



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



### THEME METROLOGIE – BENZENE/HAP/METAUX- ETUDE 4/3 - 2012 SURVEILLANCE DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

Novembre 2012  
Programme 2012

Laurent ALLEMAN (LCSQA – Mines Douai)  
Tatiana MACE (LCSQA – LNE)







## **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'École 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, 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 Générale de l'Énergie et du Climat (Bureau de la Qualité de l'Air) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE), 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.**





# **Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**MINES DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Programme financé par la  
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)**

**2012**

**Surveillance des métaux dans les particules en  
suspension**

**Laurent ALLEMAN  
avec la collaboration technique de  
Bruno MALET**





## **Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

# **LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS**

## **DIVISION METROLOGIE CHIMIQUE ET BIOMEDICAL**

**Programme financé par la  
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)**

**2012**

**Surveillance des métaux dans les particules en  
suspension**

**Guillaume LABARRAQUE  
Tatiana MACE**





## SOMMAIRE

<b>RESUME DE L'ETUDE EMD .....</b>	<b>11</b>
<b>1..... INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
<b>2..... TRANSMISSION DE CONNAISSANCES .....</b>	<b>16</b>
<b>3..... FILTRES VIERGES .....</b>	<b>16</b>
3.1 Contrôle des filtres.....	16
3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz .....	17
<b>4..... BILAN SUR LA MESURE DES METAUX PAR LES AASQA .....</b>	<b>18</b>
4.1 La collecte des données.....	19
4.2 Les sites de mesures.....	20
4.3 Les méthodologies mises en œuvre .....	20
4.4 La stratégie de surveillance.....	21
4.5 Description des résultats .....	22
4.6 Représentation cartographique de la qualité de l'air vis-à-vis des métaux réglementés.....	24
4.7 Bilan et réflexion sur l'état d'avancement.....	28
4.8 Conclusions.....	30
<b>5..... ANALYSE DES METAUX REGLEMENTES SUR DES FILTRES DE REFERENCE PRODUIT PAR LE LNE .....</b>	<b>30</b>
5.1 Réception, préparation et analyse des échantillons de MCR.....	31
5.2 Résultat des analyses .....	32
5.3 Conclusions.....	32
<b>6..... IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM<sub>10</sub> COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA A LENS .....</b>	<b>33</b>
6.1 Principe.....	33
6.2 Préparation et analyse des échantillons de Lens .....	33
6.3 Résultats des analyses.....	34
6.4 Traitement statistique globale des données .....	35
6.5 Traitement statistique différencié des données.....	35
6.6 Interprétations et conclusions de l'étude CARA-LENS .....	36
<b>7..... CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>37</b>



## Résumé

### Surveillance des métaux dans les particules en suspension

**Laurent ALLEMAN, LCSQA-Mines Douai**

[laurent.alleman@mines-douai.fr](mailto:laurent.alleman@mines-douai.fr), tel : + 33 (0)3 27 71 26 24

La plupart des AASQA effectuent depuis 2007 de façon continue ou ponctuelle, l'évaluation ou la surveillance du Pb, As, Cd et Ni dans les PM<sub>10</sub> en réponse aux directives européennes (2008/50/CE et 2004/107/CE).

Les objectifs de l'Ecole des Mines de Douai, au sein du LCSQA, sont d'assurer un rôle de conseil et de transfert de connaissances auprès des AASQA, de procéder à des travaux permettant de garantir la qualité des résultats, de participer activement aux travaux de normalisation européens et de réaliser une veille technologique sur les nouvelles méthodes de prélèvement et d'analyse susceptibles d'optimiser les coûts.

Au cours de l'année 2012, les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA ont porté sur les actions suivantes :

- Fourniture de filtres vierges en fibre de quartz. Des filtres sont achetés par lots et leurs caractéristiques chimiques sont contrôlées, avant d'être redistribués aux AASQA sur simple demande de leur part. En 2012, 5400 filtres en fibre de quartz (Pall et Whatman) ont été distribués auprès de 17 AASQA différentes.
- Participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » faisant suite au GT « 4<sup>ème</sup> directive européenne » : nouveaux polluants » sur la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- Bilan des mesures de métaux dans les PM<sub>10</sub> issues de l'évaluation ou de la surveillance effectué par les AASQA entre 2005 et 2011. Toutes les AASQA (sauf ORA Guyane) ont mises en œuvre une évaluation préliminaire des teneurs en métaux réglementés sur leur territoire. Près de 162 sites ont été évalués par l'intermédiaire de mesure indicatives (14% du temps) ou fixes (50 à 100% du temps) sur sites urbains/périurbains (83 sites), industriels (61), trafics (13) ou ruraux (10). Aucun dépassement de seuil en moyenne annuelle n'a été observé sur l'ensemble des stations mais certains échantillons individuels ont des valeurs en As, Cd, Ni ou Pb qui excèdent les SEI, SES ou valeurs cibles, notamment en proximité de sites industriels. La cartographie fait apparaitre certaines zones géographiques n'ayant pas encore été évaluées et met en évidence celles potentiellement à risques de dépassement.
- Analyse des métaux réglementés (As, Cd, Ni et Pb) et autres métaux (Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn) sur des filtres de référence produit par le LNE en appliquant la Norme EN 14902 : 2005 lors d'analyses effectuées par ICP-MS afin dévaluer les contraintes liés à ce type de MRC et la variabilité des mesures.
- Analyse des métaux, métalloïdes et éléments majeurs dans des échantillons de PM<sub>10</sub> collectés dans le cadre du programme CARA à Lens pendant une année. L'application de traitement statistique (ACP) et de modèles source-récepteur a permis l'identification des principales sources de particules affectant la zone (Aérosols secondaires, combustion de biomasse, trafic automobile, aérosol marin, poussières détritiques, ...).



## REMERCIEMENTS

Les membres du LCSQA remercient pour leur contribution, l'ensemble des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air ayant fourni les documents nécessaires à l'élaboration du bilan des mesures de métaux dans les PM<sub>10</sub> issues de l'évaluation et de la surveillance.

Les AASQA participant au programme CARA sont également remerciés pour leur collaboration technique et leur implication pour l'amélioration des connaissances sur les sources de métaux dans les PM<sub>10</sub> en France.



## 1 INTRODUCTION

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne prévoit la surveillance de polluants particuliers (2008/50/CE et 2004/107/CE, ainsi que le décret et l'arrêté du 21 octobre 2010). La quatrième directive fille de 2004 rend obligatoire la mesure des métaux As, Cd et Ni venant s'ajouter à celle du Pb dans les particules PM<sub>10</sub> en suspension dans l'air ambiant. Cette mesure doit être réalisée suivant la méthode de référence NF EN 14902 ou suivant une méthode démontrée équivalente.

La surveillance des métaux sur le territoire Français a pris de l'ampleur au cours des dernières années et est actuellement réalisée par l'ensemble des AASQA, lors de prélèvements en continu ou ponctuels, soit en vue d'une évaluation préliminaire, soit dans le cadre de la surveillance réglementaire.

Dans ce contexte, le rôle de l'Ecole des Mines de Douai (Mines Douai) inclus à la fois des travaux métrologiques (test et mise au point de méthodes de mesures), des travaux visant à assurer l'homogénéité et la justesse des mesures réalisées par les AASQA (conseils aux réseaux, test et distribution de filtres vierges en fibre de quartz, élaboration de filtres de comparaison, campagnes de comparaison inter-laboratoire) mais aussi vers de la veille technologique et de la réflexion sur la stratégie de prélèvement.

En 2012, ont été menées à bien les activités suivantes :

- La transmission de connaissances techniques auprès des AASQA et des laboratoires associés,
- La distribution aux AASQA de filtres vierges en fibre de quartz de qualité contrôlée ou de kits de test pour de la validation nouveaux laboratoires d'analyse.
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP ».
- Un bilan et une représentation cartographique des mesures de métaux dans les PM<sub>10</sub> issues de l'évaluation ou de la surveillance effectuée par les AASQA depuis 2005.
- L'analyse selon la norme EN 14902 : 2005 des 4 métaux réglementés sur des filtres de référence produits et certifiés par le LNE.
- Un travail de mesure des métaux, métalloïdes et éléments majeurs sur des PM<sub>10</sub> collectés dans le cadre du programme CARA à Lens pendant une année en vue de l'identification des sources de particules affectant le site de prélèvement. Les sources de polluants particuliers et leur contribution vis-à-vis de la masse de PM<sub>10</sub> ont été évalué par différents traitement statistiques et par la mise en œuvre d'un modèle de type source-récepteur PMF 3 (Positive Matrix Factorization). Ces résultats sont présentés en détail dans un rapport LCSQA de l'INERIS.

## 2 TRANSMISSION DE CONNAISSANCES

Depuis 1999, grâce à des collaborations avec les AASQA, aux travaux que nous avons menés dans le cadre de programmes de recherche, à notre participation aux groupes de travail européens sur les normes NF EN 14902 et EN 15841 ainsi qu'aux intercomparaisons européennes (EMEP, JRC, IRMM), l'EMD a acquis une expérience pratique de la mesure des métaux dans les particules atmosphériques en suspension dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques, respectivement. A présent, une partie de notre travail consiste à transférer notre expérience vers les AASQA. Cet échange se fait :

- de façon personnalisée, à travers des contacts téléphoniques et des échanges de courriers avec les AASQA,
- à travers une aide aux AASQA pour la sélection de laboratoires d'analyse. Un questionnaire et une procédure ont été rédigés à cet effet (LCSQA, annexe 2, 2006 et 2009). Un kit de test (filtres, MRC) peut également être envoyé au laboratoire désigné dont les résultats sont ensuite évalués.
- de façon plus générale, par la rédaction du guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans l'air ambiant (LCSQA 2/2 : Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2007). Une nouvelle version harmonisée avec le guide sur les HAP et incluant la mesure des métaux dans les dépôts est parue en 2011.
- par notre transfert d'expertise dans le cadre du groupe de travail sur les incertitudes (concernant les métaux) et du comité de suivi (CS Benzène, Métaux, HAP).
- enfin plus en amont, en participant aux groupes de travail européens sur la normalisation de la mesure des métaux dans l'air ambiant (NF EN 14902) ou dans les retombées atmosphériques (EN 15841). Une publication issue des essais de terrains pour la norme EN 15841 est parue en 2010 dans *Journal of Environmental Monitoring* (Aas et al., 2010). Les résultats d'intercomparaison du JRC sur les métaux réglementés dans l'air ambiant ont été publiés en 2011 dans *Atmospheric Environment* (Gerboles et al., 2011).

