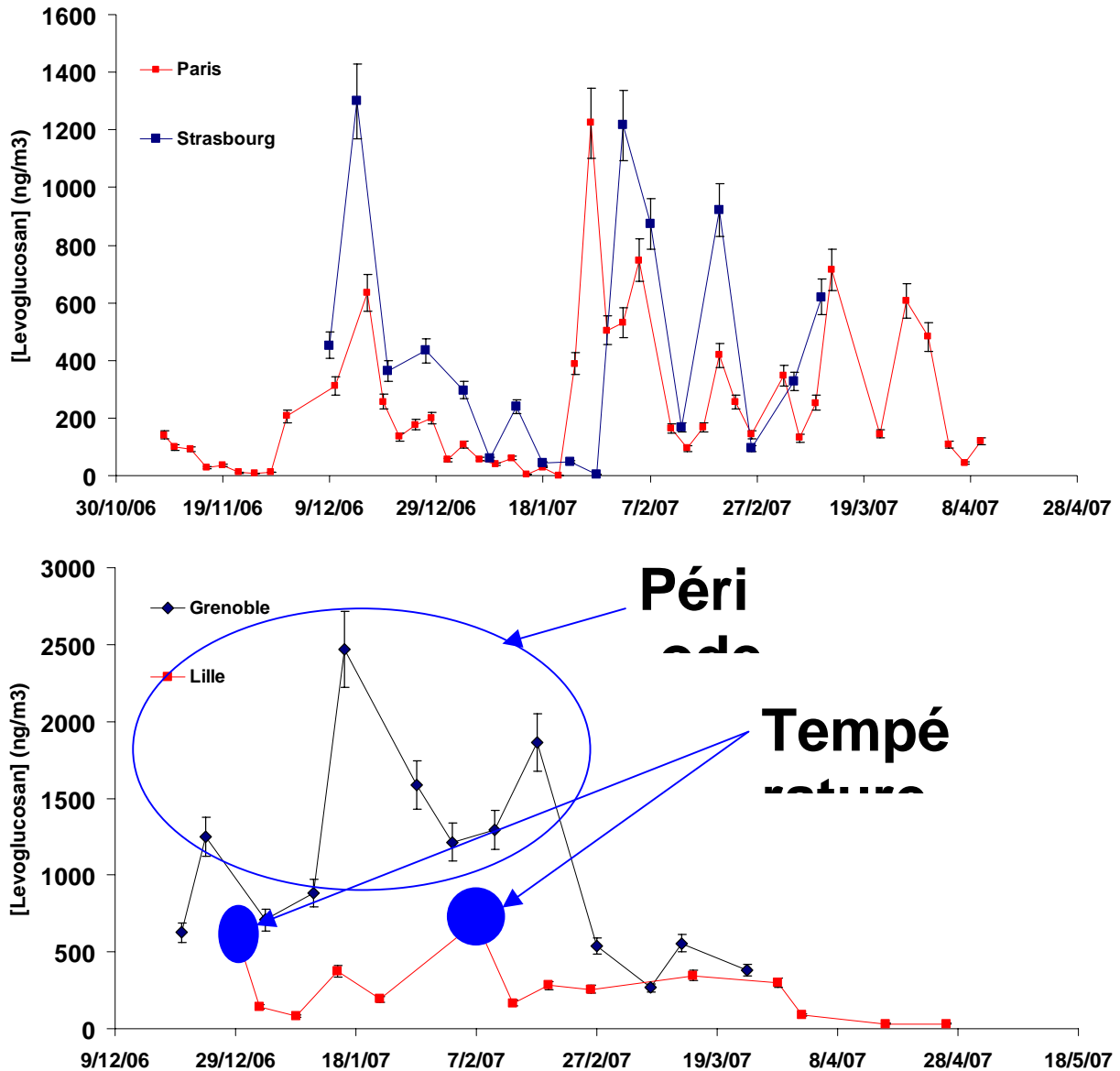


Figure 6. Concentrations moyennes en lévoglucosan, mannosan et galactosan sur les quatre villes

7.2 EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN LEVOGLUCOSAN

Les évolutions temporelles de la concentration en lévoglucosan pour les 4 villes sont présentées sur la Figure 7.

Ces évolutions sont caractérisées pour les sites de Strasbourg et de Gennevilliers par des variabilités importantes des concentrations sans qu'aucun lien avec la température puisse être observé. Pour Grenoble et Lille, les variabilités des concentrations sont beaucoup moins fortes.



Bien que les concentrations les plus importantes soient observées durant les périodes les plus froides (voir figure 7 : 5,5°C à Grenoble et de 0 à 3°C à Lille), aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre la concentration en lévoglucosan et la température ambiante, pour aucun des sites.

