



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP)

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

*Eva LEOZ-GARZIANDIA
Direction des Risques Chroniques*

Loi sur l'Air – Convention 18/99

Décembre 2000

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP)

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

E. LEOZ-GARZIANDIA, N. BOCQUET, M. MARLIERE, G. LACROIX

Ce document comporte 50 pages (hors couverture et annexes).

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

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. INTRODUCTION	4
3. LES HAP	6
3.1 Définition.....	6
3.2 Répartition gaz/particules.....	7
3.3 Réactivité.....	7
3.4 Toxicité des HAP.....	8
3.5 Sources des HAP.....	10
3.6 Prélèvement des HAP dans l'air ambiant.....	11
3.7 Analyse des HAP.....	12
3.8 Les HAP en Europe.....	13
4. TRAVAUX EUROPEENS	14
5. TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX REALISES	16
5.1 Amélioration de la chaîne analytique.....	16
5.2 Essais avec les particules NIST.....	21
5.3 Travaux de collaboration avec le LHVP.....	23
5.4 Travaux de collaboration avec Atmo Poitou Charentes.....	27
5.5 Conclusion des travaux expérimentaux.....	36
6. PHASE 1 DU PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES HAP	37
6.1 HAP à mesurer.....	37
6.2 Protocole proposé par l'INERIS.....	38
6.3 Démarrage Phase 1.....	41
7. POINT SUR LES HAP OXYGENES	42
7.1 Etude sur la toxicologie.....	42
8. LISTE DES ABRÉVIATIONS	45
9. REFERENCES	47
10. LISTE DES ANNEXES	50

1. RESUME

La directive 96/62/CE du 27 septembre 1996 prévoit dans son annexe 1, la mesure des HAP par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Dans ce cadre, les travaux relatifs aux HAP, réalisés en 2000, ont eu comme objectifs :

- d'améliorer la chaîne analytique de l'INERIS pour les HAP dans l'air ambiant :

L'acquisition d'un nouveau détecteur par fluorescence nous a permis d'améliorer nos limites de détection d'un facteur 4 à 100 selon les composés. Des essais complémentaires ont donc été nécessaires pour déterminer les différentes contraintes que ces nouvelles performances supposent en termes de qualité des blancs et des solvants. Nous avons, par ailleurs, testé un nouveau mélange de solvants utilisé pour l'extraction des HAP dans les sédiments. Nous disposons maintenant d'une chaîne analytique optimisée et opérationnelle, dont chaque étape a été validée.

- de comparer les différents appareils de prélèvement à grand et bas volume

Nous avons renouvelé notre collaboration avec le LHVP avec une seconde campagne de prélèvements et d'analyses afin de mieux comprendre les écarts constatés antérieurement, et de compléter les validations croisées des différentes étapes des chaînes analytiques des deux laboratoires.

Une campagne de prélèvement a également été réalisée à La Rochelle en collaboration avec le réseau ATMO Poitou-Charentes, pour comparer différents appareils de prélèvement existants dans le commerce.

Ces deux campagnes nous ont permis d'une part de confirmer la bonne reproductibilité des prélèvements réalisés avec les appareils à grand volume, même différents, et d'autre part, d'observer de nouveau des écarts significatifs des résultats obtenus avec les systèmes à bas volume. Des essais plus nombreux devront être effectués afin de confirmer et de comprendre ces écarts.

- de participer au lancement de la phase pilote du programme de surveillance des HAP

Nous avons effectué des essais avec les particules de référence NIST, pour préparer la campagne d'intercomparaison entre les laboratoires participants.

Parallèlement et en collaboration avec l'ADEME, nous préparons un protocole ainsi que des recommandations pour le prélèvement des HAP, qui seront adressés aux réseaux participants à ce programme.

- de participer aux travaux Européens

Nous avons poursuivi les travaux au sein du groupe de travail Européen sur les HAP, et la rédaction du rapport, qui devrait être soumis à la Commission mi-2001.

Enfin, nous avons démarré, par une étude bibliographique, l'étude de la toxicité des HAP oxygénés. Ces composés seront étudiés de façon plus approfondie en 2001.

2. INTRODUCTION

La directive 96/62/CE du 27 septembre 1996 prévoit dans son annexe 1, la mesure des HAP par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air ; la Commission devrait bientôt soumettre au Conseil des propositions concernant la fixation des valeurs limites et des seuils d'alerte.

De ce fait un groupe de travail Européen a été créé par la Commission Européenne (via le « Air Quality Management Steering Group ») en 1999. Son but est de rédiger un rapport appelé « position paper » qui permettra à la Commission de faire les propositions de valeur limite pour les HAP. L'INERIS y représente la France.

Parallèlement, et dans un souci d'anticipation, l'INERIS mène depuis 1997 des études dans le but de pouvoir proposer une méthode applicable en réseau de surveillance de la qualité de l'air pour la mesure des HAP.

Les HAP sont des composés organiques constitués de 2 ou plus noyaux benzéniques, qui proviennent essentiellement de combustions incomplètes ou de procédés pyrolytiques à haute température. Du fait de leur tension de vapeur ils peuvent se trouver dans l'air ambiant sous forme gazeuse ou particulaire. Cette répartition entre les deux phases est fonction du poids moléculaire du composé, de sa tension de vapeur et de la température ambiante (les composés à deux noyaux benzéniques se trouvent principalement en phase gazeuse, ceux à quatre noyaux en phase particulaire, les HAP à trois noyaux pouvant se trouver en phase gazeuse ou particulaire). Cette répartition des HAP suppose une méthode de prélèvement adaptée aux deux phases simultanément.

Les premiers travaux de l'INERIS ont débuté par un tour d'horizon des techniques de prélèvement et d'analyse existantes. Cette recherche bibliographique menée en 1997 avait permis de mettre en évidence la complexité du sujet ainsi que la grande variété de méthodes existantes.

Les premiers essais en laboratoire ont porté sur le choix d'un solvant efficace aussi bien pour le conditionnement des supports de prélèvement que pour l'extraction. Le toluène, le dichlorométhane et le mélange hexane/éther (solvants préconisés par les normes EPA TO-13A et ISO 12884) ont ainsi été testés. C'est, d'après les résultats obtenus, le dichlorométhane qui a été retenu comme solvant de conditionnement et d'analyse.

Des essais sur le stockage des échantillons ont mis en évidence la nécessité de stocker les échantillons au congélateur à environ - 15 °C.

En 1998 des essais de comparaison entre différents appareils de prélèvement ont eu lieu : appareils grand volume, bas volume et appareil automatique. Des essais sur un nouvel extracteur à haute pression et température ont aussi été effectués. Cet appareil nous a permis d'extraire des filtres avec moins de solvant évitant ainsi les pertes dues à l'évaporation.

En 1999 des travaux réalisés avec le LHVP ont mis en évidence la complexité des campagnes d'intercomparaison entre différents laboratoires ainsi qu'une différence entre les prélèvements à grand et bas débit.

Les travaux Européens ont débuté en 1999, le groupe de travail qui a été créé a commencé la rédaction du rapport qui sera rendu à la commission courant 2001.

En 2000, nous avons d'une part poursuivi les travaux au sein du groupe de travail Européen, en tant que correspondant français et d'autre part, amélioré la méthode analytique pour les HAP en vue du lancement de la phase 1 de surveillance des HAP par les réseaux français.

Cette phase 1, a pour objectif d'acquérir une expérience de la mesure des HAP à grande échelle en vue de préparer et anticiper les réglementations européennes.

Des essais de collaboration avec le LHVP et le réseau ATMO Poitou-Charentes ont aussi été réalisés. Ceux ci ont eu comme objectif de comparer les différentes méthodes de prélèvement et d'analyse utilisées, afin de déterminer les meilleures méthodologies à mettre en œuvre en réseaux.

3. LES HAP

Dans la perspective du lancement de la phase 1 de surveillance des HAP, en janvier 2001, et de façon à bien comprendre quelles sont les raisons qui ont motivé la mesure en réseau de ces composés, il est important de faire un rapide rappel sur les HAP : leurs caractéristiques physico-chimiques, leur toxicité, les sources principales, ainsi que les principales méthodes de prélèvement et d'analyse.

3.1 DEFINITION

Les HAP font partie des premiers composés à avoir été identifiés comme cancérigènes (Grimmer et al., 1991) et mutagènes, comme par exemple le Benzo(a)pyrène). Cette famille est donc largement étudiée dans le cadre de la pollution atmosphérique.

Ce sont des composés à 2 ou plusieurs cycles benzéniques accolés de façon linéaire, angulaire ou en grappe.

Ils sont formés lors de la combustion incomplète ou lors des processus pyrolytiques à haute température mettant en cause des combustibles fossiles, ou plus généralement des composés contenant du carbone et de l'hydrogène.