## 3 FILTRES VIERGES

Les particules PM<sub>10</sub> réglementées sont prélevées sur filtres avant d'être transportées au laboratoire pour l'analyse des métaux. La qualité des filtres vierges est donc un facteur important de la méthode de mesure car les teneurs en métaux cibles qu'ils contiennent peuvent générer une interférence lors de l'analyse. Ce problème est particulièrement significatif pour le nickel, élément pour lequel les teneurs apportées par les médias filtrants en quartz peuvent parfois être du même ordre de grandeur que les teneurs prélevées dans l'air ambiant. Le rôle de Mines Douai dans le choix des filtres s'articule autour de deux actions : (1) l'achat en lot, le contrôle et la distribution de filtres en fibre de quartz ; (2) une veille des types et de la qualité des filtres disponibles sur le marché.

### 3.1 Contrôle des filtres

En prenant pour hypothèse (vérifiée jusqu'à présent) que la qualité des filtres est relativement homogène dans un même lot de fabrication, les filtres distribués aux AASQA sont achetés par lots généralement de 3000 à 4000 filtres. Des contrôles de la teneur en métaux (As, Cd, Ni, Pb) sont réalisés avant l'utilisation de chaque nouveau lot de fabrication ou de chaque nouveau modèle de filtres.

Ils sont effectués en prélevant de façon aléatoire dix filtres vierges qui sont préparés et analysés suivant les préconisations de la norme NF EN 14902 : solubilisation par minéralisateur micro-ondes en milieu HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puis analyse par ICP-MS.



### 3.2 Fourniture de filtres en fibre de quartz

Jusqu'à présent, les filtres de 47 mm de diamètre fournis aux AASQA sont, soit des filtres Whatman de type QMA, soit des filtres Pall de type Tissuquartz QAT-UP. Ils sont à utiliser uniquement pour des prélèvements hebdomadaires afin de limiter les problèmes de contamination (valeur de blanc non négligeable pour le Ni notamment).

Au cours de l'année 2012, nous avons distribué 5400 filtres auprès de 17 AASQA provenant de la marque Whatman (2 lots de fabrication) et de la marque Pall (1 lot de fabrication). Les teneurs moyennes de ces filtres sont rappelées, par numéro de lot dans les tableaux ci-après.

**Tableau 1 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 398843**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	0,1	12,1	4,2
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,4	0,4	5,6	19,3

**Tableau 2 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 56926**

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LDtechn	0,1	21,6	1,3
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,3	0,1	31,4	0,4

**Tableau 3 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9450313**

	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,4	<LDtechn	33,7	11,2
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,2	0,1	0,7	0,3
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,3	0,2	14,2	14,7

Les mesures en V, Cu, Mn, Co, Cr et Zn ont également été effectuées sur ces lots de filtres mais ne sont données qu'à titre indicatif (Tableaux 4, 5 et 6) car cela concerne des éléments non réglementés dans l'air ambiant. En effet, la méthode utilisée (NF EN 14902 : 2005) n'a pas été validée pour ces éléments, notamment dans le cas du Cr (taux de récupération < 70%).

**Tableau 4 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 398843**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LDtechn	10,1	11,2	1,4	87	32
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	1,3	12,4	19,6	9,7	20	52

**Tableau 5 : Filtres vierges en fibre de quartz Pall QAT-UP - lot 56926**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	<LDtechn	6,5	28,1	0,5	65	18
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,5	8,3	9,0	0,4	50	19

**Tableau 6 : Filtres vierges en fibre de quartz Whatman QMA - lot 9450313**

	<b>V</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>
<i>Teneur (ng/filtre)</i>	0,8	32,0	28,0	2,6	280	165
<i>LD<sub>techn.</sub> (ng/filtre)</i>	0,1	0,1	0,4	0,1	5,9	2,2
<i>LD<sub>méth.</sub> (ng/filtre)</i>	0,7	15,5	14,3	5,5	31	84

La limite de détection méthodologique (LD<sub>méth.</sub>) et la limite de détection technique (LD<sub>techn.</sub>) sont calculées respectivement à partir de l'analyse d'une série de dix filtres vierges (incluant donc la procédure de minéralisation) et de dix blancs d'acide (incluant la variabilité analytique) suivant la formule générale :  $LD = 3 \times \sigma$  avec  $\sigma$  l'écart-type calculé à partir des dix mesures de concentrations.

La LD<sub>méth.</sub> reflète principalement les variations des teneurs en élément dans les filtres.

Ces teneurs sont très inférieures (d'un facteur 100 à 1000) au Seuil d'Evaluation Inférieur ou aux valeurs moyennes urbaines françaises pour des prélèvements hebdomadaires (tableau 7).

**Tableau 7 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation inférieur (SEI ou LAT) de la directive et concentrations moyennes françaises (AASQA) dans l'air ambiant en site urbain de fond (2000 - 2005) exprimés en ng/filtre pour des prélèvements hebdomadaires (168 m<sup>3</sup>).**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<i>Valeurs cibles</i>	1008	840	3360	84000
<i>LAT (Seuil min.)</i>	403	336	1680	42000
<i>Valeur moyenne en France (ng/filtre)</i>	118 ± 67	67 ± 34	538 ± 218	3746 ± 3360

Les valeurs cibles de la 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directive ont été multipliées par 168 pour être exprimées en ng/filtre au lieu de ng/m<sup>3</sup>

#### 4 BILAN SUR LA MESURE DES METAUX PAR LES AASQA

Dans le contexte de la mise en application de la 4<sup>ème</sup> directive fille européenne 2004/107/CE, les états membres sont tenus de mettre en place une surveillance de l'As, Cd, Ni venant s'ajouter au Pb réglementé par la directive 2008/50/CE. Il était prévu notamment d'informer la commission des stratégies et méthodes mises en œuvre pour l'évaluation préliminaire de la qualité de l'air au 15 février 2007 au plus tard et de fournir un premier bilan le 30 septembre de l'année civile suivante.

En France, les AASQA chargées de cette surveillance au niveau régional ont entrepris, pour certaines dès 1999, les premières évaluations de la qualité de l'air pour ces 4 éléments (parfois également pour d'autres métaux non réglementés dans l'air ambiant). A présent, la majeure partie du territoire français procède à des mesures permettant une évaluation de la qualité de l'air pour ces « polluants métalliques ».

Les données dont nous allons discuter ont été obtenues pour des prélèvements en stations fixes (échantillonnage en continu) ou lors de campagnes plus courtes selon des stratégies variables répondant parfois à des problématiques locales ou régionales spécifiques.

Bien qu'il soit assez difficile de synthétiser ces informations hétérogènes ou hasardeux de vouloir tirer des conclusions définitives, ce bilan nous permet :

- de faire un inventaire national des mesures de As, Cd, Ni et Pb effectuées depuis 2005, date du précédent bilan.
- de mieux appréhender l'état d'avancement de l'évaluation préliminaire requise par la directive européenne pour l'ensemble des AASQA.
- d'évaluer les gammes de concentrations moyennes, d'identifier les zones de dépassement éventuel de seuils et donc, les sources liées à ces dépassements.
- de visualiser les zones et régions encore peu ou mal évaluées à prioriser.
- d'apporter des éléments de réflexion pour la stratégie de prélèvement à adopter pour la suite au niveau national, afin de répondre au mieux aux directives européennes.

Les résultats obtenus durant la période 2005-2011 en France sont exprimés en  $\text{ng}/\text{m}^3$  d'air filtré et comparés aux valeurs cibles notifiées dans les 1<sup>ère</sup> et 4<sup>ème</sup> directives filles européennes ainsi qu'aux seuils d'évaluation inférieurs et supérieurs au delà desquels (Tableau 8), une surveillance par des mesures fixes ou indicatives est exigée.

**Tableau 8 : Valeurs cibles et seuils d'évaluation minimum et maximum en  $\text{ng}/\text{m}^3$  et en pourcentage de la valeur cible pour les 4 éléments. Valeurs moyennes et écart type mesurés sur la période 2005-2011 sur l'ensemble du territoire national**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>Valeurs cibles</b>	6	5	20	500
<b>UAT (Seuil sup.)</b>	3,6 (60%)	3 (60%)	14 (70%)	350 (70%)
<b>LAT (Seuil inf.)</b>	2,4 (40%)	2 (40%)	10 (50%)	250 (50%)
<b>Moyenne <math>\pm</math> Ecartype</b>	0,9 $\pm$ 2,8	0,3 $\pm$ 1,3	3,5 $\pm$ 11,4	22 $\pm$ 73

#### 4.1 La collecte des données

Cette étude s'appuie (1) sur les informations directement transmises par les AASQA (Toutes ont répondu aux demandes d'information envoyées par le LCSQA-Mines Douai sous la forme d'un fichier Excel à remplir), (2) sur une lecture des Programmes de Surveillance de la Qualité de l'Air (PSQA) et (3) sur des données issues des rapports d'activité mis en ligne sur les sites Internet des AASQA.

Ce travail intègre aussi bien des mesures en continu (stations fixes) que des résultats de campagnes courtes, en sites urbains, périurbains, trafics, ruraux ou industriels. Ces données ont été obtenues pour des prélèvements (préleveur Partisol ou DA80) avec des pas de temps journaliers, hebdomadaires ou mensuels sur des filtres en Téflon ou en quartz et analysés par différents laboratoires utilisant des méthodes analytiques normalisées ou non.

Malgré les efforts des AASQA et du LCSQA-Mines Douai, l'inventaire est sans doute incomplet. Toutefois, l'objectif n'est pas de réaliser une base de données exhaustive mais plutôt d'obtenir une vision d'ensemble représentative de la situation sur le terrain à un instant donné.

D'autre part, certaines AASQA n'ont entrepris leurs premières campagnes de mesures des métaux que depuis peu (2007, 2008 voire 2009) et n'ont donc logiquement pas ou très peu de données disponibles notamment pour l'As, Cd et Ni. Ce retard est en partie lié à la mise en œuvre de la directive européenne et sa traduction relativement récente (2005) dans les textes français. Il est également dû aux difficultés techniques (disponibilité de préleveur, présence de laboratoires d'analyse compétant à proximité) rencontrées par certaines AASQA isolées (notamment situées dans les DOM).