7.3 COMPARAISON ENTRE LE LEVOGLUCOSAN, LES PM₁₀, L'OC ET L'EC

La caractérisation globale des aérosols a été réalisée par les mesures de PM₁₀, du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC). Le lévoglucosan étant un composé émis essentiellement en phase particulaire, l'évaluation de la contribution de la source « combustion de biomasse » sur la pollution par les aérosols, nécessite la confrontation des concentrations en lévoglucosan avec d'autres paramètres globaux des aérosols.

Dans le tableau 4 sont présentées les concentrations moyennes en lévoglucosan, PM₁₀, carbone organique et carbone élémentaire obtenues sur chaque site et durant la même période.

| Ville | Lévoglucosan (ng.m ⁻³) | PM ₁₀ (µg.m ⁻³) | OC (µg.m ⁻³) | EC (µg.m ⁻³) |
|------------|---------------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Paris | 234 | 21 (8-47) | 6.2 (2.0-15.0) | 0,69 (0,20-1,68) |
| Lille | 259 | 40 (8-110) | 5.5 (2.4-9.0) | 0,44 (0,17-0,57) |
| Strasbourg | 439 | 26* | 5,4 (1.2-13.7) | 0,44 (0,09-1.26) |
| Grenoble | 1049 | 35 (18-64) | 14.0 (4.7-28.3) | 1.15 (0,24-3.81) |

* mesurées en fond sur l'agglomération de Strasbourg

Tableau 4. Moyennes des concentrations du lévoglucosan, des PM₁₀, de l'OC et de l'EC obtenues sur les différents villes

Les concentrations les plus importantes en PM₁₀ sont rencontrées sur les sites de Grenoble et de Lille avec respectivement des valeurs moyennes de 35,0 et de 40,3 µg.m⁻³.

D'une part, les fortes concentrations en PM₁₀ mesurées à Grenoble sont associées à une composante organique importante jusqu'à 60%, avec des concentrations moyennes de l'ordre de 14 µg.m⁻³. Les valeurs d'OC enregistrées à Grenoble correspondent à des gammes plutôt hautes de la littérature pour des sites similaires. Les valeurs pour les trois autres villes sont très similaires entre elles et dans la moyenne de celles présentées dans la littérature pour des fonds urbains.

Les sources de carbone organique mesuré dans les PM₁₀ sont multiples, depuis des émissions directes biogéniques, jusqu'à la formation des composés secondaires via des espèces gazeuses primaires, en passant par les combustions telles que diesel ou chauffage au bois. On considère cependant que la formation de matière organique secondaire est peu favorisée en période froide, en raison de la faiblesse des réactions photochimiques.

D'autre part (voir figure 8), les concentrations moyennes en carbone élémentaire pour les quatre villes étudiées sont très significativement plus élevées à Grenoble que dans les trois autres villes, avec cependant un écart type important (voir tableau 4). Ces concentrations restent toutefois dans des gammes moyennes pour des milieux urbains européens. Les sources d'émission du carbone élémentaire sont essentiellement les combustions, avec des fractions significatives dues aux émissions diesel et aux combustions de la biomasse.

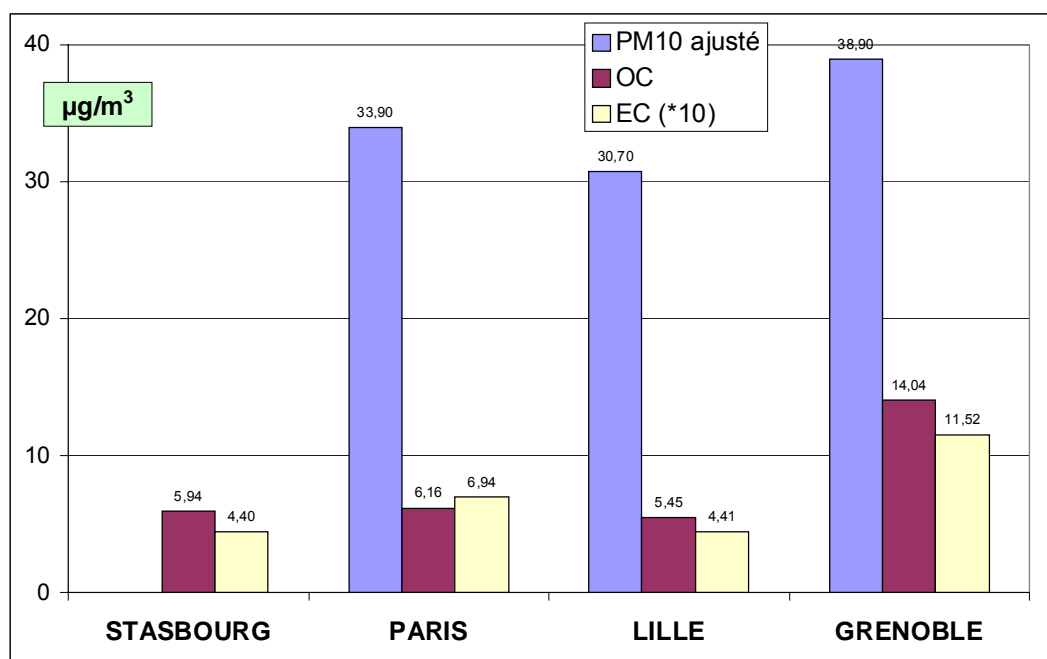


Figure 8. Concentrations en PM₁₀, OC et EC dans les quatre villes

Compte tenu des différences importantes observées à la fois pour EC, OC et le lévoglucosan sur la ville de Grenoble, un impact important de la « combustion de biomasse » semble se profiler pour cette agglomération.