Des HAP ont été retrouvés dans des échantillons de glace au Groenland mettant en évidence le transport de ces composés sur de longues distances (Masclat et al., 1995).

Les HAP peuvent aussi être utilisés comme des traceurs de sources. Ils sont présents dans tous les processus de combustion. Masclat et al. (1984) proposent un tableau où figurent les HAP prédominants dans les émissions de différentes sources :

	Chauffage domestique	Véhicule à essence	Véhicule Diesel	Usine engrais	Raffinerie pétrole	Centrale électrique à charbon	Usine d'incinération des déchets	Fonderie
FLN					+	+		
PHE			+	+	+	+	+	
ANT					+			
FL	+		+	+		+		+
PY	+		+		+		+	
B(a)A	+			+				+
CHR	+						+	
B(b)F								+
B(e)P							+	
B(k)F								
B(a)P		+						+
DB(ah)A								
PER				+				
B(ghi)P								
IP		+						
COR		+						

Tableau 1. : HAP prédominants dans les émissions de différentes sources

N.B. : les abréviations des différents HAP sont explicitées page 46.

3.2 REPARTITION GAZ/PARTICULES

Il est important de souligner que les HAP se répartissent entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon leur nature et les conditions environnementales. Certains ont une tension de vapeur comprise entre 10^{-4} et 10^{-8} mm d'Hg et peuvent donc être considérés comme semi-volatils et se trouver dans la phase gazeuse et la phase particulaire de l'atmosphère. C'est le cas par exemple de l'anthracène, du phénanthrène, et du pyrène.

Par ailleurs, comme pour la plupart des composés organiques, on observe des phénomènes d'incorporation aux aérosols par nucléation homogène ou par adsorption sur les particules préexistantes, après l'émission.

La distribution des polluants entre les deux phases peut évoluer et est liée à des phénomènes d'adsorption (Pankow, 1987 ; Yamasaki et al., 1982).

La connaissance de la répartition de ces composés entre les deux phases est importante afin d'évaluer d'une part la possibilité de transport sur de longues distances et d'autre part les effets potentiels sur la santé. Il conviendra, donc, de mettre en œuvre des appareils de mesure permettant de prélever les deux phases simultanément, comme par exemple les préleveurs grand volume qui permettent d'échantillonner la phase particulaire avec des filtres et la phase gazeuse avec un adsorbant approprié.

3.3 REACTIVITE

Des composés secondaires peuvent se former dans l'air ambiant lors de réactions hétérogènes pendant le transport dans l'atmosphère, ou sur le filtre de prélèvement lui-même (Pitts et al., 1985; Kamens et al., 1990).

Les composés ainsi formés peuvent s'avérer plus dangereux que les composés initiaux. C'est le cas par exemple de certains HAP oxygénés et nitrés (Jackot F. et al., 1996; Nikolaou K. et al., 1984).

La réactivité des HAP est largement étudiée, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement, car il semblerait exister une relation entre réactivité et cancérogenèse (Nikolaou K. et al., 1984). Les HAP peuvent réagir avec les rayons UV, les oxydes d'azote, l'ozone, les composés soufrés, les peroxydes, les radicaux libres, etc. et se décomposer thermiquement.

Photooxydation des HAP :

La photooxydation des HAP produit des composés oxygénés, dont certains sont de probables cancérogènes.

Les HAP alkylés semblent être plus réactifs que les HAP non alkylés (Jackot et al., 1996). De la même façon la réactivité des HAP adsorbés sur des particules est plus élevée que celle des mêmes HAP en solution (Nikolaou K. et al., 1984).

Réaction avec les oxydes d'azote :

Lors d'essais dans des atmosphères contrôlées, des réactions entre les HAP et les composés nitrés ont été mises en évidence ; elles ont conduit à la formation de nitro-HAP. Les composés ainsi formés peuvent être des mutagènes directs, c'est le cas par exemple du 3-nitro-pérylène (Pitts et al., 1978).

Certains nitro-HAP dans l'air ambiant pourraient être formés lors de réactions hétérogènes entre des HAP particulaires et des co-polluants nitrogénés gazeux pendant le transport dans l'atmosphère ou sur le filtre de prélèvement lui-même (Pitts et al., 1985; Kamens et al., 1990). Ces réactions dépendent cependant des concentrations atmosphériques en NO₂.

Réaction avec l'ozone :

L'ozone réagit facilement avec les HAP. Plusieurs réactions ont été identifiées, les produits de réaction sont des diacides, des quinones ou des cétones (Nikolaou et al., 1984; Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

Quelques composés formés sont mutagènes et cancérigènes.

Réaction avec des composés soufrés :

Les HAP peuvent réagir avec SO₂, SO₃ ou H₂SO₄. Les produits de réaction sont des acides sulfoniques et sulfiniques (Nikolaou et al., 1984).

Réaction avec des peroxydes ou d'autres radicaux libres :

Les HAP peuvent réagir avec les peroxydes pour donner des produits de substitution ou des produits d'oxydation.

Les HAP réagissent rapidement avec les radicaux libres (OH[•]) et avec les atomes d'oxygène

Il est cependant difficile d'étudier toutes ces réactions dans des atmosphères réelles en raison de leur complexité et de la variété des composés formés.

3.4 TOXICITE DES HAP

Différentes études ont démontré que les HAP sont préférentiellement adsorbés sur les particules de petites taille de diamètre inférieur à 3.5 µm, susceptibles d'atteindre plus ou moins profondément les voies respiratoires, en véhiculant ainsi les composés qu'y se trouvent adsorbés.

Plusieurs études montrent que la phase organique particulaire a un potentiel cancérigène plus important que la phase gazeuse (Nielsen, 1996; Soontjens et al., 1997), cependant, la phase gazeuse peut aussi être dangereuse pour la santé et ne doit pas être négligée.

Une fraction importante des HAP inhalés est rejetée dans l'air selon un processus diphasique : élimination rapide (de l'ordre de 1 h) puis élimination lente. Une fraction des HAP inhalés pénètre dans l'organisme soit par l'intermédiaire des cellules de l'épithélium bronchique où le métabolisme prend place, soit au niveau alvéolaire.

Le métabolisme des HAP, et en particulier celui du BaP, a fait l'objet de nombreuses études expérimentales in vivo et in vitro et de plusieurs publications dans des ouvrages de toxicologie (SAX'S, 1996; IARC, 1983)

Il s'agit d'un métabolisme enzymatique qui s'effectue en deux phases. Les enzymes de la première phase provoquent des actions d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse qui aboutissent à la formation de dérivés hydroxylés qui sont les toxiques (cancérigènes) ultimes. Les enzymes de la deuxième phase ont un rôle de détoxification par la formation de composés conjugués (glucuronides, esters sulfates, acides mercapturiques) qui pourront être rapidement éliminés.

Ces dérivés ultimes (surtout les tétrols) sont capables de se lier solidement, par des liaisons covalentes, aux macromolécules des cellules et en particulier aux protéines et à l'ADN pour former des adduits. Une partie de ces adduits, s'ils ne sont pas réparés, provoquent des mutations au sein du patrimoine génétique des tissus et constituent de ce fait un phénomène d'initiation de la cancérogénèse.

Le risque de cancer lié aux HAP est certainement l'un des plus anciennement connus, depuis la description des cancers de la peau et du scrotum des ramoneurs (XVIII siècle).

Certains alkyl-HAP (1-méthylphénanthrène, 1,9-diméthylfluorène...) donnent des résultats positifs dans des tests de mutagenèse et le résultat serait pour certains d'entre eux plus élevé que pour le benzo(a)pyrène (Yu et Hites, 1981).

Le tableau suivant présente un récapitulatif des effets de certains HAP d'après des renseignements fournis par le SAX'S, 1996.

HAP	Toxicité	Cancérogénèse	Mutagenèse	Rapporté dans
NAP	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
AC	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
ACE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
FLN	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
PHE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
ANT	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
FL	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
PY	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
B(a)A	Elevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
CHR		Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
B(b)F		Confirmée	Constatée	IARC
B(k)F		Confirmée	Constatée	IARC
B(a)P	Elevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
B(e)P		Non confirmée	Constatée *	IARC
IP		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
B(g,h,i)P		Non confirmée	Constatée	IARC
DB(a,h)A	Elevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC

* Mutagène pour l'homme

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer

EPA-TSCA : Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act

Tableau 2. Toxicité des HAP

Des études réalisées sur des échappements Diesel et essence montrent qu'on trouve des HAP identiques dans les deux cas, mais la mutagénèse des extraits Diesel étant plus élevée, cela, laisse supposer que les HAP ne sont pas seuls responsables du phénomène (Handa et al., 1984; Nikolaou et al., 1984).