## 4.2 Les sites de mesures

Durant la période 2005-2011, 53 stations fixes inégalement réparties sur le territoire national (allant de 0 à 9 stations fixes implantées par AASQA) et 116 sites pour des campagnes de mesures indicatives (allant de 0 à 13 stations par AASQA) mesurant le Pb seul ou les 4 éléments réglementés ont été mis en œuvre. D'autres éléments (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Tl, V, Sb, Se, Sn, U, Zn) ont également fait l'objet de mesures sur certains sites, notamment industriels. Les stations de mesure répertoriées comprennent, 83 sites urbains et périurbains, 61 sites industriels, 13 sites trafics, 10 sites ruraux et 2 sites dit d'observation.

Certaines AASQA ont plutôt privilégié une surveillance en agglomération (urbain, périurbain, trafic) alors que d'autres se sont focalisées sur les sites industriels. Le tableau 9 reprend les informations transmises par chaque AASQA : le nombre de stations, avec les périodes de prélèvement, la typologie des sites associées et les métaux analysés.

**Tableau 9 : Types/nombres de sites et périodes des mesures de métaux par AASQA**

AASQA	Nbre de station	Type de station	Indicatif	Fixe	Elements analysés
AIRAQ	6 (2008-2010)	5ind + 1urb	6		4 métaux
ATMO AUVERGNE	7 (2008-2011)	4urb + 2ind + 1traf	6	1	4 métaux + Cr, Mn, Fe, Tl
AIRCOM	3 (2006-2010)	2urb + 1rur	4		4 métaux
AIR NORMAND	11 (2005-2010)	4urb + 5ind + 2rur	4	7	4 métaux + Co, Cr, Cu, Mn, V, Zn
ATMOSF'Air BOURGOGNE	6 (2006-2010)	2peri + 4urb	6		4 métaux + Cr, Cu, Al
LIGAIR	7 (2002-2011)	4urb + 2traf + 1rur	7		4 métaux
QUALITAIR CORSE	2 (2009)	2peri	2		4 métaux
GWADAIR	2 (2011)	1urb + 1ind	2		4 métaux
AIRPARIF	6 (2001-2010)	3urb + 2traf + 1obs + 3ind	3	6	4 métaux + Cr, Cu, Mn, Zn, Hg
AIR LANGUEDOCROUSSILLON	18 (2001-2010)	7ind + 4traf + 6urb + 1peri	13	5	4 métaux + Co, Cu, Cr, Se, Sn, Tl, Zn, Mn, U
AIRLOR	12 (2001-2010)	6ind + 4urb + 1rur + 1peri	6	6	4 métaux + Cu, Hg
ATMO NPDC	13 (2007-2010)	6ind + 5urb + 1rur + 1obs	11	2	4 métaux + Zn
AIR PAYSDELOIRE	11 (2002-2010)	8urb + 3ind	4	7	4 métaux + Co
ATMO PICARDIE	5 (2005-2010)	2ind + 1traf + 2urb	2	3	Pb + Cd, Ni, As
ATMO POITOUCHARENTES	1 (2010)	1traf	1		
ATMO RHONEALPES	5 (2007-2010)	3urb + 1ind + 1rur		5	4 métaux + Cr, Cu, Zn, V, Mn, Hg, Tl, Ba, Sb, Co
AIRAPS	6 (2008-2010)	4urb + 2ind	6		4 métaux + Cr, Mn, Zn
ATMO CHAMPAGNE-ARDENNES	7 (2003-2010)	4peri + 1urb + 2rur	5	2	4 métaux
MADININAIR	2 (2008-2010)	1urb + 1ind	2		4 métaux
ASPA	5 (2009-2010)	5ind	5		4 métaux + Cr, Cu, Zn
ATMO FRANCHE-COMTE	4 (2004-2009)	2traf + 2urb	4		4 métaux + Cr, Cu, Zn
LIMAIR	3 (2008-2010)	1peri + 2urb	3		4 métaux
ORAMIP	10 (2003-2010)	9ind + 1urb	1	9	4 métaux + Co, Cr, Cu, Mn, V, Sb, Tl + Zn
AIR BREIZH	4 (2008-2010)	3urb + 1rur	4		4 métaux
AIRFOBEP	4 (2009-2010)	3urb + 1ind + 1rur	4		4 métaux + Co, Cr, Cu, Mn, V, Sb, Tl
ORA GUYANE	0	-	-	-	-
ATMO PACA	5 (2005-2011)	5urb	5		4 métaux + Cr, Mn, Ba

## 4.3 Les méthodologies mises en œuvre

Les différentes techniques de prélèvement et d'analyse utilisées par les ASSQA et leurs laboratoires d'analyse sont pour la plupart basées sur les méthodologies qui avaient été développées et conseillées par le LCSQA au cours des dernières années. Elles font dans leur grande majorité appel à un prélèvement de particules **PM<sub>10</sub> sur filtres en téflon ou en quartz** pour une durée de prélèvement de 1 ou 7 jours, parfois plus (jusqu'à 1 mois), généralement à l'aide de **préleveurs bas débit** (Partisol 2025, Partisol 2000, Partisol 2300 : 1 m<sup>3</sup>/h) ou plus rarement haut débit (Digitel DA 80 : 30 m<sup>3</sup>/h) (norme EN 12341). Ainsi, seules 4 AASQA ont effectué des prélèvements journaliers, une des prélèvements mensuels et une autre, le regroupement de 4 filtres hebdomadaires pour une mesure mensuelle.

Les filtres sont récoltés, stockés puis envoyés dans un laboratoire d'analyse utilisant dans la plupart des cas, une procédure de minéralisation et d'analyse préconisés par **la norme EN 14902 : 2005** ou démontrée équivalente, comme le stipule la directive européenne.

Certains problèmes apparaissent cependant au travers des informations récoltées :

- L'utilisation (rare) de préleveurs non équivalents selon la norme EN12341 (minipartisol, MCZ),
- La mise en œuvre de filtres en quartz pour des prélèvements (1) journaliers, induisant des risques de blancs élevés notamment en Ni, (2) mensuels, facteur à prendre en compte lors du calcul d'incertitude de la moyenne annuelle (le LCSQA a toutefois mis en évidence une bonne corrélation entre des prélèvements mensuels et le cumul de 4 filtres).
- La mesure des concentrations en métaux non réglementés selon la Norme EN 14902 qui n'a pas été développée dans ce but ni démontrée opérationnelle pour ces éléments. Inversement, certains éléments réglementés sont parfois absent des bases de données.
- La méthode de gestion des blancs de laboratoire et de terrain ou les limites de quantifications et les incertitudes qui ne sont pas systématiquement indiquées dans les fichiers de résultats et les rapports.

#### 4.4 La stratégie de surveillance

La stratégie développée repose notamment sur des contraintes techniques (nombre de préleveurs disponibles), humaines (mesures non automatisées) et financières (coût d'analyse non négligeable). Elle est également gérée selon des problématiques régionales (présence forte ou non de sources industrielles, faible densité de population, ...) et historiques (stations trafics pour la mesure du Pb automobile par exemple).

Les informations collectées suggèrent que la plupart des AASQA, dans un souci d'optimisation de leur parc de préleveurs, privilégient des campagnes ponctuelles (69% des évaluations) principalement en milieux urbains (49% des sites) ou industriels (36%). Cependant, les périodes de prélèvement lors de ces campagnes sont très variables, allant de quelques jours à presque une année complète.

Certains sites ont été surveillés à plusieurs reprises, à différentes périodes de l'année ou au cours de plusieurs années, alors que d'autres n'ont bénéficié que d'une seule visite (sites ne présentant aucun dépassement notamment).

Concernant les prélèvements en stations fixes, la surveillance de sites industriels est également importante mais moins marquée que pour les campagnes. Il existe une grande disparité entre les AASQA sur le nombre de stations fixes mises en place (de 0 à 9 stations permanentes). Les principales AASQA privilégiant ce type de surveillance sont ORAMIP, Air Normand, Air Pays de Loire, Airparif et Atmo Rhône-Alpes. Les périodes de prélèvement sont, là aussi, variables entre 50 et 100% du temps, pour une durée journalière, hebdomadaire, voire mensuelle.

Il faut rappeler ici que la directive préconise **une période minimale de 14%** également répartie sur l'année (8 fois 1 semaine par exemple) pour qu'elle soit prise en compte **en tant que mesure indicative (applicable pour des zones où les valeurs sont < SEI)**.

Des prélèvements d'une **durée supérieure à 50%** seront considérés comme des **mesures fixes**. Par conséquent, des périodes de prélèvement comprises entre 14% et 50% de l'année seront également considérées comme de simples mesures indicatives.

Certaines contradictions par rapport aux préconisations de la directive peuvent apparaître au travers des informations récoltées :

- Le déploiement de trop de stations fixes au détriment de campagnes mobiles courtes peut ralentir l'acquisition d'informations en vue de l'évaluation préliminaire de certaines zones, notamment à proximité de sources ponctuelles (industrie).
- La mise en œuvre de campagnes mobiles trop courtes pour la mesure indicative (<14%), ou inégalement réparties sur l'année, nécessaire pour atteindre une moyenne annuelle avec une incertitude raisonnable, peut conduire à invalider les résultats d'une campagne.
- Le choix de sites (ruraux ou trafics) présentant peu de risque en termes de dépassements des 4 métaux réglementés contrairement aux sources ponctuelles industrielles,
- L'absence de mesures sur certaines zones et la focalisation sur d'autres (plus densément peuplées) créant un déséquilibre d'information spatiale et temporelle, et donc, le risque d'omettre certains territoires présentant des dépassements potentiels qui ne pourraient être identifiés par une simple estimation objective.

#### 4.5 Description des résultats

Les résultats moyens sur l'ensemble de la période 2005-2011 ne font pas apparaître de dépassements de Seuil d'Evaluation Inférieur (SEI), de Seuil d'Evaluation Supérieur (SES) ou de valeurs cibles (As, Cd, Ni) ou limites (Pb) quels que soient les éléments (Tableau 10). Cependant, les valeurs maximales (indiquées entre parenthèses) présentent presque toutes des dépassements de SEI quel que soit la typologie du site. On note toutefois de **plus forts et plus nombreux dépassements pour les sites industriels, urbains ou périurbains** que pour les sites trafics et ruraux. Ce constat est évidemment à pondérer au regard de la quantité limitée de données pour certaines AASQA. De plus, les durées de prélèvement et les méthodes utilisées ne permettent pas toujours d'établir des moyennes annuelles selon les critères de la directive.