Dans cette optique, il est intéressant de considérer les coévolutions de ces espèces, au travers de leurs corrélations. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 9 pour Strasbourg et Grenoble.

Pour ces deux villes présentant les concentrations les plus importantes en lévoglucosan, des corrélations assez étroites sont observées entre les concentrations en OC et en lévoglucosan. Les coefficients de corrélation sont en effet de 0,80 et de 0,86 respectivement à Grenoble et Strasbourg (Figure 9) (n=16 et n=9, respectivement). On retiendra de plus des ordonnées à l'origine faibles dans les deux cas, permettant d'émettre l'hypothèse d'une source « combustion de biomasse » très majoritaire à cette époque de l'année. Finalement, on note une pente similaire pour les deux villes, mettant en avant des processus de génération et d'évolution de la matière organique particulaire sans doute très proches pour les deux villes.

Ces observations illustrent l'influence importante de la combustion de biomasse sur la matière organique particulaire dans ces deux villes durant la période d'étude. De plus, les contributions importantes de la matière carbonée aux concentrations des PM₁₀ observées sur le site de Grenoble (voir figure 8) montrent l'impact de cette source d'émission sur la pollution particulaire dans cette ville. On notera d'ailleurs que la corrélation y est plus forte entre lévoglucosan et PM_{2.5} ($r^2=0,73$, $n=9$) qu'entre lévoglucosan et PM₁₀ ($r^2=0,61$; $n=9$), donnant une indication sur la source des particules fines.

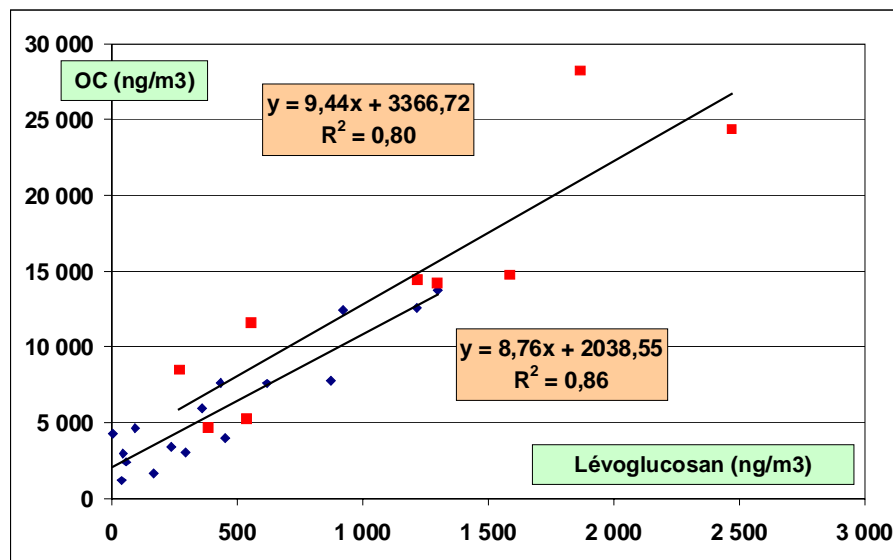


Figure 9. Corrélation entre le lévoglucosan et l'OC sur Grenoble et Strasbourg

A Paris et Lille, les corrélations sont beaucoup plus faibles ($R^2= 0,52$ dans les deux cas ; $n=42$ et $n=10$, respectivement) avec donc une proportion de OC provenant de la combustion du bois probablement moins importante.

Des résultats complémentaires non présentés ici mettent en évidence une composante ionique plus importante sur ces deux dernières villes avec notamment des concentrations en nitrates, sulfates et chlorures plus élevées qu'à Strasbourg ou Grenoble [27]. Les principales sources de pollution en particules semblent donc plus d'origines industrielles, automobile et crustale sur Lille et Paris.

7.4 COMPARAISON DU LEVOGLUCOSAN AVEC LES HAP EN PHASE PARTICULAIRE

Les HAP sont émis par tous les processus de combustion de la matière organique. La combustion du bois se caractérise par des facteurs d'émission de ces polluants particulièrement importants [28]. Ceci peut induire des apports importants d'HAP dans les atmosphères de sites fortement influencées par cette source de combustion.

D'une part, les concentrations totales moyennes des HAP particulaires (du B[a]A au B[ghi]P) déterminées sur la même période de prélèvement sont présentées sur la figure 10.