Des nitro-HAP et des HAP oxygénés ont été identifiés comme mutagènes directs (Choudhury, 1982; Handa et al., 1984; Allen et al., 1997) ce qui les rends plus toxiques que les HAP qui ont une mutagénèse par activation enzymatique.

Parmi les nitro-HAP, les nitro-1 et le nitro-2 pyrènes, le dinitro-1,8-pyrène et les isomères du nitro-fluoranthène, sont reconnus comme étant les plus toxiques.

En ce qui concerne les particules Diesel, elles ont été classées par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et l'Agence Américaine de l'Environnement comme étant « probablement cancérogènes » (classe 2a du CIRC) chez l'homme.

3.5 SOURCES DES HAP

Les sources des HAP sont généralement caractérisées par des processus de combustion mettant en cause des produits comme par exemple le charbon, les produits pétroliers, goudron, bitume...

On peut distinguer les sources stationnaires (industrielles et domestiques), mobiles et naturelles. En annexe 1 (documents 16 et 17) sont présentés des tableaux mettant en évidence les contribution de différentes sources aux émissions totales de HAP.

- *Sources Stationnaires industrielles et domestiques*

Les sources industrielles sont bien connues parce que réglementées. Elles incluent en particulier :

- Production d'aluminium
- Sidérurgie (ainsi que cokéfaction)
- Incinération de déchets ménagers et industriels
- Cimenteries
- Industries pétrochimiques et similaires
- Industries du bitume et goudrons
- Créosotes et préservation du bois
- Fabrication de pneus
- Chauffage et électricité

La plupart des particules émises ont une taille inférieure à 2.5 µm.

Les sources domestiques les plus importantes sont la cuisine et le chauffage (gaz naturel, GPL, bois, charbon). Contrairement aux sources industrielles celles-ci ne sont pas bien répertoriées et quantifiées.

- *Sources mobiles*

Ce sont les émissions liées aux modes de transports : voitures, avions, trains, bateaux...

Les voitures sont les sources les plus importantes des HAP en milieu urbain. Les gaz d'échappement sont dilués et refroidis dans l'atmosphère; ce qui provoque la condensation d'une partie des hydrocarbures présents. Cette condensation se fait préférentiellement sur les « germes » disponibles : suies et résidus de combustion des minéraux présents dans l'huile et le gazole.

Les véhicules diesel émettent davantage de particules que les véhicules à essence, il s'agit de particules composées d'un matériau carboné (la suie) engendré lors de la combustion et sur lequel sont adsorbées des espèces organiques diverses (Soluble Organic Fraction, SOF).

Les émissions des trains et bateaux sont liées à l'utilisation du diesel comme combustible. En ce qui concerne les émissions des avions peu de données existent.

- **Sources Naturelles**

Elles sont dues aux événements accidentels tels que les feux de forêt, éruptions volcaniques, etc...

3.6 PRELEVEMENT DES HAP DANS L'AIR AMBIANT

Il existe plusieurs méthodes de prélèvement. Le choix de la méthode de prélèvement dépend des paramètres que l'on souhaite étudier tels que la répartition en taille des particules, leur composition chimique, leur masse totale, etc.

La plupart des appareils sont conçus pour le prélèvement des particules de taille inférieure à 10 µm (PM₁₀) taille préconisée par l'EPA comme le standard de la qualité de l'air.

Le prélèvement doit être représentatif des particules qui se trouvent dans l'atmosphère. L'inertie due à la taille des particules rend le prélèvement plus délicat que celui des gaz.

Les méthodes de prélèvement sont normalement basées sur la filtration, et elles sont adaptées au prélèvement des deux phases : gazeuse et particulaire. Il existe des appareils à grand (entre 15 et 60 m³/h) et à bas débit (en dessous de 1,5 m³/h)

De longues durées de prélèvement, nécessaires afin d'obtenir une quantité mesurable de matière, peuvent être à l'origine de la formation d'artefact. Ces artefacts vont être à l'origine d'une surestimation ou d'une sous-estimation de la concentration des composés prélevés.

3.6.1 Pertes par volatilisation

Quand on utilise des préleveurs grand volume, l'air traversant le filtre peut entraîner avec lui des composés se trouvant initialement en phase particulaire vers l'adsorbant se trouvant en aval du filtre. Ce phénomène empêche de connaître la répartition réelle de ces composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire.

En effet, pendant la durée du prélèvement, la température ambiante peut varier, facilitant ainsi le phénomène de volatilisation. En outre, la température, le débit de prélèvement, la qualité du support de prélèvement, etc peuvent avoir aussi une influence importante.

Des pertes de 85 % pour des HAP les plus volatils ont été constatées après passage d'air pendant 24 heures sur un échantillon contenant des HAP, ces pertes augmentant avec la température (Barton et al., 1980).

3.6.2 Pertes par réaction

Les composés se trouvant sur le filtre, vont pouvoir pendant la durée de prélèvement réagir avec les rayons UV ainsi qu'avec des gaz présents dans l'air ambiant tels que le NO₂, l'O₃, des radicaux libres, etc...

Des pertes de certains HAP ont été constatées lors de leur mise en présence avec différentes concentrations de NO₂ (Davis et al., 1987). Par exemple, 20 % du B(a)A, 35 % du B(a)P et 35 % du perylène disparaissent après exposition à 1 ppm de NO₂ pendant 24 heures (Brorstrom et al., 1982). Ces pertes peuvent augmenter avec la présence de HNO₃ qui est un agent nitrant plus puissant (Lindskog et al., 1984). Des pertes d'environ 20 à 40 % de B(a)P ont été aussi constatées pour des concentrations en NO₂ proches de celles trouvées à l'air ambiant, en dessous de 0.3 ppm.

Les réactions des HAP avec les oxydes d'azote donnent lieu à la formation des dérivés nitrés, comme par exemple le 10-nitro-B(a)A ou le 6-nitro-B(a)P. Certains de ces nitro HAP sont toxiques et parfois plus dangereux que les HAP d'origine.

Les pertes de HAP produites lors de la réaction avec l'ozone semblent ne pas faire l'unanimité. Lindskog et al., 1984 ne constate pas d'effet après passage de 200 ppb d'ozone pendant 24 heures sur un filtre contenant des HAP. De la même façon Grosjean et al., 1983 n'observent pas de transformations chimiques importantes pour 3 heures d'exposition à 100 ppb d'ozone.

D'autres auteurs constatent des pertes d'environ 50 à 80 % pour le PY, le B(a)A et le B(a)P après trois heures d'exposition à 200 ppb d'ozone (Filayson-Pitts et Pitts, 1986). Barton et al., 1980, trouvent une diminution de 50 % pour le B(a)P après 24 heures d'exposition à 100, 200 et 400 ppb d'ozone ce qui montre la non-dépendance de la concentration en ozone.

Les réactions avec l'ozone favorisent la formation des dérivés oxygénés des HAP d'origine, comme par exemple des cétones et des quinones.

Des constantes de réaction des HAP légers avec le radical OH et avec N₂O₅ ont aussi été calculées à partir des expériences réalisées dans des chambres de simulation.

Afin de s'affranchir de cette formation d'artefacts, il a été proposé, jusqu'à présent, de réduire le temps de prélèvement (Masclat et al., 1982), d'utiliser des filtres de sauvegarde ou de réaliser en parallèle une adsorption des composés présents dans la phase gazeuse (Hart et al., 1992 ; Hart et Pankow, 1994).

3.7 ANALYSE DES HAP

Les composés organiques sont généralement extraits au soxhlet ou aux ultrasons, en utilisant une grande variété de solvants tels que l'acétone, le benzène, le toluène, l'acétonitrile, le dichlorométhane ou des mélanges de solvants, avec des temps d'extraction variables suivant les auteurs.

Les alternatives à cette technique sont variées : extraction avec fluide supercritique, l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), l'extraction par ASE (sous pression et température...

L'évaporation du solvant est un point délicat, car il est possible d'entraîner les composés à étudier avec le solvant. Elle est effectuée généralement à l'aide d'un évaporateur rotatif et d'un faible débit d'azote.

La purification de l'extrait se fait en fonction des conditions instrumentales ainsi que du type de composé à étudier.

La Norme EPA method TO-13, propose une séparation sur une colonne de silica gel et de sulfate de sodium anhydre. La fraction aliphatique est récupérée avec du pentane, la fraction aromatique avec une solution 4:6 dichlorométhane:pentane, et la fraction polaire avec du méthanol.

Les techniques utilisées ainsi que les solvants et la quantité de ceux-ci sont donc nombreuses, le choix dépend donc des taux de récupération obtenus pour les composés à analyser.