**Tableau 10 : Concentrations moyennes (valeur max.) en As, Cd, Ni et Pb en fonction des typologies de site pour la période 2005-2011 pour l'ensemble des AASQA**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
<b>Valeurs cibles</b>	6	5	20	500
<b>site industriel</b>	0,8 (33)	0,5 (117)	5,6 (613)	48,4 (2020)
<b>site urbain</b>	1,2 (63)	0,3 (23)	2,8 (504)	9,2 (335)
<b>site periurbain</b>	0,8 (11)	0,3 (6)	2,4 (94)	10 (445)
<b>site trafic</b>	0,7 (5)	0,3 (3)	1,6 (10)	13,9 (110)
<b>site rural</b>	0,3 (2)	0,1 (1)	1,9 (66)	3,8 (44)

Le tableau 11 affiche les gammes de concentrations moyennes en ng/m<sup>3</sup>, intégrées sur l'ensemble de la période pour chaque AASQA (toute typologie confondue) permettant notamment de mettre en exergue les risques potentiels de dépassement des seuils.

**Tableau 11 : Gammes des concentrations moyennes en As, Cd, Ni et Pb dans les différentes AASQA entre 2005 et 2011**

AASQA	Gamme de concentrations moyennes (ng/m <sup>3</sup> )			
	As	Cd	Ni	Pb
AIRAQ	0,2-0,9	0,05-0,5	1,0-3,1	4,1-46,0
ATMO AUVERGNE	0,2-0,5	0,1-0,2	0,7- <b>28,5</b>	2,7-5,0
AIR COM	0,2-0,4	0,1-0,5	1,6-7,3	1,7-11,2
AIR NORMAND	0,3-0,6	0,1-0,4	1,7-7,5	3,8-10,3
ATMOSF'Air BOURGOGNE	0,4-0,9	0,1-0,3	1,1-5,4	6,4-12,5
LIG'AIR	0,3-0,6	0,2	1,1-2,4	3,2-11,8
QUALITAIR CORSE	0,4	0,5	3,9-9,2	3,2-4,4
GWADAIR	0,3-0,4	<0,15	1,4-5,6	1,8-1,9
AIR PARIF	0,2-1,4	0,2-1,0	1,9-4,4	10,3-50,0
AIR LANGUEDOCROUSSILLON	0,4- <b>3,5</b>	0,2-0,5	0,9-6,8	3,1-25,0
AIR LOR	0,4-1,2	0,2-0,9	1,1-5,2	7,8-133
ATMO NPDC	0,5- <b>3,1</b>	0,1-0,6	2,3- <b>15,3</b>	4,7-21,9
AIR PAYSDELOIRE	0,2-0,4	0,1-0,2	1,2-3,7	2,8-9,2
ATMO PICARDIE	0,2-1,5	0,1-0,4	0,9-3,6	6,1-18,0
ATMO POITOUCHARENTES	0,6	0,2	2	5,7
ATMO RHONEALPES	0,2- <b>3,5</b>	0,1-0,3	1,8-3,5	3,3-10,9
AIR APS	0,2-0,8	0,1-1,7	0,8- <b>17,0</b>	3,3-41,4
ATMO CHAMPAGNE-ARDENNES	0,2-1,8	0,1-0,4	1,2-1,9	3,9-21,0
MADININAIR	0,2-0,3	0,2	2,0-2,4	1,5-2,1
ASPA	0,4-0,8	0,1-0,3	1,1-3,1	5,9-13,4
ATMO FRANCHE-COMTE	0,1-0,4	0,1-0,2	0,6-2,1	2,2-8,5
LIMAIR	0,3-0,7	0,2-1,0	0,8-5,3	2,5-5,4
ORAMIP	0,4-1,4	0,1- <b>9,1</b>	1,5-2,2	5,3- <b>340</b>
AIR BREIZH	0,4-0,7	0,1-0,3	1,5-3,5	1,5-7,6
AIRFOBEP	0,4-0,6	0,2	2,3-4,1	5,9-6,7
ORA GUYANE	-	-	-	-
ATMO PACA	0,1-0,5	0,1-0,4	1,1-4,4	3,7-10,9

Les valeurs en gras représentent un dépassement de seuil d'évaluation inférieur (SEI)

- Agglomérations :

**Les sites** (urbains, périurbains, trafics, ruraux) qui ne sont pas directement influencés par des émissions industrielles **ne présentent pas de valeurs au dessus de la SEI** sauf pour Atmo Rhône-Alpes et Air Pays de Savoie. La moyenne des données collectées sur ces sites, exempts à priori de toute influence industrielle, pour des stations fixes ou lors de campagnes a été calculée pour l'ensemble des AASQA. Ces teneurs qui s'apparentent à un « **bruit de fond** » au niveau du territoire national sont de **1.0 ng/m<sup>3</sup> pour As, 0.2 ng/m<sup>3</sup> pour Cd, 2.6 ng/m<sup>3</sup> pour Ni et 9.0 ng/m<sup>3</sup> pour Pb**. Bien que faibles par rapport aux valeurs cibles et limites, ces teneurs révèlent toutefois que les PM<sub>10</sub> restent encore significativement impactées par des activités anthropiques.

Ces concentrations dans l'ensemble extrêmement faibles (un facteur 5 à 10 fois inférieur à la SEI ; voir tableau 5) nécessitent expertise et maîtrise des problèmes de contaminations par les laboratoires d'analyse. La norme EN 14902 stipule que **les limites de détection** pour ces éléments doivent être **inférieures à 10% de la valeur cible** mais des **recommandations issues**

**du GT « nouveaux polluants »** exigent de la part des laboratoires, des limites de quantification beaucoup plus faibles (voir le guide technique et méthodologique pour l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub>, LCSQA 2011).

Certaines AASQA, en réponse à la diminution spectaculaire des concentrations en Pb depuis les années 1990 (interdiction du Plomb tétraéthyle dans les essences au 1<sup>er</sup> janvier 2000) ont progressivement arrêté les mesures sur de nombreux sites trafics. En effet, ces stations n'apportaient plus de renseignements pertinents en termes de qualité de l'air. Quelques sites trafics (10% de l'ensemble des stations répertoriées) ont cependant été conservé avec le début de la mesure de l'As, Cd et Ni, bien qu'ils ne représentent pas d'intérêt significatif en termes de surveillance pour cette typologie.

- Sites industriels :

Les stations associées à des sources ponctuelles (**sites industriels notamment métallurgiques ou producteurs d'énergie**) présentent parfois des valeurs importantes pouvant entraîner des **dépassements de seuil**.

Ces dépassements semblent donc dans l'ensemble peu liés à la géographie des régions ou à des paramètres météorologiques (bien que cela puisse influencer favorablement ou pas les teneurs) mais plutôt aux types de stations et à la présence de « points chauds ».

Les 6 AASQA ayant mesurées des valeurs moyennes sur certains sites supérieures à la SEI pour au moins 1 des 4 métaux réglementés sont Atmo Auvergne (Ni), Air Languedoc-Roussillon (As), Atmo NPdC (As, Ni), Atmo Rhône-Alpes (As), Air Pays de Savoie (Ni) et ORAMIP (Cd, Pb). Il s'agit pour une très grande majorité de dépassements liés à des sites industriels présents dans ces régions.

Le Ni et l'As sont les éléments pour lesquels on observe le plus de dépassements bien que le Cd ou Pb soient également concernés suivant le type de source d'émission.

Les **principaux émetteurs industriels** à l'origine de dépassements sont associés à **la sidérurgie, la fonderie, la métallurgie des métaux non ferreux, l'industrie automobile, le ferroviaire, la fabrication d'émail, la tréfilerie et la pétrochimie**.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les inventaires d'émission de l'IREP et du CITEPA qui font ressortir les activités industrielles suivantes comme gros émetteurs des 4 métaux réglementés: sidérurgie, métallurgie, chimie et pétrochimie, énergie, traitement des déchets et industrie minérale.

Il est donc fortement recommandé aux ASSQA possédant ce type d'activité dans leurs régions de mettre en œuvre une évaluation préliminaire à proximité de ces sites.

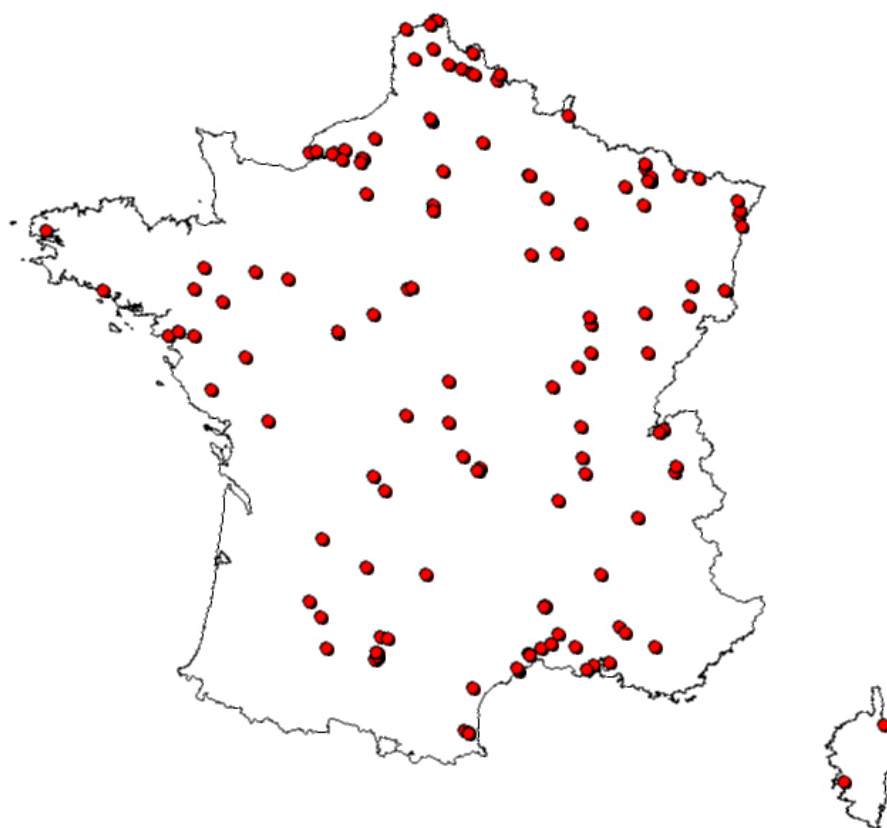
#### **4.6 Représentation cartographique de la qualité de l'air vis-à-vis des métaux réglementés**

Les concentrations moyennes en métaux pour chacune des stations fixes ou mobiles mises en œuvre sur le territoire national ont été reportées sur différentes cartes afin d'identifier aisément les stations présentant des dépassements de seuils ou de valeurs cibles et limites.