Les taux d'HAP observés s'étendent de 0,26 ng.m⁻³ sur le site de Paris à 0,98 ng.m⁻³ sur le site de Grenoble. Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeurs des concentrations habituellement rencontrées sur des sites urbains [29].

D'autre part, les plus importantes valeurs des concentrations moyennes en HAP sont observées sur les mêmes villes qui présentent des taux de traceurs de combustion de biomasse les plus élevés.

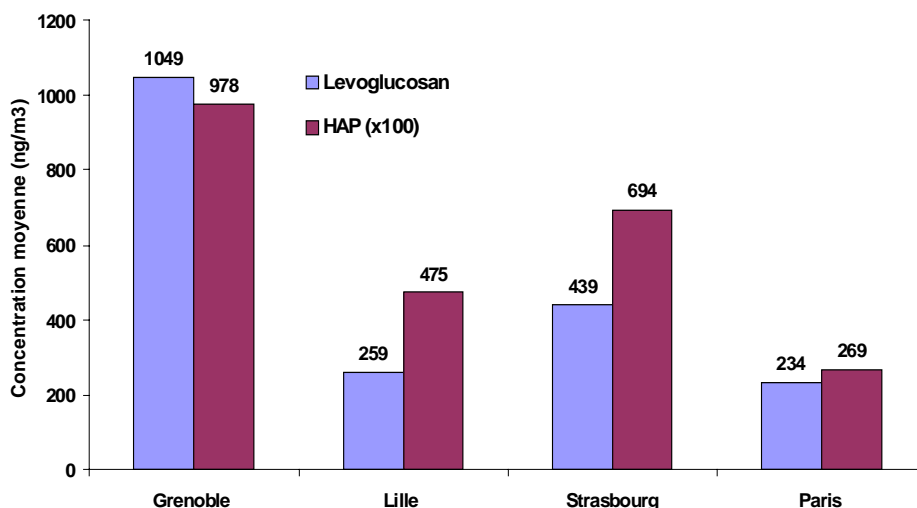


Figure10. Concentrations moyennes en lévoglucosan et en HAP particulières⁹ sur les quatre villes

Des prélèvements conjoints des traceurs spécifiques de la source « combustion de biomasse » et des HAP ont eu lieu essentiellement sur Paris. De ce fait, la comparaison des évolutions temporelles (figure 11) et l'étude de corrélation entre ces deux espèces a uniquement été faite sur cette ville.

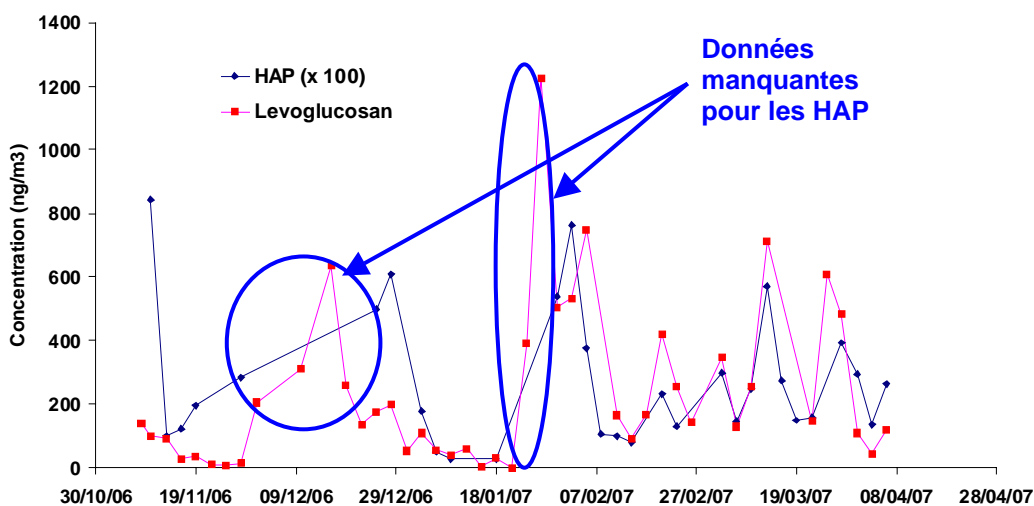


Figure11. Evolution temporelle des concentrations en lévoglucosan et en HAP particulières à Paris

⁹ Les concentrations moyennes en HAP particulières ont été multipliées par 100

Malgré quelques données manquantes en HAP entre le 22/11/06 et le 19/12/06 ainsi qu'entre le 12/01/07 et le 27/01/07, les deux composés semblent avoir une évolution similaire. On retiendra cependant que la corrélation entre les deux espèces est meilleure sur la période à partir du 18 janvier 2007 (voir figure 12).