Il existe plusieurs méthodes instrumentales pour la détection et la quantification des composés organiques. Les plus utilisées sont : la chromatographie gazeuse couplée à un détecteur FID (GC-FID) ou à un spectromètre de masse (GC-MS), et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) avec un détecteur à fluorescence. Le choix de la technique dépend bien entendu des objectifs à atteindre ainsi que du type de composé à étudier.

3.8 LES HAP EN EUROPE

Le tableau suivant montre les moyennes annuelles des HAP (ng/m³) caractéristiques pour un certain nombre de sites en Europe.

HAP	Site de fond	Site rural	Urbain	Trafic	Industriel
ACE	0,01	0,3 – 2,6			98
AC	0,01				
ANT	0,00	0,04 – 15		0,2 – 0,6	1,1
B(a)A	0,00 – 0,02	0,01 – 0,9	0,2 – 1,3	0,6 – 4,2	0,37 – 42
B (a)P	0,02	0,02 – 2,8	0,4 – 2	0,7 – 3,1	0,5 – 39
B(e)P	0,01 – 0,02	0,18 – 1,1	0,2 – 2,1	0,9 – 3,7	0,65 – 80
B(b)ffF	0,00 – 0,01	0,04 – 0,6			0,3 – 34
B(ghi)P	0,01	0,15 – 1,0	0,5 – 2,8	1 – 4,7	0,7 – 52
B(j)F					
B(k)F		0,04 – 0,32	0,2 – 1		0,3 – 17
CHR		0,02 – 4,4	0,3 – 2,2		0,3 – 37
COR	0,00 – 0,01	0,02 – 0,5	0,1 – 0,6	0,4 – 2,5	0,26 – 5,2
DB(a,h)A	0,00	0,02 – 1,1	0,06 – 0,3	0,1 – 0,4	0,05 – 7,5
FL	0,14	0,04 – 7,4			42
FLN	0,2 – 0,4	0,3 – 46		9,9 – 16,7	
IP	0,02 – 0,04	0,04 – 0,21	0,3 – 2,1	1,3 – 2,6	0,4 – 37
NAP	1 – 2,5	0,3 – 10			88
PHE	0,1 – 0,3	0,42 – 150			16
PY	0,08	0,1 – 6,1	0,24 – 1,2	9,2 – 15	75

Tableau 3. Concentrations moyennes des HAP en Europe sur différents sites(position paper,2001)

4. TRAVAUX EUROPEENS

Fin 1999 la commission Européenne via le « Air Quality Management Steering Group », a créé un groupe de travail pour élaborer des propositions concernant les concentrations des HAP dans l'air ambiant (valeurs limites et recommandations) en vue de l'application de la directive européenne cadre 96/62/EC.

Le groupe de travail est animé par la Grande Bretagne et y participent : l'Italie, les Pays Bas, l'Autriche, l'Allemagne, la Norvège, la Suède, la Grande Bretagne et la France ainsi qu'un représentant du JRC et un autre de la Commission Européenne (DG Env. D.3). L'INERIS y représente la France.

Le groupe de travail doit rédiger un rapport qui sera une des bases de travail pour la rédaction de la directive fille.

Ce travail suppose, dans un contexte Européen :

- L'examen de différentes sources des HAP
- Le recueil des informations existantes sur les concentrations ambiantes des HAP
- L'examen des connaissances sur la spéciation des HAP
- Les prévisions d'évolutions : émissions, concentrations ambiantes et spéciation
- La préparation d'un recueil sur les effets et les impacts des HAP
- L'examen détaillé des différentes expériences des pays membres.

Afin de collecter ces données un questionnaire avait été envoyé aux pays membres. Le questionnaire ainsi que la réponse de la France sont fournis en annexe 1. Le réseau de surveillance des HAP de Lille n'ayant pas été cité lors de la réponse au questionnaire, le groupe de travail a été informé de son existence ultérieurement.

La première réunion a eu lieu en septembre 1999 et 4 autres en 2000 (janvier, juillet, octobre et décembre 2000). Les comptes rendus de ces réunions sont présentés en annexe 2.

Les premières réunions ont permis la création de 4 sous-groupes ayant comme mission la rédaction des différents chapitres du rapport. La France, a été chargée avec l'Italie, la Suède et le JRC de rédiger le chapitre concernant les mesures (acquisition de données, choix des sites de prélèvement, méthodes de prélèvement et d'analyse, normes...). Ces travaux nous ont permis de faire le point sur les méthodes de prélèvement et d'analyse existantes en Europe (voir rapport annuel HAP décembre 1999) ainsi que sur les différentes normes ou méthodes de référence. Un récapitulatif des normes existantes au niveau international et européen, avec leurs caractéristiques générales ainsi que la liste des abréviations est présenté en annexe 3.

Lors de la réunion du mois de juillet 2000, le débat a été centré sur le choix des composés à mesurer à partir des résultats obtenus au cours des études toxicologiques. Dans cette approche purement sanitaire, seulement les HAP particuliers seraient à surveiller et une valeur limite serait définie uniquement pour le B(a)P dans une fourchette comprise entre 0.5 et 1 ng/m³ (position paper, 2001), en tant que bon traceur de la cancérogenèse du mélange HAP (voir rapport annuel HAP décembre 1999).

Au cours de la dernière réunion (14 et 15 décembre) le groupe s'est attaché à la rédaction des conclusions et des recommandations qui seront présentées au Steering group courant février 2001.

Dans l'état actuel des réflexions on peut retenir que :

- Le choix d'une valeur limite sera fait selon des critères purement sanitaires et en fonction des données toxicologiques et épidémiologiques existantes.
- Une valeur limite sera définie, uniquement pour le B(a)P, sur la base d'une valeur moyenne annuelle et à priori sur les PM 10. Elle sera vraisemblablement comprise entre 0.5 et 1 ng/m³.
- Une liste complémentaire des HAP sera à surveiller mais pas avec la même périodicité que le B(a)P et sur un nombre plus restreint de sites. Il s'agit du FL, B(a)P, B(b)F, B(k)F, B(j)F, IP et DB(a,h)A. Ces composés ont été choisis parce qu'ils sont classés dans les groupes 2a et 2b du IARC, et parce qu'ils sont présents dans l'air ambiant à des concentrations relativement importantes.
- Un prélèvement hebdomadaire à jour tournant est préconisé de façon à couvrir tous les jours de la semaine. La durée de prélèvement serait de 24 heures pour éviter toute dégradation possible de l'échantillon pendant la durée de prélèvement.
- Il sera demandé au CEN le développement d'une méthode de prélèvement et d'analyse pour le B(a)P dans la fraction PM 10, valide pour des concentrations comprises entre 0.01 et 5 ng/m³.

La prochaine réunion est prévue au mois d'avril 2001.

5. TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX REALISES

Les travaux réalisés cette année ont eu comme objectif d'une part, d'améliorer la méthode analytique utilisée à l'INERIS pour l'analyse des HAP et d'autre part, d'essayer de comprendre l'origine de la différence constatée l'année dernière entre un prélèvement à bas volume (LVS) et un à grand volume (HVS) (voir rapport HAP - LCSQA convention 13/98)

5.1 AMELIORATION DE LA CHAINE ANALYTIQUE

Des améliorations de la chaîne analytique devaient être réalisées afin de diminuer les limites de détection. Pour ce faire un nouveau détecteur fluorimétrique a été acquis par l'INERIS et mis en service courant 2000.

Des essais ont été réalisés afin de comparer l'ancienne chaîne analytique à la nouvelle et de définir les nouvelles limites de détection et de quantification.

Description du matériel :

Ancienne chaîne (mise en service en 1997)	Nouvelle chaîne (mise en service en 2000)
- pompe à gradient (3 voies) VARIAN 9012	- pompe à gradient GYNKOTEK (4 voies)
- passeur VARIAN 9300	- passeur GYNKOTEK GINA 50
- Fluorimètre VARIAN 9075 : permettant 9 changements de longueur d'onde. Le gain et la sensibilité étant fixés pour tout le programme d'analyse	- Fluorimètre RF 2000 DIONEX : permettant un nombre illimité de changements de longueur d'onde ; Le gain et la sensibilité pouvant être changés à chaque changement de longueur d'onde
- logiciel d'acquisition VARIAN STAR	- logiciel CHROMELEON qui pilote d'ensemble de la chaîne

La colonne et le four sont les mêmes pour les deux chaînes. Il s'agit d'une colonne Supercosil LC-PAH (25 cm x 4.6 mm x μ m) de chez SUPELCO et d'un four à colonne réglé à 30 °C.

Les différentes longueur d'onde ainsi que le gradient d'élution sont identiques pour les deux chaînes et sont présentés dans les tableaux suivants.