La première carte reporte l'ensemble des stations où ont été entreprises des mesures d'évaluation (périodes supérieures à 14% du temps) ou de la surveillance pour les 4 métaux réglementés pendant la période 2005-2011.



**Cartographie des points de prélèvement en métaux  
Période 2005-2011  
mesures AASQA**

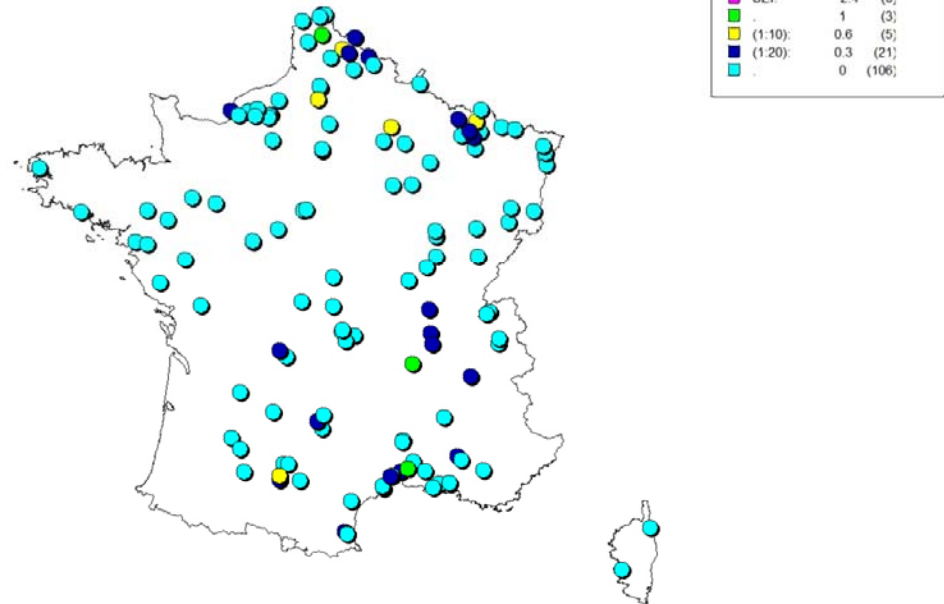


**Graphe 1 : Carte des points de prélèvements pour la surveillance des métaux pendant la période 2005-2011**

L'ensemble du territoire a généralement été bien évalué mais on peut observer certaines zones moins bien représentées (Bretagne, Basse Normandie, Aquitaine, Côte d'Azur, Alpes du Sud, ...) durant cette période.

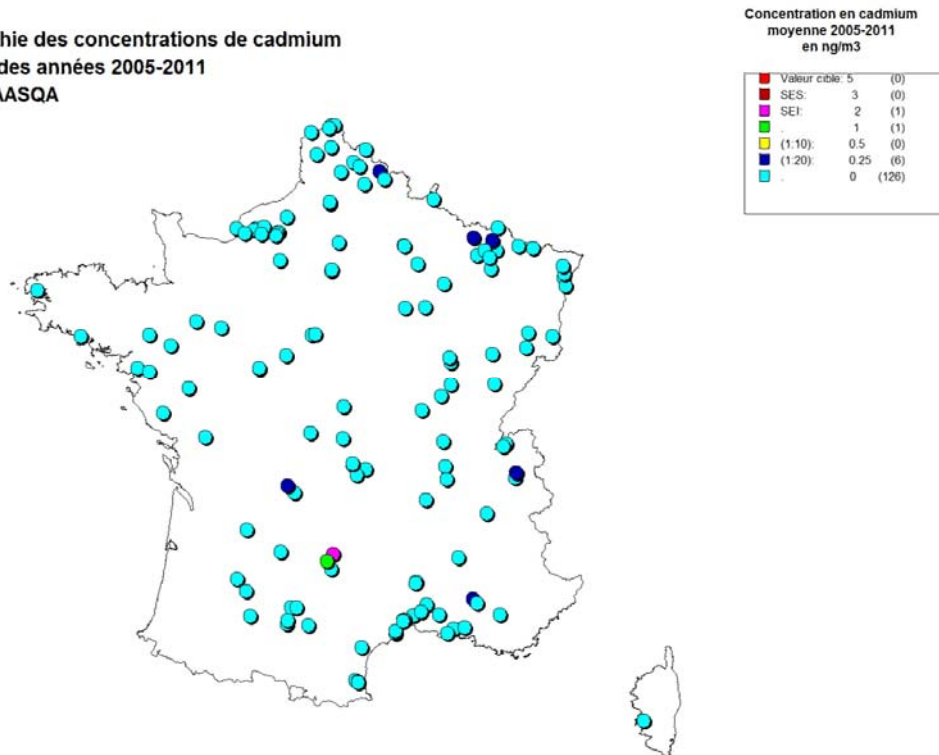
Les 4 graphes suivant représentent les cartographies de l'As, Cd, Ni et Pb basées sur les mesures effectuées lors d'évaluations ou de surveillance dans les différentes régions de la métropole moyennées sur la période 2005-2011. Les échelles incluent notamment 1/20 et 1/10 de la valeur cible, le SEI, le SES et la valeur cible.

**Cartographie des concentrations d'arsenic**  
Moyenne des années 2005-2011  
mesures AASQA



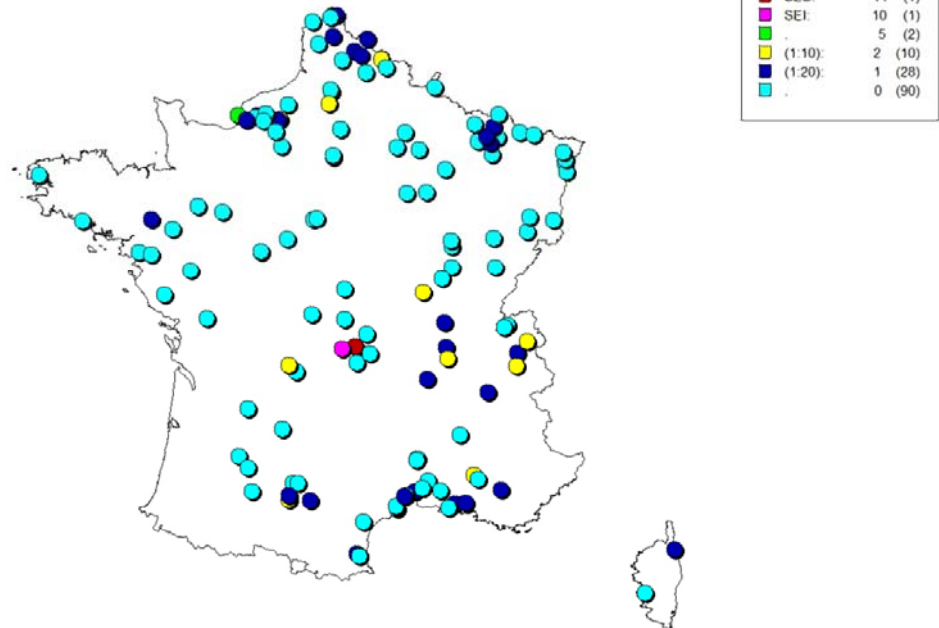
**Graphe 2 : Carte des concentrations moyennes en As pour la période 2005-2011**

**Cartographie des concentrations de cadmium**  
Moyenne des années 2005-2011  
mesures AASQA



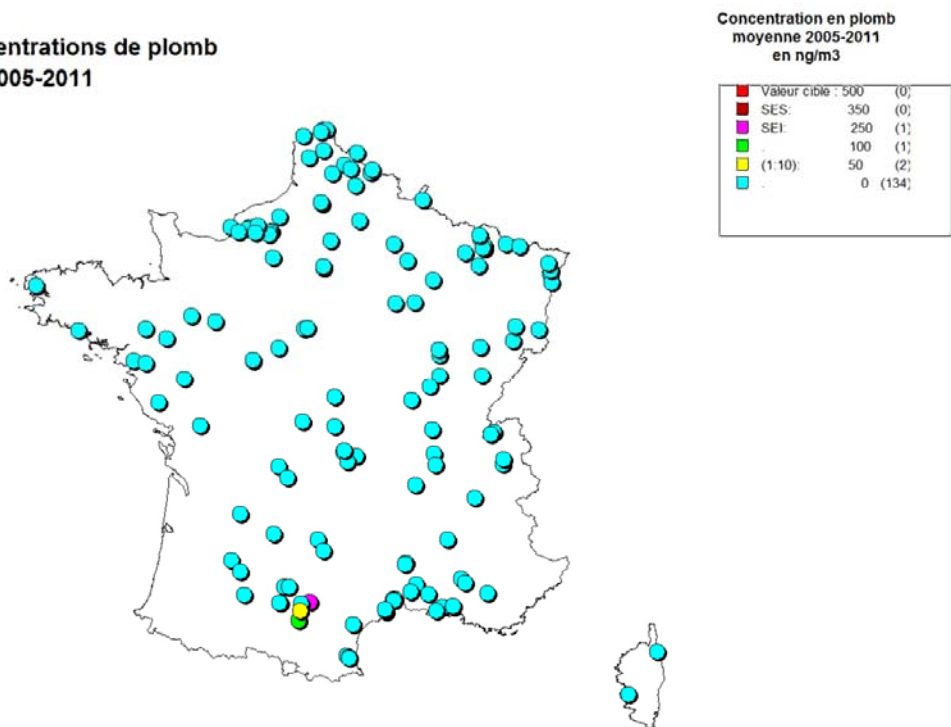
**Graphe 3 : Carte des concentrations moyennes en Cd pour la période 2005-2011**

**Cartographie des concentrations de nickel**  
**Moyenne des années 2005-2011**  
**mesures AASQA**



**Grphe 4 : Carte des concentrations moyennes en Ni pour la période 2005-2011**

**Cartographie des concentrations de plomb**  
**Moyenne des années 2005-2011**  
**mesures AASQA**



**Grphe 5 : Carte des concentrations moyennes en Pb pour la période 2005-2011**

L'objectif de ces cartes est de mettre en évidence les zones à risque de dépassements vis-à-vis des valeurs seuils et des valeurs cibles des 4 métaux réglementés. Les principales observations pour ces valeurs moyennées sur les années 2005 à 2011 sont :

- Aucun dépassement de la valeur cible en As, Cd, Ni et Pb n'est observé.
- Pour l'As, aucun site ne présente de valeurs supérieures au SEI.
- La carte du Cd présente un site avec des teneurs supérieures au SEI dans le quart Sud-ouest (ORAMIP).
- Le Ni est le seul métal à faire apparaître un site dans le centre de la France (Atmo Auvergne) avec un dépassement du SES et un site au dessus du SEI sur la période considérée.
- Le Pb ne présente qu'une seule station dépassant le SEI dans le Sud-ouest (ORAMIP).