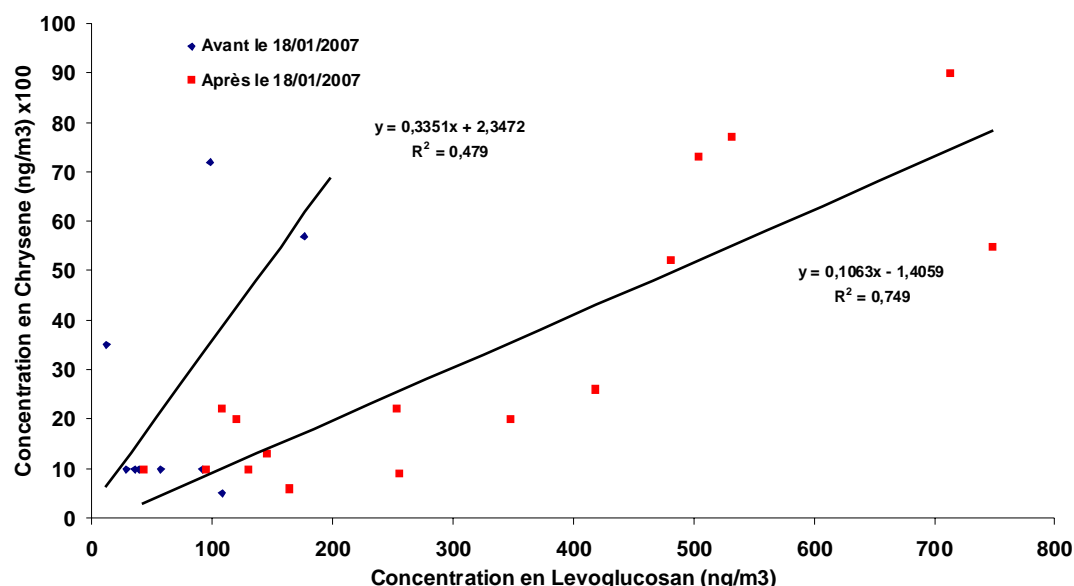


Figure 12. Corrélation entre le lévoglucosan et les HAP particulières à Paris

Toutefois, s'agissant d'une étude exploratoire et du fait que sur les autres villes les échantillons de HAP n'ont pas été collectés le même jour que les échantillons des traceurs de « combustions de biomasse », il est difficile de tirer des conclusions à ce stade.

7.5 ESTIMATION DE L'IMPACT DE LA « COMBUSTION DU BOIS » SUR LES QUATRE VILLES

Compte tenu du nombre limité des données et d'un manque de données important concernant les rapports entre OC et lévoglucosan à l'émission des appareils de chauffage au bois représentatifs du parc français, cet exercice se veut informatif afin de montrer l'utilisation de ces traceurs spécifiques pour estimer la contribution d'une source, telle que la combustion de bois, à la composante organique des particules présentes dans l'air ambiant, en l'occurrence les PM₁₀ pour cette étude.

Cette contribution en pourcentage peut se calculer en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Influence (\%)} = (C_{\text{traceur en site récepteur}} / R_{\text{traceur/OC}}) / C_{\text{OC en site récepteur}}$$

Avec :

$R_{\text{traceur/OC}}$ déterminé à l'émission

C_{traceur} en site récepteur = la concentration en lévoglucosan sur le site de prélèvement

C_{OC} en site récepteur = la concentration en OC sur le site de prélèvement

Deux valeurs tirées de la littérature pour le rapport $R_{\text{traceur/OC}}$ ont été utilisées pour faire cette estimation [12, 25]. Sur la figure suivante sont présentés les résultats obtenus avec les deux profils différents.

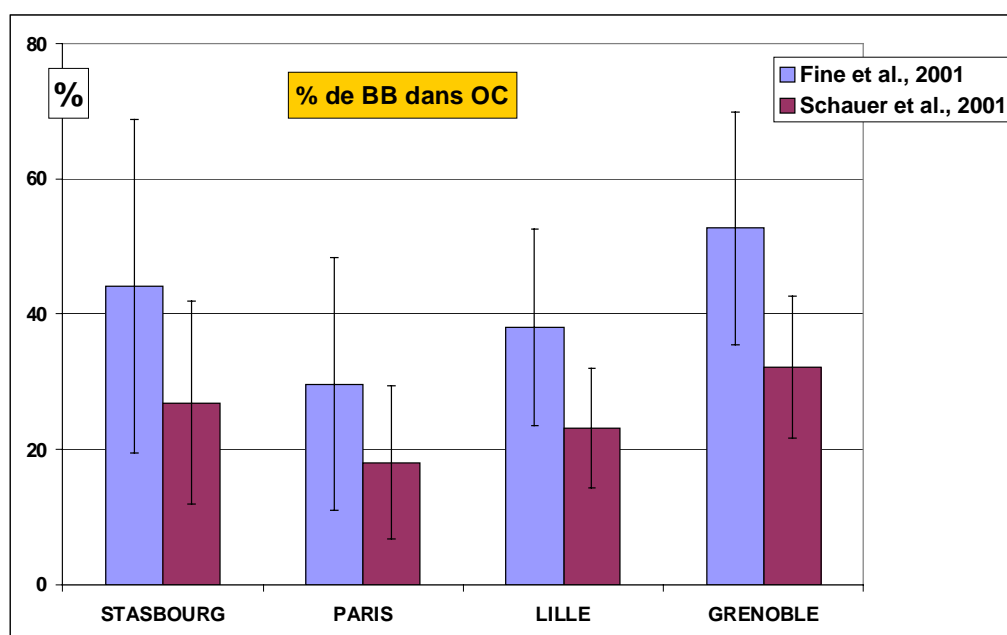


Figure 13. Estimation de la contribution de la source « combustion de biomasse » sur le carbone organique mesuré sur les quatre villes