HAP	λ excitation nm	λ émission nm
Naphtalène Acénaphthène Fluorène	280	324
Phénanthrène	252	354
Anthracène	252	400
Fluoranthène	280	462
Pyrène	336	382
Benzo(a)anthracène Chrysène	270	382
Benzo(b)fluoranthène Benzo(k)fluoranthène Benzo(a)pyrène	300	404
Dibenzo(a,h)anthracène Benzo(g,h,i)perylène	300	420
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	302	460

Tableau 4. Programme longueurs d'onde pour les deux chaînes

Temps (min.)	% H ₂ O	% CH ₃ CN
0	45	55
15	45	55
55	0	100
60	0	100
62	45	55

Tableau 5. Gradient d'élution pour les deux chaînes

Une double détection par UV est utilisée, dans certains cas, avec un détecteur IBM LC 9563.

5.1.1 Etalonnage

Une gamme d'étalonnage a été préparée à partir d'une solution certifiée SUPELCO contenant 16 HAP, à une concentration d'environ 2000 µg/ml. Les concentrations exactes sont données par le fournisseur avec le certificat d'analyse.

La gamme d'étalonnage a été préparée de façon à limiter le nombre de dilutions et donc éviter un cumul d'erreurs.

La gamme d'étalons utilisée varie en fonction de la chaîne utilisée : de 8 à 400 ng/ml (8 points d'étalonnage) pour l'ancienne chaîne et de 1 à 100 ng/ml (7 points d'étalonnage) pour la nouvelle.

Une fois les étalons préparés ils ont été conservés à -18 °C pour une durée de 2 à 6 mois.

L'étalonnage de chaque composé à étudier, a été effectué en ajustant, par régression linéaire, la quantité injectée (en ng) en fonction de la surface du pic chromatographique, les coefficients de corrélation devant être supérieurs à 0,99.

5.1.2 Calcul des limites de détection et de quantification

Le calcul est effectué selon la méthode du bruit de fond :

- Limite de détection (LD) : concentration de l'analyte à doser conduisant à un signal mesuré significativement plus grand que celui qu'on obtient quand la concentration est nulle.

On estime l'étendue du bruit de fond (hbF) que l'on compare à la hauteur du pic étalon (hpe) dont la concentration est connue (Cpe) ce qui donne une LD de :

$$LD = (3 \text{ hbF} \times Cpe)/hpe$$

- Limite de quantification (LQ) : valeur de la grandeur à estimer au delà de laquelle on obtient un intervalle de confiance suffisamment faible sur le résultat expérimental.

Il est habituel de prendre : $LQ = 3.33 \times LD$

Les limites de détection et de quantification exprimées en ng/ml pour les deux chaînes analytiques sont présentées dans le tableau suivant :

HAP	Nouvelle chaîne		Ancienne chaîne	
	LD (ng/ml)	LQ (ng/ml)	LD (ng/ml)	LQ (ng/ml)
NAP	0.4	1.35	41.5	138.1
ACE	0.25	0.83	13	42
FLN	0.2	0.66	5.4	18
PHE	0.16	0.54	2.3	7.7
ANT	0.08	0.27	0.5	1.6
FL	0.38	1.27	5.3	18
PY	0.18	0.62	23	76.5
B(a)A	0.12	0.4	2.8	9.5
CHR	0.06	0.2	2.5	8.5
B(b)F	0.29	0.96	6	20
B(k)F	0.1	0.33	0.4	1.34
B(a)P	0.14	0.47	1.13	3.8
DB(a,h)A	0.05	0.17	1.5	5
B(g,h,i)P	0.06	0.2	3	11
IP	0.8	2.66	13.7	45.6

Tableau 6. Limites de détection et de quantification pour les deux chaînes (ng/ml)

On constate une diminution des limites de détection d'un facteur 4 à 100 selon les composés avec la nouvelle chaîne. Ces limites de détection pourraient, si nécessaire, être encore diminuées pour la plupart des HAP (sauf pour l'IP) soit en jouant sur le gain ou la sensibilité, soit en augmentant les changements de longueur d'onde.

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe 4.

Les limites de quantification dans l'air varient en fonction de la quantité d'air prélevée. Pour un prélèvement d'air standard, d'une durée de 24 heures, avec un HVS (15 m³/h) et avec un LVS (1 m³/h), les limites de quantification dans l'air ambiant, calculées pour chaque HAP à partir des données obtenues précédemment, sont les suivantes :

HAP	LQ Nouvelle chaîne ng/m ³		LQ Ancienne chaîne ng/m ³	
	HVS (350 m ³ d'air)	LVS (24 m ³ d'air)	HVS (350 m ³ d'air)	LVS (24 m ³ d'air)
NAP	0.004	0.056	0.395	5.754
ACE	0.002	0.035	0.120	1.750
FLN	0.002	0.028	0.051	0.750
PHE	0.002	0.023	0.022	0.321
ANT	0.001	0.011	0.005	0.067
FL	0.004	0.053	0.051	0.750
PY	0.002	0.026	0.219	3.188
B(a)A	0.001	0.017	0.027	0.396
CHR	0.001	0.008	0.024	0.354
B(b)F	0.003	0.040	0.057	0.833
B(k)F	0.001	0.014	0.004	0.056
B(a)P	0.001	0.020	0.011	0.158
DB(a,h)A	0.0005	0.007	0.014	0.208
B(g,h,i)P	0.001	0.008	0.031	0.458
IP	0.008	0.111	0.130	1.900

Tableau 7. Limites de quantification en concentration dans l'air ambiant pour les deux chaînes et en fonction de la méthode de prélèvement utilisée

On observe qu'avec l'ancienne chaîne analytique, pour un prélèvement bas volume (LVS) les limites de quantification sont inférieures aux concentrations rencontrées dans l'air ambiant (Créteil, La Rochelle) uniquement pour certains HAP comme par exemple le B(a)P (voir rapport HAP LCSQA Convention 13/97 et paragraphe 5.4 du présent rapport), ce qui peut être évité en faisant un prélèvement à grand débit (HVS). Avec la nouvelle chaîne on est capable de détecter tous les HAP aussi bien avec un HVS qu'avec un LVS.

5.1.3 Blancs

Compte tenu de la sensibilité de la nouvelle chaîne analytique nous avons effectué des blancs de filtres au soxhlet et à l'ASE avec deux solvants différents.

Des filtres en fibre de quartz (diamètre 101 mm), conditionnés, ont subi des extractions au soxhlet (300 ml de solvant) et à l'ASE (20 ml).

Environ 8 extractions de filtres ont été effectuées avec du dichlorométhane à l'ASE, 8 au soxhlet, et 8 à l'ASE avec un mélange hexane/acetone. Nous avons voulu tester ce mélange parce qu'il est de plus en plus utilisé pour l'analyse des HAP dans les sédiments et dans les terres.

Les HAP ont été analysés à partir du PHE, composés qui seront mesurés dans la phase 1 de surveillance des HAP (voir chapitre 6).

Dans le tableau suivant sont présentées les moyennes des résultats obtenus.

HAP	Soxhlet dichlorométhane ng dans l'échantillon	ASE dichlorométhane ng dans l'échantillon	ASE hexane/acetone (50/50) ng dans l'échantillon
PHE	19.04	13.03	3.32
ANT	< 0.08	< 0.08	< 0.08
FL	7.27	3.42	0.77
PY	1.99	1.09	0.75
B(a)A	< 0.12	< 0.12	< 0.18
CHR	0.8	0.78	0.81
B(b)F	0.43	0.43	0.43
B(k)F	< 0.1	< 0.1	< 0.1
B(a)P	< 0.14	< 0.14	< 0.14
DB(a,h)A	< 0.05	< 0.05	< 0.05
B(g,h,i)P	< 0.06	< 0.06	< 0.06
IP	< 0.8	< 0.08	< 0.08

Tableau 8. Blanc des filtres avec la nouvelle chaîne analytique

On remarque la présence systématique de PHE et CHR quel que soit le solvant et la méthode d'extraction utilisée. On note aussi la présence de FL et PY dans le dichlorométhane, mais dans tous les cas les quantités trouvées restent très faibles et négligeables pour les analyses des HAP dans l'air ambiant.

5.1.4 Conclusion concernant l'amélioration de la chaîne analytique

La nouvelle chaîne permet d'atteindre des seuils de détection beaucoup plus faibles qu'auparavant. Ceci implique néanmoins de prendre des précautions supplémentaires pour ce qui concerne :

- la préparation des étalons : des limites aussi faibles obligent à préparer des solutions étalons à basses concentrations, ce qui peut entraîner une source d'erreur supplémentaire lors de la réalisation des dilutions successives. Il conviendrait de partir de solutions mères moins concentrées afin d'éviter ce problème.
- le choix des solvants : les solvants de conditionnement et d'extraction des supports de prélèvement doivent être très purs, de façon à éviter toute contamination.
- Les blancs des filtres : les contrôles ont permis de montrer qu'ils sont tout à fait satisfaisants pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant. De même, les mousses seront contrôlées en début d'année 2001.