#### 4.7 Bilan et réflexion sur l'état d'avancement

Un bilan similaire effectué en 2006 lors de la publication des PSQA précédents avait montré de grandes inégalités selon les régions en termes :

- de nombre de stations fixes (de 0 à 6) et de campagnes de prélèvement (de 0 à 39) selon les AASQA mises en œuvre durant la période 1999-2005,
- de stratégies adoptées par chaque AASQA variables quant au choix des sites surveillés, de la fréquence et de la durée des mesures,

A l'époque, les 47 stations fixes et 189 campagnes de prélèvements mises en œuvre n'avaient donné lieu qu'à un nombre limité de dépassements (SEI, SES ou valeur cibles), tous observés à proximité de sites industriels. Ce travail d'évaluation préliminaire devait être finalisé par la plupart des AASQA, notamment pour les 3 nouveaux métaux (As, Cd, Ni) et pour les sites sous influence industrielle. Les niveaux moyens de concentrations mesurés à cette époque sur le territoire étaient largement inférieurs au seuil d'évaluation inférieur (SEI) au dessous duquel, aucune mesure n'est requise au niveau européen.

Ce nouveau bilan pour la période 2005-2011 fournit la vision d'un avancement plus important de l'évaluation préliminaire avec une accélération des mesures des concentrations en métaux dans les PM<sub>10</sub>. En effet, **nous sommes passés de 51 sites de surveillance en 2007 à 62 en 2008, 77 en 2009 et 78 en 2010** (bilan encore incomplet pour l'année 2011).

Il apparaît que certaines AASQA n'ont pas encore complété leur évaluation préliminaire sur une période de 5 ans pour les 4 métaux et pour chacune des zones de leur territoire, selon les préconisations de la directive.

En effet, il est stipulé dans la 4<sup>ème</sup> directive que : « Un seuil d'évaluation est considéré comme dépassé s'il a été franchi pendant au moins trois années de calendrier au cours des 5 années précédentes de mesure ». Toutefois, « il est possible de combiner des campagnes de mesures de courte durée, se focalisant sur les zones et périodes susceptibles de correspondre aux périodes de pollutions maximales, avec des inventaires d'émissions et par la modélisation afin de déterminer les dépassements de seuils ».

Quelques AASQA ont bien avancé, voire achevé leur évaluation préliminaire pour les 4 métaux réglementés (Airparif et Atmo PACA, Atmo Rhône-Alpes, ORAMIP, AirLor, Air Languedoc-Roussillon, Atmo NPdC,...) et de nouvelles stratégies de surveillance définies au niveau national devraient permettre de rationaliser l'activité des AASQA vis à vis de ces polluants.

**Seule 1 AASQA** (ORA Guyane) n'a **pas encore collectées d'informations**, lors de campagnes courtes ou dans le cadre d'un suivi sur des stations fixes de prélèvements contre 4 AASQA en 2006. Située hors métropole, cela rend les prélèvements et les analyses plus problématiques. Une stratégie spécifique avec un éventuel rapprochement vers d'autres AASQA pourrait sans doute être envisagée pour ce cas particulier.

Sauf exception, **la surveillance en milieu urbain et rural ne devrait pas présenter de difficultés** particulières au vue des niveaux très faibles de concentrations observées jusqu'à présent. Par contre, le suivi des sources ponctuelles (industrielles) pourrait nécessiter un investissement matériel, humain et financier afin de finaliser l'évaluation préliminaire, notamment pour les AASQA faiblement équipées et possédant plusieurs sites industriels identifiés en tant qu'émetteurs de métaux.

Ce travail de compilation suggère que les risques de **dépassement de seuil ou de valeurs cibles** sont principalement limités **aux abords de sites industriels**. Ils ne devraient bénéficier d'une surveillance pour les 4 métaux réglementés qu'à l'endroit où des populations sont exposées. Ce sont sur ces zones que la directive européenne contraint les pays membres à **effectuer des mesures en continues ou indicatives**. La principale difficulté consiste donc à identifier ces émetteurs industriels qui peuvent être référencés ou non (IREP, DREAL, ...), localisés dans une large zone industrielle ou bien isolés voire inclus dans le tissu urbain ou en milieu rural.

Dans le cas de zones présentant à l'issue de l'évaluation préliminaire, des valeurs sous le seuil d'évaluation inférieure (SEI), une estimation objective ou une modélisation pourra être utilisé comme moyen de surveillance.

Aucune modélisation spécifique aux métaux dans les PM<sub>10</sub> n'étant encore validée, **l'estimation objective pourrait représenter, de fait, la principale méthode de surveillance sur l'ensemble du territoire**.

Les **méthodes d'estimations objectives**, qui restent toutefois assez mal définies, consistent à **étendre géographiquement** les résultats d'une station de mesure particulière à l'ensemble d'une zone considérée homogène ou similaire en termes d'émission. **L'extension peut également être temporelle** dans le cas où les mesures effectuées à une époque donnée sont considérées stables dans le temps, en absence d'évolution notable au niveau des émissions tel, l'installation ou l'agrandissement d'une source d'émission (une usine par exemple).

Ces notions sont donc **basées sur une bonne connaissance et un suivi annuel de l'inventaire des émissions de métaux** pour les zones concernées, provenant généralement d'**informations du CITEPA ou de la DREAL**.

L'utilisation de cartographie permet une analyse visuelle rapide de la situation en termes de risques de dépassement. Les sites présentant ces risques sont à relier à la présence d'industries représentant des sources importantes de métaux. Seul le Ni fait apparaître des dépassements de SEI pour des concentrations moyennes sur la période 2005-2011.

Cette géolocalisation des « points chauds » permet de mieux orienter le choix des sites à évaluer ou à surveiller de façon pérenne et les stratégies de prélèvement à mettre en place afin d'optimiser le matériel et les moyens humains.

## 4.8 Conclusions

Cet inventaire national des mesures des 4 éléments réglementés effectuées entre 2005 et 2011 avait notamment pour objectif d'estimer l'état d'avancement des AASQA concernant l'évaluation préliminaire et d'apporter des éléments de réflexion pour la stratégie de prélèvement à adopter dans le futur, en réponse à la 4<sup>ème</sup> directive européenne.

Ce bilan a fait apparaître que :

- Les 53 stations fixes et 116 campagnes de prélèvements mises en œuvre durant la période 2005 – 2011 n'ont donné lieu qu'à un nombre limité de valeurs excédant la SEI, SES ou valeur cibles, entraînant au niveau de la moyenne annuelle, assez peu de dépassements de SEI (6 AASQA concernées).
- Les 4 éléments réglementés sont impliqués dans ces dépassements, ceux-ci étant plus généralement observés pour des sites de proximités industriels,
- Les stratégies adoptées par chaque AASQA sont variables quant au choix des sites surveillés (83 urbain/périurbains, 61 industriels, 13 trafics, 10 ruraux), de la fréquence (plutôt des mesures indicatives) et de la durée des mesures (principalement hebdomadaire) mises en place,
- Les moyennes de « bruit de fond » au niveau national ont peu évolué entre les deux périodes couvertes par les PSQA. A proximité d'émetteurs industriels, seules les concentrations en Pb affichent une diminution significative au cours des 5 dernières années,
- Les industries potentiellement émettrices de métaux réglementés sont la sidérurgie, la métallurgie, la cokerie, la chimie et pétrochimie, la production d'énergie, le traitement des déchets et l'industrie minérale.

A l'exception de certains sites industriels, les niveaux moyens de concentrations mesurés jusqu'à présent sur le territoire sont très inférieurs au seuil d'évaluation minimal (SEI) au dessous duquel, aucune mesure n'est requise au niveau européen. Ces résultats confirment donc les observations effectuées lors du bilan précédant pour la période 1999-2005.

Les données issues des évaluations préliminaires associées à une bonne connaissance des inventaires d'émissions pourraient donc être à la base des estimations objectives de la qualité de l'air ambiant pour les métaux.

Cependant, il serait sans doute préférable de maintenir une station de mesure indicative par région. Il serait utile afin d'établir un niveau de référence pérenne et une base de donnée pour de l'estimation objective, un suivi temporel mais aussi dans le cadre de l'information au public.

## 5 ANALYSE DES METAUX REGLEMENTES SUR DES FILTRES DE REFERENCE PRODUIT PAR LE LNE

Respecter les critères de qualité des directives 2004/107/EC et 2008/50/CE concernant l'analyse de l'As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> est indispensable afin de valider les mesures de surveillance effectuées par les AASQA sur le territoire français et transmises à la commission européenne.

Il est également essentiel de contrôler la qualité des mesures des différents laboratoires

réalisant des analyses de métaux pour les AASQA en France, afin de garantir la justesse et l'homogénéité des résultats obtenus au niveau national. Des évaluations sont régulièrement réalisées par les laboratoires, à travers l'analyse de filtres vierges et de matériaux de référence certifiés (MRC). Toutefois, les MRC se trouvent généralement sous forme de poudre en vrac et non de poussières impactées sur un filtre (comme pour de véritables échantillons), et les particules qu'ils contiennent sont souvent peu comparables à celles collectées dans l'air ambiant (en termes de granulométries, de masse de particules analysée ou de teneurs en métaux). Cela limite donc leur intérêt pour juger de l'efficacité de la méthode de mise en solution sur un échantillon de particules prélevées sur filtres.

Pour pallier ces difficultés, le LNE a produit un MRC déposé sur filtre de quartz et nous a demandé d'effectuer des essais d'analyse afin de valider son utilisation par différents laboratoires mettant en œuvre la norme EN 14902 :2005 pour la mesure des métaux réglementés dans les PM<sub>10</sub>.