On observe sur cette figure que la ville de Grenoble ne se détache pas des autres villes aussi clairement que sur les figures précédentes. Grenoble présente malgré tout les valeurs les plus élevées (de 32% à 53%) pour les deux profils. Cependant, d'une part, les résultats obtenus lors de cette étude exploratoire ne sont pas nombreux et d'autre part, les profils utilisés pour effectuer cette estimation ne sont certainement pas les plus appropriés. Des profils plus représentatifs et plus proches de la réalité « française » réduiraient certainement les incertitudes liées à ce calcul.

De ce fait, il est difficile à partir de cette étude exploratoire de tirer des conclusions concernant la contribution de la source « combustion de bois » à la pollution des grandes agglomérations françaises.

7.6 CHOIX DES TRACEURS LES PLUS PERTINENTS POUR L'ETUDE DE LA CONTRIBUTION DE LA « COMBUSTION DU BOIS »

Parmi les traceurs étudiés, le lévoglucosan est le composé le plus abondant dans les quatre villes. Il est donc, le traceur majoritaire dans la composition du carbone organique (OC).

Si on compare les rapports entre le lévoglucosan et les deux autres traceurs étudiés (voir figure 14), on observe que les rapports lévoglucosan/mannosan et lévoglucosan/galactosan sont assez homogènes sur les 4 villes. Ceci laisse penser à une certaine homogénéité des émissions, et à une conservation des proportions des traceurs considérés sur le territoire.

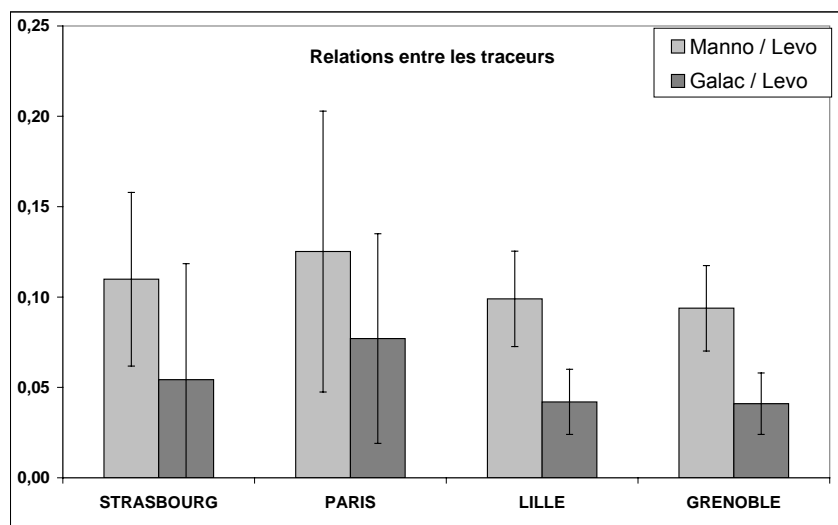


Figure 14. Rapports entre le mannosan et le galactosan avec le lévoglucosan sur les quatre villes

Compte tenu de ces résultats, l'utilisation de ces traceurs pourrait être envisagé avec la détermination d'un modèle pouvant être appliqué pour tout le territoire national sans considérer de différences liées aux espèces arboricoles consommées. Il ne faut pas cependant oublier, que ce composé est un traceur de la « combustion de biomasse » et que dans certains cas l'interprétation des données - devra intégrer des comportements susceptibles d'émettre ce type de composés (brûlage de déchets verts, pratiques agricoles d'écobuage...) pouvant s'avérer importants dans certaines régions et à certaines périodes de l'année.

Le LGGE a effectué des analyses complémentaires (anions, cations...) sur les filtres provenant des quatre villes [27]. Les résultats concernant le potassium (K^+), composé identifié dans la littérature comme étant un traceur potentiel de la combustion de biomasse, montrent des faibles corrélations entre ce composé, le carbone organique (OC) et le lévoglucosan. Ceci indiquerait que le K^+ n'est pas un bon traceur de la combustion de biomasse dans le cas étudié.

8. CONCLUSION, PERSPECTIVES ET VALORISATION

Cette étude était la première en France qui concernait la mesure des traceurs spécifique de la « combustion du bois » dans des grandes agglomérations françaises.