Au vu des résultats obtenus avec l'ASE, on pourrait à l'avenir envisager de ne plus passer par une phase de concentration (évaporation à l'azote), source de pertes potentielles, surtout pour les HAP les plus légers.

5.2 ESSAIS AVEC LES PARTICULES NIST

En vue de la campagne d'intercomparaison entre les laboratoires participant à la phase 1 de surveillance des HAP (voir chapitre 6), plusieurs essais ont été effectués à l'INERIS avec les particules de référence.

Nous avons utilisé des particules de référence NIST : Urban dust Standard Reference Material 1649a.

Le certificat d'analyse est fourni avec les échantillons.

5.2.1 Mode opératoire

Les particules ont été extraites par ASE avec les deux solvants utilisés pour faire les blancs des filtres : dichlorométhane et le mélange hexane/acétone.

Environ 30 mg de particules ont été extraites dans chaque essai. Une dizaine d'extractions ont été effectuées avec chaque solvant. La méthode analytique habituelle (voir annexe 5) a été appliquée.

Les essais réalisés avec le dichlorométhane ont été analysés avec la nouvelle chaîne et ceux avec le mélange hexane/acétone avec l'ancienne.

5.2.2 Résultats

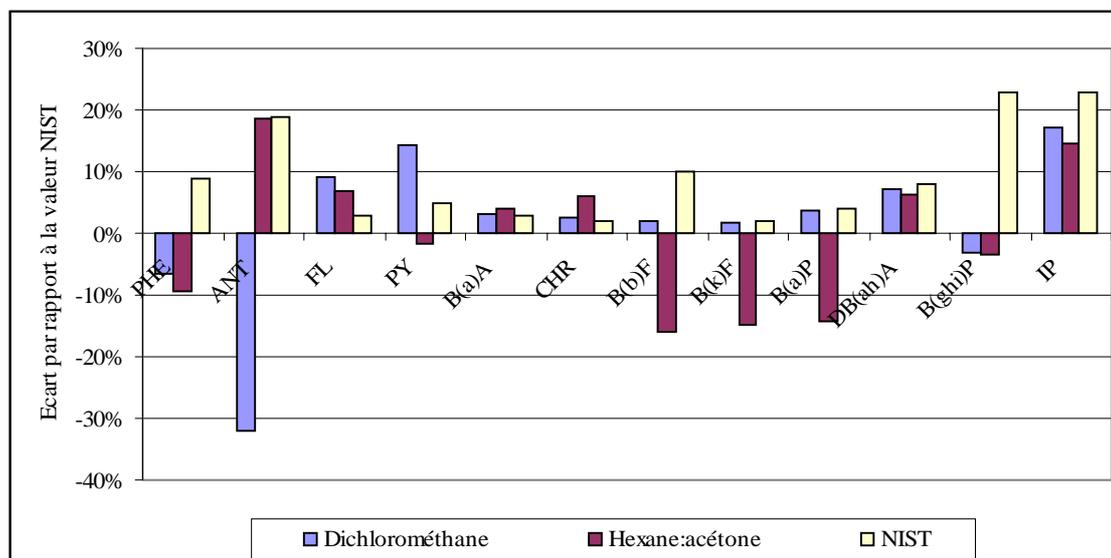
Dans le tableau suivant sont présentés les résultats obtenus (moyenne, écart type, coefficient de variation et intervalle de confiance à 95 %) ainsi que la valeur certifiée NIST.

On observe des valeurs d'écart type et de coefficients de variation assez bonnes pour les deux solvants, mais plus faibles dans le cas du dichlorométhane.

HAP	ASE dichlorométhane				ASE hexane/acétone				NIST
	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	coeff. Variation (%)	Intervalle confiance	Moyenne $\mu\text{g/g}$	Ecart type	coeff. Variation (%)	Intervalle confiance	Valeur théorique $\mu\text{g/g}$
PHE	3.87	0.46	12	0.26	3.76	0.56	15	0.32	4.14 \pm 0.37
ANT	0.29	0.03	12	0.02	0.51	0.08	16	0.05	0.43 \pm 0.08
FL	7.05	0.83	12	0.47	6.90	1.01	15	0.57	6.45 \pm 0.18
PY	6.05	0.61	10	0.35	5.20	0.87	17	0.49	5.29 \pm 0.25
B(a)A	2.28	0.20	9	0.11	2.30	0.40	17	0.23	2.21 \pm 0.07
CHR	3.13	0.16	5	0.09	3.24	0.39	12	0.22	3.05 \pm 0.06
B(b)F	6.57	0.51	8	0.29	5.43	0.54	10	0.31	6.45 \pm 0.64
B(k)F	1.94	0.18	9	0.10	1.63	0.19	12	0.11	1.91 \pm 0.03
B(a)P	2.60	0.29	11	0.17	2.15	0.26	12	0.15	2.51 \pm 0.09
DB(a,h)A	0.31	0.07	22	0.04	0.30	0.07	22	0.04	0.29 \pm 0.02
B(g,h,i)P	3.88	0.28	7	0.16	3.87	0.39	10	0.22	4.01 \pm 0.91
IP	3.72	0.34	9	0.19	3.64	0.75	21	0.43	3.18 \pm 0.72

Tableau 9. Analyses de poussières de référence NIST avec deux solvants différents

Afin de visualiser les écarts par rapport à la valeur théorique NIST, le graphique suivant montre les écarts trouvés pour chacun des deux solvant comparés à l'écart donné par le NIST (\pm intervalle de confiance).



Graphique 1. Extraction à l'ASE, écart par rapport à la valeur théorique NIST (\pm)

On observe, qu'à une exception (ANT), les résultats d'extraction avec le dichlorométhane sont plus satisfaisants (en dessous de 15 % et plus proches des écarts donnés par le NIST) que ceux obtenus avec le mélange hexane/acétone.

5.2.3 Conclusion concernant les analyses de particules NIST

Plusieurs essais ont été réalisés avec l'ASE et les particules NIST. Quel que soit le solvant utilisé les résultats sont reproductibles et proches des valeurs théoriques (écarts autour de 10 % en moyenne) pour l'ensemble des HAP à mesurer.

Pour les prochaines extractions nous avons retenu le dichlorométhane parce que les résultats sont meilleurs qu'avec le mélange hexane/acétone et parce que sa manipulation à l'ASE est plus aisée.

5.3 TRAVAUX DE COLLABORATION AVEC LE LHVP

Lors des travaux réalisés avec le LHVP l'année dernière (voir rapport HAP LCSQA convention 13/98), on avait observé que les prélèvements à bas débit (LVS) du LHVP semblaient sous-estimer les niveaux de concentrations en HAP dans l'air ambiant, sans pouvoir confirmer que cet écart provenait du prélèvement et non des phases d'extraction et d'évaporation, différentes pour les deux laboratoires, mais qui n'avait pas été comparées lors des premiers essais concernant la chaîne analytique.

Pour rappel :

LHVP	INERIS
- prélèvement : LVS (1.5 m ³ /h)	- prélèvement : HVS (15 m ³ /h)
- extraction : ultrasons avec dichlorométhane	- extraction : ASE et soxhlet avec dichlorométhane
- concentration : évaporateur rotatif	- concentration : azote
- analyse : HPLC-FLUO	- analyse : HPLC-FLUO

Deux types d'essais complémentaires ont été réalisés en 2000 :

- Analyse par les deux laboratoires des particules de référence NIST ainsi que d'une solution étalon préparée par le LHVP et envoyée à l'INERIS.
- Analyse par les deux laboratoires de 5 morceaux différents d'un même filtre. Un prélèvement de 24 heures avait été réalisé avec un HVS sur le site du LHVP (Paris XIIIème).

Le LHVP n'a pas analysé le PHE, l'ANT et le CHR et l'INERIS n'a pas analysé le B(e)P.

5.3.1 Particules NIST et solution étalon

Environ 2 ml d'une solution fille contenant 10 HAP préparée par le LHVP et 200 mg de particules NIST (Urban dust Standard Reference Material 1649a) ont été envoyés à l'INERIS.

La solution fille a été utilisée pour comparer les étalons INERIS à ceux du LHVP et les particules NIST pour tester toute la chaîne analytique : extraction, évaporation, analyse.