### 5.1 Réception, préparation et analyse des échantillons de MCR

Un jeu de 9 filtres nous a été transmis par le LNE par la poste. Les filtres ont été stockés dans leurs boîtes de pétri à température ambiante puis ont été minéralisés en milieu acide au four micro-onde selon les préconisations de la norme EN 14902 :2005 (mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 200°C). Des échantillons NIST 1648a et des blancs de filtres en quartz (même lot de filtres que les filtres impactés par le LNE) ont été minéralisés en parallèle pour valider la procédure de digestion acide.

Les solutions de minéralisation ont été complétées à 50 mL à l'aide d'eau ultrapure pour former les solutions mères. Ces solutions mères ont ensuite été diluées 20 fois et 500 fois (pour Pb et Zn) avant d'être analysées par ICP-MS (PE Elan 6100 DRC). Chaque échantillon a été analysé en triplicat afin d'estimer la répétabilité analytique.

Cinq solutions étalons comprises entre 100 ppt et 5 ppb ont été préparées à partir de solutions mono-élémentaires. Des contrôles qualités (solutions multi-élémentaires certifiées et rattachées au NIST) à 400 ppt et des blancs de la matrice acide ont été analysés tous les 5 échantillons pour valider les analyses en As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V et Zn.

Dans le cas du Ni, les fortes teneurs en Ca contenues dans la matrice support du MCR ont induit une interférence significative en CaO à la masse 60. Il s'agit de l'isotope du Ni le plus généralement utilisé car présentant une forte abondance (26,2%) mais pas d'interférence avec le <sup>58</sup>Fe comme dans le cas du <sup>58</sup>Ni. Pour s'affranchir de cette interférence poly-atomique, nous avons appliqué la méthode préconisée par la norme EN 14902:2005 consistant à analyser une solution de Ca pure à différentes concentrations (de 0,5 à 5 ppb) afin d'établir une relation linéaire entre l'intensité de l'isotope <sup>44</sup>Ca et l'oxyde <sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O formé. Le coefficient directeur de cette droite correspond au facteur d'oxyde (indiqué O<sub>f</sub>) de l'équation suivante :

$$I(^{60}\text{Ni}_{\text{corr}}) = I(^{60}\text{Ni}_{\text{mesuré}}) - [\text{O}_f \times I(^{44}\text{Ca})] \quad \text{avec} \quad \text{O}_f = I(^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}) / I(^{44}\text{Ca})$$

La concentration en Ni corrigée de l'interférence en CaO peut alors être établie à partir de la courbe d'étalonnage du Ni à la masse 60.

## 5.2 Résultat des analyses

Les résultats ont été transmis au LNE qui se charge de les traiter au regard des valeurs certifiées afin de déterminer la justesse des mesures. La moyenne des 9 filtres MRC est reportée dans le tableau 12 afin d'évaluer la reproductibilité de la méthode d'extraction et d'analyse selon la norme 14902: 2005 que l'on peut exprimer sous la forme d'un coefficient de variation.

**Tableau 12 : Moyennes, écart-types et coefficients de variation pour les 9 filtres analysés. Moyennes et écart-types des 4 blancs de filtres quartz analysés**

Analyte	Masse	LNE moyenne			Blanc de filtre	
		moyenne (ng/filtre)	Ecart-type (ng/filtre)	Coef. Var. (%)	moyenne (ng/filtre)	Ecart-type (ng/filtre)
As	75	477	11,6	2,4	2,3	0,1
Cd	114	2967	54,2	1,8	0,02	0,02
Ni	60	437	81,6	18,7	32,3	0,4
Pb	208	36812	587,8	1,6	10,2	1,0
Co	59	114	3,6	3,2	4,3	1,3
Cr	52	2966	289,8	9,8	176,6	1,8
Cu	65	8038	207,7	2,6	37,2	6,0
Mn	55	4710	164,5	3,5	33,2	0,7
V	51	265	8,0	3,0	0,9	0,0
Zn	64	163911	3129,7	1,9	110,2	5,8

Les filtres vierges possèdent des teneurs en métaux faibles et habituelles pour du quartz qui ne devraient pas poser de problèmes compte tenu des concentrations mesurées sur les filtres MRC. La plupart des éléments présente un faible coefficient de variation (<4%) suggérant une bonne reproductibilité de la méthode, une grande homogénéité des dépôts de particules entre les différents filtres et une bonne stabilité dans le temps. Seul le Cr (10%) et le Ni (19%) ont une variabilité un peu plus importante. Dans le cas du Cr, il s'agit probablement d'un problème de minéralisation car la méthode utilisée (mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au four micro-onde) ne permet pas une mise en solution totale de toutes les espèces de Cr.

Pour le Ni, les interférences évoquées plus haut impliquent l'utilisation d'une méthode de corrections faisant intervenir une hypothèse de linéarité de l'interférence en CaO (courbe d'étalonnage entre l'ion <sup>44</sup>Ca et l'oxyde <sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O) et l'utilisation d'une correction mathématique simple pouvant entraîner une plus grande incertitude de mesure. De plus, d'autres interférences non prises en compte par cette correction peuvent intervenir sur l'isotope du <sup>60</sup>Ni.

## 5.3 Conclusions

Les minéralisations des filtres MRC et les analyses de métaux qui s'en suivent ne présentent pas de difficultés particulières par rapport à des échantillons réels de PM<sub>10</sub> collectées sur filtres en quartz dans le cas de l'As, Cd et Pb. En revanche, l'analyse du Ni nécessite de mettre en œuvre une méthode de correction des interférences principalement due à la présence de Ca (formation de CaO) et à la teneur élevée en d'autres éléments de la matrice (cendre) des particules du filtre MRC (Na, K, Mg, Al, Zn, Sb ...). Il faut donc appliquer une méthode de correction mathématique comme celle proposée dans la norme EN14902:2005 afin de s'affranchir de cette interférence poly-atomique ou établir une droite d'étalonnage dans une matrice similaire afin d'en tenir compte dans la mesure des concentrations.



L'étape de pesée incontournable lorsque l'on utilise des MCR en poudre (NIST 1648a ou NIES 8 par exemple) n'est plus nécessaire sur ces filtres. Cela permet donc de s'affranchir de cette incertitude dans le calcul du taux de recouvrement lié à la minéralisation qui peut représenter jusqu'à 50% du budget totale des incertitudes de mesure des métaux dans les PM<sub>10</sub>.

## 6 IDENTIFICATION DES SOURCES DE PM<sub>10</sub> COLLECTES DANS LE CADRE DU PROGRAMME CARA A LENS

Cette étude vise à déterminer les principales sources d'émissions et l'origine géographique des particules PM<sub>10</sub> affectant la qualité de l'air sur un site urbain localisé à Lens et faisant partie du dispositif CARA. L'objectif consiste notamment à mettre en évidence l'origine des particules associées aux dépassements de concentrations en PM<sub>10</sub> sur la zone étudiée. En effet, la région Nord-Pas-de-Calais comme d'autres régions françaises (Rhône-Alpes, îles de France, Provence-Alpes-Côte d'Azur, ...) présente des dépassements de seuil en PM<sub>10</sub> (> 50µg/m<sup>3</sup> en moyenne journalière plus de 35 jours/an) et se trouve dans l'obligation de prendre des mesures vis-à-vis de la réglementation européenne.

### 6.1 Principe

Des particules ont été collectées quotidiennement du 9 mars 2011 au 6 mars 2012 sur filtres en fibre de quartz (150 mm) à l'aide d'un Digital DA80 (30 m<sup>3</sup>/h) sur le site de Lens (dispositif CARA). Un filtre tous les trois jours a été sous-échantillonné et distribué aux différents partenaires de ce projet (INERIS, LGGE-Grenoble, Mines Douai) en vue de l'analyse de l'EC/OC, des anions-cations, de composés organiques traceurs (alcool, sucres) et de métaux et métalloïdes.

Mines Douai étant en charge de l'analyse des éléments métalliques et majeurs a reçu 118 échantillons ainsi que 8 filtres vierges pour la détermination des blancs de filtre.

Au total, 17 éléments ont été analysés par ICP-MS (Perkin Elan 6100 DRC) et 8 éléments majeurs ont été analysés par ICP-AES (Thermo IRIS Intrepid).

### 6.2 Préparation et analyse des échantillons de Lens

Les filtres ont été stockés dans leurs boîtes de pétri à 4°C puis ont été minéralisés en milieu acide au four micro-onde selon les préconisations de la norme EN 14902 :2005 (mélange HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 200°C). Des échantillons de NIST SRM 1648a et des filtres vierges en quartz ont été minéralisés en parallèle pour valider la procédure de digestion acide.

Les solutions de minéralisation ont été complétées à 50 mL à l'aide d'eau ultrapur pour former les solutions mères. Ces solutions ont ensuite été diluées 5 fois avant d'être analysées en triplicat.

Des échantillons de contrôle qualité (solutions multi-élémentaires certifiées et rattachées au NIST) à 400 ppt pour l'ICP-MS et 100 ppb pour l'ICP-AES et des blancs de la matrice acide ont été analysés tous les 5 échantillons pour valider la procédure analytique et estimer les incertitudes de mesure.

Les limites de détections (LD) et de quantifications (LQ) ont été déterminées sur la moyenne de 8 blancs de filtres vierges analysés selon le même protocole que les échantillons.

### 6.3 Résultats des analyses

Le tableau ci-dessous reprend les moyennes, écart-types et médianes des différents éléments analysés pour l'ensemble des échantillons de la campagne calculés après soustraction de la moyenne des blancs de filtres. Les quelques filtres présentant des concentrations élémentaires inférieures à la limite de détection ont vu leurs valeurs remplacées arbitrairement par la LD/2 de l'élément considéré.

Les concentrations obtenues ne présentent pas de valeurs particulièrement élevées et les éléments réglementés, As, Cd, Ni et Pb ont des concentrations toujours inférieures aux valeurs cibles/limites des directives européennes. Les teneurs font par contre apparaître une variabilité importante d'un échantillon à l'autre suggérant des variations soit au niveau des sources d'émissions, soit au niveau des processus de transport et de dispersion des polluants tels que les conditions météorologiques. Certains éléments comme l'As, Cd, Ce et Mo semblent toutefois présenter quelques points anormalement élevés.