Des mesures des dehydromonosaccharides (lévoglucosan, mannosan et galactosan) de 6 composés de la famille des méthoxyphénols (guaiacol, syringol, vanillin, acetosyringone, syringaldéhyde, coniferyaldéhyde) et de OC/EC ont été réalisées par le LCME et le LGGE durant l'hiver 2006/2007 sur quatre sites de prélèvement à Paris, Grenoble, Lille et Strasbourg mis à disposition par les 4 AASQA respectives.

Le lévoglucosan est le composé traceur majoritaire sur les quatre villes étudiées. La quantification des méthoxyphénols s'est avérée difficile du fait de la réactivité importante de ces composés.

Les concentrations en lévoglucosan observées sur les quatre villes sont du même ordre de grandeur que celles observées sur d'autres sites urbains aux Etats Unis, Australie... Bien que les concentrations les plus importantes soient observées durant les périodes les plus froides, aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre la concentration en lévoglucosan et la température ambiante

Dans les quatre villes et notamment à Grenoble, la matière organique constitue une composante importante dans la composition chimique des aérosols en accord avec les forts taux d'émission de ce type de composés notamment par les processus de combustion de biomasse. L'étude des concentrations en lévoglucosan et des paramètres globaux des aérosols (OC, EC, PM₁₀) montre des contributions de cette source différentes suivant les villes. Grenoble et Strasbourg apparaissent comme les plus impactées par cette source d'émission.

D'autre part, même si les concentrations moyennes en HAP particulaires et en lévoglucosan sur le site Parisien évoluent dans le temps de façon sensiblement équivalente, il apparaît nécessaire de poursuivre des études parallèles de ces composés afin d'évaluer la part de la « combustion du bois » sur la concentration ambiante de cette famille de polluants.

Une estimation de la contribution de la source « combustion du bois » a été réalisée à partir des données de lévoglucosan et OC dans les quatre villes. Malgré une grande incertitude liée au choix de certaines données numériques nécessaires au calcul des contributions (voir chapitre 7.5.), la ville de Grenoble présente la contribution de cette source la plus importante avec des valeurs comprises entre 32 et 53%.

Enfin, cette étude a permis également de mieux préciser la pertinence de certains composés utilisés comme traceurs de la combustion du bois. En accord avec les résultats de la littérature, le lévoglucosan, qui est un traceur de la « combustion de biomasse », couplé ou non à l'analyse des HAP mais forcément à celle de OC, permet de montrer l'influence de cette source et pourrait constituer un des outils de décision dans la mise en place de politiques de réduction des émissions. A l'inverse, les méthoxyphénols présentent une réactivité importante limitant leur utilisation à des atmosphères directement impactées par ce type d'émission.

8.1 PERSPECTIVES

Compte tenu des résultats obtenus, des perspectives intéressantes découlent de cette étude exploratoire. Celles-ci passent par l'intégration du suivi des traceurs spécifiques de la source « combustion de biomasse » dans les études du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

Dans ce contexte, il faudrait :

- Mesurer les traceurs spécifiques sur une base annuelle afin d'évaluer la variabilité des niveaux rencontrés. Le suivi pourrait se faire sur les mêmes villes. Cependant, à Paris par exemple, un autre site plus impacté par le chauffage au bois pourrait être recherché.
- Mesurer en simultané sur le même site les HAP, les PM₁₀ voire les PM_{2.5}, l'OC et l'EC afin d'avoir une meilleure connaissance de l'impact de la source « combustion de biomasse » dans la chimie des particules et de ce fait connaître l'influence de cette source sur les concentrations d'autres polluants réglementés comme les HAP ou le benzène.
- Pérenniser ce type de mesure afin d'étudier l'influence de la mise en place des politiques du type « flamme verte », voire des politiques de réduction des émissions.

Une étude sera proposée dans ce sens dans la fiche HAP du LCSQA pour 2008.

8.2 VALORISATION

Cette étude pionnière en France, fera l'objet d'une présentation orale dans les journées interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve d'Ascq, 7-8/02/08 (février 2008).

- Nicolas Pissot, Jean Luc Besombes, Eva Leoz-Garziandia et Jean Luc Jaffrezo. « Impact de la combustion du bois sur la qualité de l'air ambiant de quatre grandes villes de France : Evaluation de l'approche par l'étude de traceurs organiques ».

Une autre publication est prévue dans une revue internationale.

Par ailleurs, les résultats de cette étude pourront d'une part, être utilisés par les laboratoires universitaires afin de pouvoir comparer ses résultats à ceux obtenus dans les quatre villes étudiées, et d'autre part, ils seront utilisés par l'INERIS, le LCME, le CSTB et le CITEPA dans le cadre du projet « *évaluation de l'impact des appareils de chauffage domestique à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur* », réalisée pour le compte du MEDAD et de l'ADEME laquelle prendra fin en octobre 2008.