La méthode analytique complète INERIS est décrite en annexe 5. Pour ces essais l'ancienne chaîne analytique avait été utilisée.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

HAP	Concentration théorique (ng/ml)	Concentration mesurée (moyenne de deux valeurs) (ng/ml)	Coefficient de variation (%)	Ecart par rapport à la valeur théorique (%)
FL	492.5	508.7	0.9	3.3
PY	487.6	487.8	2.9	0
B(a)A	198.4	204.25	0.3	2.9
B(b)F	98.9	100.65	1.3	1.8
B(k)F	99	102.9	0	3.9
B(a)P	197.4	204.6	0.3	3.6
DB(a,h)A	99	104.45	0.2	5.5
B(g,h,i)P	198.0	205.15	0.2	3.6
IP	198.2	198.45	1.1	0.1

Tableau 10. Résultats des essais sur l'étalon HAP du LHVP

On peut observer d'une part une très bonne reproductibilité des essais malgré la faible quantité d'injections (deux) et un très faible écart aussi par rapport à la valeur théorique, écart dû à l'incertitude liée à la méthode analytique elle-même.

En ce qui concerne les particules NIST, deux fois environ 30 mg de particules NIST ont été extraites par l'INERIS, et une dizaine de mg par le LHVP. Seuls sont donnés les résultats des HAP pour lesquels les valeurs sont certifiées par le NIST dans son certificat.

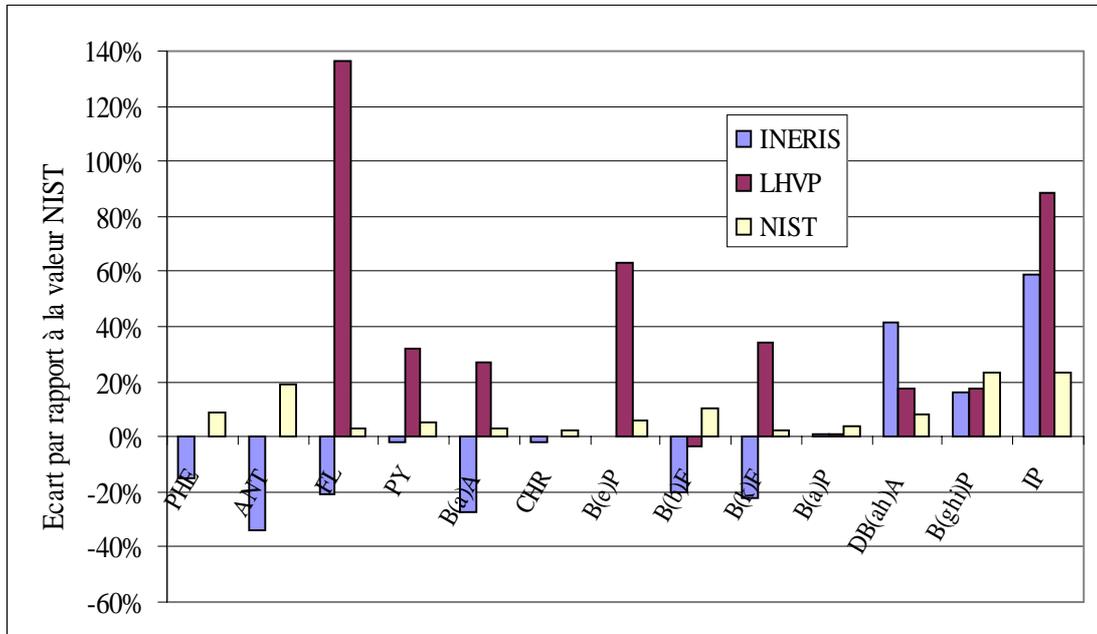
Le tableau 11 montre les résultats obtenus par les deux laboratoires : moyenne de deux essais réalisés et coefficients de variation.

On observe des coefficients de variation plus faibles pour l'INERIS pour tous les HAP à l'exception du FL, PY et DB(a,h)A. Pour ce dernier un pic parasite empêche, dans certains cas, une bonne quantification du composé.

HAP	Valeur certifiée NIST(ng/g)	Moyenne INERIS (ng/g)	Moyenne LHVP (ng/g)	Coeff. Variation INERIS (%)	Coeff. Variation LHVP (%)
PHE	4140	3525		11	
ANT	432	284.5		7	
FL	6450	5122.5	15265	5	4
PY	5250	5130	6930	9	6
B(a)A	2210	1598.5	2805	7	11
CHR	3049	2989		5	
B(e)P	3090		5040		7
B(b)F	6450	5143.5	6215	3	4
B(k)F	1910	1488	2570	2	6
B(a)P	2510	2527.5	2540	4	9
DB(a,h)A	290	410.5	340	17	0
B(g,h,i)P	4010	4647.5	4705	2	10
IP	3180	5043.5	5990	2	21

Tableau 11. Résultats des particules NIST pour les deux laboratoires

Dans le graphique suivant on compare le coefficient de variation donné par le NIST (\pm) avec l'écart des deux laboratoires par rapport à la valeur certifiée NIST.



Graphique 2. Ecart des deux laboratoires par rapport à la valeur NIST (\pm)

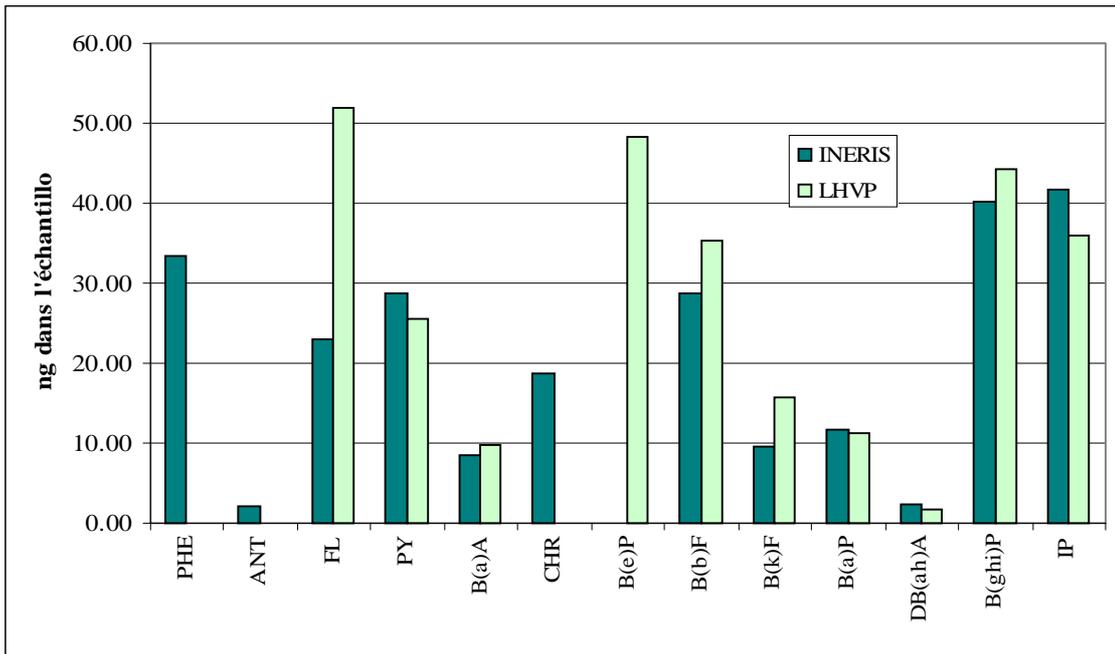
On observe que l'INERIS présente des écarts presque toujours négatifs tandis que ceux du LHVP sont positifs.

Les écarts observés sont un peu plus élevés que ceux observés lors des essais réalisés par l'INERIS avec ses propres particules NIST (voir graphique 1). Ceci peut être dû, aux pertes pendant le transport des échantillons entre les deux laboratoires.

5.3.2 Filtres

Chaque laboratoire devait analyser 5 morceaux différents d'un même filtre, correspondant à un prélèvement d'environ 200 m³ d'air avec un HVS sur le site du LHVP vers le mois de juin.

Dans le graphique suivant on peut observer les résultats pour chaque laboratoire (moyenne de 5 essais).



Graphique 3. Résultats des filtres entre le LHVP et l'INERIS

Les résultats sont très proches pour les deux laboratoires à l'exception du FL, mais le LHVP est en train d'essayer de trouver la source du problème qui serait purement analytique.

Les coefficients de variation (voir tableau 12) sont, pour les deux laboratoires, un peu supérieurs à ceux trouvés dans les analyses des particules NIST (voir tableau 11) mais restent autour de 15 % à l'exception des composés les plus lourds.

Pour les composés les plus légers, comme le PHE, les conditions de transport du filtre au laboratoire peuvent jouer un rôle non négligeable, qui peut expliquer un coefficient de variation de l'ordre de 30 %.