**Tableau 13 : Concentrations moyennes, écart type, médianes, minimum et maximum des éléments mesurés pour l'ensemble des filtres de la campagne à Lens exprimés en ng/m<sup>3</sup>.**

ng/m <sup>3</sup>	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum
As	0,53	0,69	0,32	0,05	4,35
Ba	4,52	4,39	2,94	0,49	28,08
Cd	0,24	0,41	0,12	0,01	3,51
Ce	0,27	0,29	0,18	0,03	2,13
Co	0,10	0,08	0,08	0,01	0,51
Cs	0,04	0,04	0,02	0,00	0,18
Cu	8,5	10,0	5,2	0,7	66,8
La	0,17	0,15	0,13	0,02	1,19
Mn	5,5	5,3	3,4	0,6	30,7
Mo	0,66	0,93	0,36	0,04	5,55
Ni	1,5	1,1	1,2	0,2	6,0
Pb	7,0	6,8	4,7	0,3	31,9
Rb	0,35	0,31	0,24	0,04	1,79
Sb	1,3	1,7	0,8	0,1	12,0
Sr	1,3	0,8	1,1	0,3	4,7
V	1,8	1,4	1,4	0,2	8,3
Zn	25,7	30,7	14,0	1,5	165,1
Al	126	106	88	9	552
Ca	265	228	180	30	1100
Fe	176	163	116	10	734
K	110	70	90	16	494
Mg	89	62	76	4	304
Na	524	500	369	24	2629
S	698	443	605	96	2240
Ti	5,2	4,3	3,9	1,4	21,7

#### 6.4 Traitement statistique globale des données

Une analyse en composante principale (ACP) a été effectuée sur le jeu de donnée globale des 25 éléments analysés. L'ACP fait apparaître 5 composantes principales après une rotation Varimax (convergente en 8 itérations) permettant d'expliquer 79% de la variance.

La première composante fait surtout ressortir les éléments Al, Ba, Ca, Co, Fe, Mn, Sr et Ti qui sont généralement associés à la fraction terrigène naturelle. Cependant, le Sb et le Cu qui sont des traceurs de la circulation automobile semblent également liés à ce facteur, sans doute à travers la remise en suspension de poussières du sol.

Le second facteur est associé principalement au Cd, Cu, Pb, Sb et Zn qui sont des traceurs d'émissions anthropiques tels que le trafic routier ou l'industrie.

Le troisième facteur est plutôt lié à l'As, Ni, V et S que l'on attribue généralement à la pétrochimie ou à la combustion de fioul lourd.

La quatrième composante fait surtout ressortir le Ce, K, La et Rb que l'on peut relier aux émissions de chauffage (combustion du bois ou charbon).

Le dernier facteur est lié uniquement au Mg et Na et fait donc référence à la source marine.

#### 6.5 Traitement statistique différencié des données

L'objectif étant de mettre en évidence des sources de  $PM_{10}$  à l'origine des dépassements de seuils réglementaires, nous avons extrait de la base de donnée les 12 échantillons présentant des concentrations en  $PM_{10}$  supérieures ou égales à  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La plupart des éléments présentent des teneurs significativement plus élevées pour ces échantillons que pour les échantillons dont la teneur en  $PM_{10}$  est inférieure à  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En pondérant ces plus fortes teneurs vis-à-vis des concentrations en masse de  $PM_{10}$ , on met en évidence des teneurs proportionnellement plus élevées pour les éléments As, Cd, Cs, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb, Sb, Zn, les pointant comme étant de possibles traceurs de sources de ces épisodes de pollution.

**Tableau 14 : Concentrations moyennes, écart type, médianes, minimum et maximum des éléments pour les échantillons présentant ou ne présentant pas de dépassements (en ng/m<sup>3</sup>).**

ng/m <sup>3</sup>	Moyenne des dépassements					Moyenne sans dépassement				
	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart type	Médiane	Minimum	Maximum
As	1,2	0,5	1,1	0,7	2,3	0,5	0,7	0,3	0,1	4,4
Ba	9,7	4,5	8,6	3,0	17,0	3,9	4,0	2,6	0,5	28,1
Cd	0,6	0,3	0,5	0,3	1,2	0,2	0,4	0,1	0,0	3,5
Ce	0,5	0,3	0,4	0,2	0,9	0,2	0,3	0,2	0,0	2,1
Co	0,2	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3
Cs	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Cu	22,0	18,6	17,4	4,5	66,8	6,9	7,2	4,9	0,7	47,9
La	0,4	0,3	0,3	0,1	1,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,7
Mn	13,8	7,6	13,4	5,0	30,7	4,5	4,0	3,1	0,6	23,1
Mo	1,9	1,6	1,6	0,4	5,6	0,5	0,7	0,3	0,0	5,5
Ni	3,1	1,5	2,8	0,8	6,0	1,3	0,9	1,1	0,2	4,5
Pb	19,7	6,7	17,6	11,7	31,7	5,5	5,2	4,1	0,3	31,9
Rb	1,0	0,3	0,9	0,6	1,8	0,3	0,2	0,2	0,0	1,1
Sb	3,4	3,0	2,9	1,1	12,0	1,1	1,3	0,7	0,1	10,5
Sr	2,0	0,8	2,0	0,8	3,2	1,2	0,7	1,0	0,3	4,7
V	3,8	2,4	3,4	1,4	8,3	1,6	1,0	1,3	0,2	5,4
Zn	69,2	39,7	64,3	22,0	165,1	20,7	25,4	11,9	1,5	157,8
Al	274	152	242	100	552	109	86	81	9	436
Ca	572	304	548	200	1100	230	191	169	30	974
Fe	485	211	601	193	734	141	113	103	10	518
K	229	102	192	132	494	96	51	88	16	307
Mg	79	47	68	18	185	90	63	77	4	304
Na	262	323	109	73	1035	553	509	402	24	2629
S	1536	457	1529	883	2240	603	328	570	96	2074
Ti	10,4	5,2	10,6	4,0	21,7	4,6	3,7	3,5	1,4	17,4

## 6.6 Interprétations et conclusions préliminaires de l'étude CARA-LENS

Les principaux résultats du modèle PMF (Positive Matrix Factorization) intégrant l'ensemble des analyses chimiques (anions, cations, composés organiques et métaux) sont décrits en détails dans le rapport LCSQA-INERIS portant sur cette étude (CARA).

De nombreuses sources naturelles et anthropiques impactent le site de Lens issues aussi bien d'émissions locales (transport, combustion, émissions biogéniques ...) que lointaines (sel marin, industrie ...). Ces travaux préliminaires montrent l'intérêt de ce type d'étude pour une meilleure compréhension des sources à l'origine de la formation des particules PM<sub>10</sub>, étape indispensable en vue de définir des actions prioritaires (par l'intermédiaire de PPA par exemple) pour la réduction des émissions de particules d'origine anthropique.

## 7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les éléments As, Cd, Ni et Pb dans les PM<sub>10</sub> sont actuellement analysés dans le cadre de l'évaluation préliminaire ou de la surveillance réglementaire par une grande majorité d'AASQA. Nos actions, en 2012, ont visé à assurer la qualité et l'homogénéité des résultats au niveau national ainsi que la transmission d'informations vers les AASQA. Nous avons également cherché à favoriser l'amélioration et le transfert de nos compétences à travers les actions suivantes :

- Le contrôle et la distribution de filtres vierges en fibre de quartz (Pall ou Whatman GE) pour le prélèvement des PM<sub>10</sub> en vue de l'analyse des métaux réglementés,
- La participation au comité de suivi « Benzène, métaux, HAP » portant notamment sur la méthodologie et la stratégie de mesure de As, Cd, Ni, Pb dans l'air ambiant.
- L'établissement d'un bilan des mesures et des teneurs en polluants métalliques dans les PM<sub>10</sub> dans le cadre de l'évaluation ou de la surveillance effectuée par les AASQA entre 2005 et 2011.
- La participation à un exercice de comparaison inter-laboratoires sur l'analyse de MRC sur filtres produit par le LNE.
- Une étude des sources de PM<sub>10</sub> dans la région de Lens en s'intéressant plus particulièrement aux périodes de dépassements à travers de multiples analyses physico-chimiques et l'utilisation de modèles de type source-récepteurs (ACP, PMF, ...)

La distribution de filtres en fibre de quartz, déjà effective depuis 10 ans, est plébiscitée par l'intérêt continu que lui portent les AASQA (5400 filtres distribués au cours de l'année 2012 auprès de 17 AASQA).

Le second bilan de la mesure des 4 métaux réglementés pour la période 2005-2011 a permis d'effectuer un état d'avancement de l'évaluation préliminaire pour chaque AASQA. On a également mis en évidence certains sites présentant des dépassements de seuil et les sources, principalement industrielles, liées à ces dépassements dans 6 AASQA différentes. Enfin, ces informations ont contribué à une réflexion sur la stratégie à adopter au niveau national afin de répondre au mieux aux directives européennes concernant les métaux réglementés. Il est ainsi préconiser de se focaliser exclusivement sur les sites de proximité industriel et de maintenir à minima un site de mesure indicative des 4 métaux réglementés par région.

Il faut rappeler à nouveau l'importance du guide technique et méthodologique concernant l'analyse des métaux dans les PM<sub>10</sub> qui s'est efforcé de synthétiser l'ensemble des informations nécessaires aux AASQA, depuis le prélèvement jusqu'à la mesure, permettant de respecter les spécifications des directives et normes européennes.

Des perspectives peuvent être envisagées pour le futur :

- Maintenir un suivi de la qualité des résultats par des campagnes régulières d'inter-comparaison auprès des laboratoires d'analyse intégrant l'ensemble du protocole analytique (minéralisation et analyse chimique) ou auprès d'instances européennes (IRMM, JRC, NILU-EMEP...). De ce fait, l'organisation d'exercices d'inter-comparaison pour la mesure des métaux réglementés tous les deux ans doit se poursuivre afin de pérenniser les progrès accomplis par les participants des exercices précédant et de permettre à de nouveaux laboratoires de s'auto-évaluer.

- L'étude des sources de  $PM_{10}$  tend à se généraliser afin de répondre à la problématique des dépassements de seuils et de valeurs limites, dépassant ainsi le seul intérêt de la surveillance des teneurs en polluants réglementés. La mise en œuvre de protocoles largement utilisés et validés faisant intervenir des traceurs particuliers (HAP, métaux, ions ...), des traitements statistiques de données (PMF, CMB) ou des rétro-trajectoires apparaît comme nécessaire. La poursuite de l'étude sur Lens dans le cadre de CARA semble donc une voie à privilégier en attendant les conclusions des travaux de normalisation européens dans ce domaine.