9. BIBLIOGRAPHIE

1. ADEME 2007. Programme biomasse énergie 2007-2010. Appel à projets de recherche et développement 2008.
2. CITEPA, 2007. Données CITEPA / CORALIE format SECTEN - mise à jour 15 février 2007, www.citepa.org
3. INERIS/CITEPA (2007). Note pour le MEDAD. Petites chaudières du secteur industriel et tertiaire et appareils domestiques de chauffage au bois. Inventaires d'émissions. Réglementations. Performances et coûts des technologies avancées de réduction des émissions polluantes.
4. Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T., Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Appl. Geochem.* 2001, 16, 1513-1544.
5. Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T., Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Appl. Geochem.* 2001, 16, 1545-1565.
6. Simoneit B.R.T. (2002) Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17 : 129-162.
7. Oros, D. R.; Abas, M. R. b.; Omar, N. Y. M. J.; Rahman, N. A.; Simoneit, B. R. T., Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Appl. Geochem.* 2006, 21, 919-940.
8. Simoneit, B. R. T.; Schauer, J. J.; Nolte, C. G.; Oros, D. R.; Elias, V. O.; Fraser, M. P.; Rogge, W. F.; Cass, G. R., Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Envir.* 1999, 33, 173-182.
9. Simoneit, B. R. T.; Elias, V. O., Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. *Marine Chemistry* 2000, 69, 301-312.
10. Simoneit, B. R. T.; Elias, V. O., Detecting Organic Tracers from Biomass Burning in the Atmosphere. *Mar. Pollut. Bull.* 2001, 42, 805-810.
11. Nolte C.G., Schauer J.J., Cass C.R. et Simoneit B.R.T. (2001) Highly polar organic compounds presents in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environ. Sci. Technol*, 35 : 1912-1919.
12. Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1716-1728.
13. M. P. Fraser and K. Lakshmanan. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environ. Sci. Technol*, 34 (2000), 4560-4564
14. A. Leithead, S.-M. Li, R. Hoff, Y. Cheng and J. Brook. Levoglucosan and dehydroabietic acid : evidence of biomass burning impact on aerosols in the Lower Fraser Valley. *Atmos. Environ.*, 40 (2006), 2721-2734.

15. Medeiros, P.M., M.H. Conte, J.C. Weber, and B.R.T. Simoneit. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine. *Atmospheric Environment*, 40 (9) 1694-1705, 2006.
16. T.B. Jordan, A. J. Seen and G.E. Jacobsen. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmos. Environ.* 40 (2006), 5316-5321.
17. H. Puxbaum, A. Caseiro, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencsér, M. Legrand, S. Preunkert and C. Pio. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S05 (2007).
18. Schauer James J., Cass Glen R. Source apportionment of wintertime gas phase and particle phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* (2000) 34 : pp. 1821-1832.
19. Marchand, N., Aymoz, G., Jaffrezo, J.-L. and Besombes, J.-L., 2007. Biomass burning indicators in the aerosol of alpine valleys. *Atmospheric Environment* soumise.
20. Marchand N, Besombes JL, Masclet P, Aymoz G. and Jaffrezo JL. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4 (2004), 1167-1181.
21. Besombes JL, Falquet N., Tisserand C. Source apportionment of particulate matter using organic compounds as tracers in Alpine valleys. (Proceeding). 15th IUAPPA regional conference, Air pollution and environmental health, from science to action : The challenge of particulate matter, Lille, 6-8 septembre 2006.
22. J.L. Jaffrezo, D. Chapuis, V. Jacob, P. Masclet, J.L. Besombes, E. Leoz-Garziandia, E. Fréjafon, P. Chazette, P. Perros, J.P. Chollet, H. Wortham, R. Greenwald. POVA (pollution des vallées alpines).. Programme PRIMEQUAL 2/PREDIT. Rapport final. (2005).
23. Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Langenfeld, J. J. and Krieger, M. S., 1992. PM-10 high-volume collection and quantitation of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions. *Environmental Science and Technology* 26, 2251-2262.
24. Aymoz G, Jaffrezo JL, Cozic J, Chapuis D, and Maenhaut W (2007) Seasonal variations of PM10 main constituents in two valleys of the French Alps. I : Carbonaceous fraction. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 661-675.
25. Fine. P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2001. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35, 2665-2675.

26. Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology* 36, 1442-1451.
27. Piot C. Analyse de composés particulaires atmosphériques : Etude des impacts atmosphériques dus à la combustion du bois dans les échantillons prélevés dans quatre grandes villes françaises. *Rapport de Stage Master Science de la terre et de l'univers* 2007 ; Université Joseph Fournier Grenoble.
28. Hays MD., Smith ND., Kinsey J., Dong Y., Kariher P. Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption-GC/MS. *Aerosol Science* 2003 ; 34 : 1061-1084.
29. Lee SC., Ho KF., Chan LY., Zielinska B., Chow JC. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 2001 ; 35 : 5949-5960.