HAP	Moyenne INERIS (ng dans l'échantillon)	Moyenne LHVP (ng dans l'échantillon)	Coeff. Variation INERIS (%)	Coeff. Variation LHVP (%)
PHE	33.42		32	
ANT	2.04		9	
FL	22.98	51.9	5	7
PY	28.80	25.62	19	7
B(a)A	8.57	9.8	15	8
CHR	18.72		11	
B(e)P		48.2		20
B(b)F	28.78	35.36	10	5
B(k)F	9.68	15.72	6	7
B(a)P	11.76	11.18	7	10
DB(a,h)A	2.43	1.66	21	14
B(g,h,i)P	40.28	44.3	7	11
IP	41.66	36.06	13	5

Tableau 12. Résultats des filtres pour les deux laboratoires

5.3.3 Conclusion concernant les essais d'intercomparaison avec le LHVP

Lorsqu'on effectue une campagne d'intercomparaison entre laboratoires on observe que les coefficients de variation sont faibles quand il s'agit de solutions étalons, qu'ils augmentent quand il s'agit des particules de référence et qu'ils sont maximaux pour les échantillons réels.

Ceci est normal puisque à chaque étape on rajoute des incertitudes dues à la méthode analytique, la méthode d'extraction, d'évaporation, au transport des échantillons, à leur stockage, etc...

Néanmoins nous avons observé des coefficients de variation assez voisins pour les deux laboratoires avec un maximum autour de 15 % pour les essais réalisés sur les filtres. Ces résultats sont très encourageants et plus faibles que ceux trouvés l'année dernière lors des essais réalisés entre les deux laboratoires. Il faudra donc s'attendre à des écarts de cet ordre de grandeur lors de la campagne d'intercomparaison entre les laboratoires participants à la phase 1 du programme de surveillance des HAP.

5.4 TRAVAUX DE COLLABORATION AVEC ATMO POITOU CHARENTES

En vue du lancement de la phase 1 de surveillance des HAP l'an prochain, le réseau ATMO Poitou-Charentes à La Rochelle a effectué des prélèvements des HAP sur plusieurs sites urbains et industriels pendant cette année (Vallet F., 2000). Ces essais préliminaires ont été complétés au mois d'octobre par une campagne de prélèvement, réalisée par l'INERIS en collaboration avec le réseau, sur un des sites utilisés par le réseau pendant sa pré-campagne.

5.4.1 Objectif de la campagne

Le principal objectif de cette campagne de mesures était de comparer plusieurs appareils de prélèvement, à faible et fort débit. Nous avons voulu ainsi compléter les expériences réalisées l'année dernière avec le LHVP et essayer de comprendre la différence observée entre les appareils à fort et faible débit.

Pour cela l'appareil de prélèvement grand volume INERIS a été utilisé comme référence. Cet appareil est d'une part inspiré des appareils proposés dans les normes EPA TO-13A et ISO 12884, et d'autre part, il a déjà été utilisé avec succès par l'INERIS pendant les précédentes campagnes.

5.4.2 Appareils utilisés

Deux appareils à grand débit (HVS et DIGITEL) et deux à bas débit (ACCU et PARTISOL) ont été utilisés.

Appareil INERIS (HVS) : cet appareil a été fabriqué à l'INERIS en s'inspirant du modèle PS1 PUF de chez ANDERSEN. Il permet de prélever simultanément les particules en suspension dans l'air avec un filtre et les composés en phase gazeuse sur un adsorbant placé en aval du filtre. Il prélève avec un débit de 16 m³/h environ. Des filtres en fibre de quartz (101 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) ont été utilisés.

DIGITEL : appareil grand débit de chez MEGATEC. Il permet également de prélever les deux phases simultanément. Nous avons utilisé un modèle transformé par le constructeur de façon à pouvoir utiliser la même taille de mousses que l'appareil ANDERSEN. La version commercialisée présente un support « adsorbant » de taille plus importante qui peut donner lieu à des problèmes de manipulation et de consommation de solvant lors de l'analyse. Le débit de prélèvement peut varier entre 15 et 60 m³/h. Des filtres en fibre de quartz (150 mm) et des mousses en polyuréthane (diamètre 64 mm, hauteurs 52 et 25 mm) ont été utilisés. L'appareil a fonctionné avec un débit de 17 m³/h.

ACCU : séquenceur de cartouches ACCU commercialisé par ECOMESURE. Cet appareil à bas débit (1 m³/h) permet aussi le prélèvement des deux phases sur un filtre en fibre de quartz (47 mm) et une mousse en polyuréthane (diamètre 20 mm, hauteur 80 mm). L'appareil était équipé d'une tête PM 10.

PARTISOL : Appareil également commercialisé par ECOMESURE qui ne prélève que la phase particulaire sur des filtres en fibre de quartz (47 mm). Le débit de prélèvement est de 1 m³/h. Une tête PM 10 peut être utilisée. L'appareil était équipé d'une tête PM 10.

5.4.3 Site de prélèvement

Un site « trafic » (boulevard Joffre) a été choisi de façon à prélever suffisamment de matière pour bien réussir l'étude comparative, et pour se faire une idée des concentrations maximales des HAP à La Rochelle.

Ce site présente en plus certains avantages pratiques : les habitations sont éloignées, le bruit des préleveurs ne constituant pas de gêne, et peu de piétons empruntent le trottoir où étaient posés les appareils ce qui limite les risques de vandalisme et d'obstruction du passage.

5.4.4 Mode opératoire

La durée de la campagne a été de quatre jours (du 02/10/00 au 06/10/00). Les deux appareils grand volume ont prélevé pendant 24 heures, avec un changement de filtre et de mousse par jour et les bas volume pendant 96 heures.

En fin de prélèvement les filtres et les mousses ont été enveloppés dans du papier d'aluminium et stockés au réfrigérateur.

La totalité des analyses a été réalisée à l'INERIS (la méthode analytique est détaillée en annexe 5) : les filtres ont été extraits par ASE et les mousses au soxhlet avec du dichlorométhane. Après évaporation du solvant les extraits ont été analysés par HPLC avec un détecteur par fluorescence (la nouvelle chaîne analytique a été utilisée).

L'acénaphthylène (ACE) n'a pas été détecté parce que nous n'avons pas utilisé la détection UV pour cette campagne.

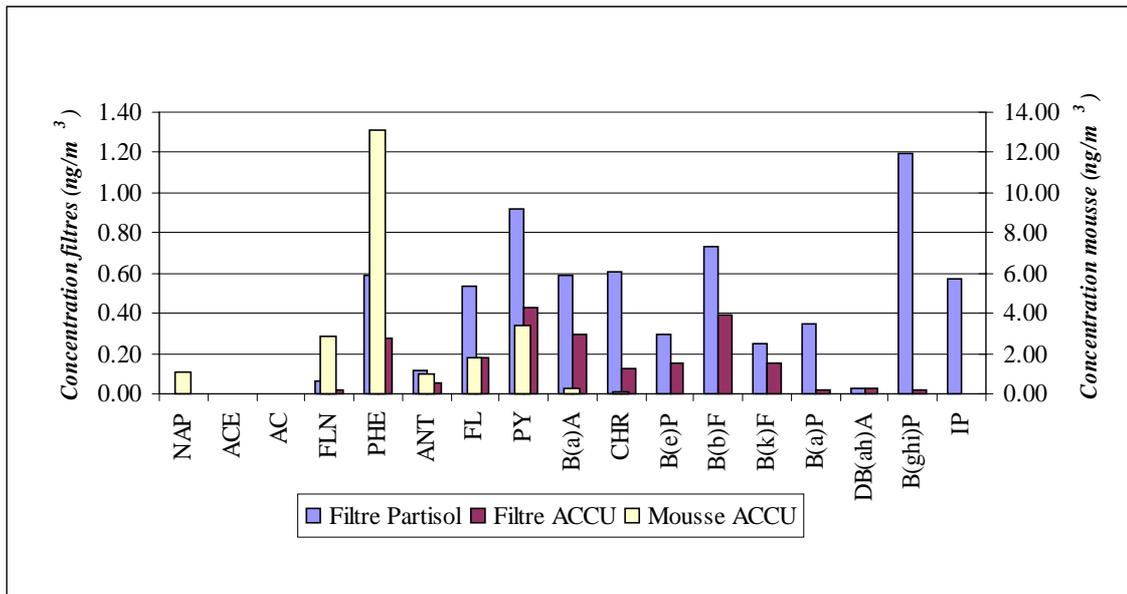
Les résultats sont donnés en ng/m^3 à 20 °C et 1013 Pa, ils ont été corrigés de la valeur des blancs.

5.4.5 Résultats

D'une façon générale, les profils des HAP mesurés sur le boulevard Joffre à La Rochelle sont typiques d'un prélèvement urbain avec influence automobile : les HAP gazeux sont en concentrations plus élevées que les composés particulaires (5 à 10 fois supérieures) et on retrouve les HAP caractéristiques des échappements diesel (PHE, FL et PY) et essence (B(ghi)P et IP).

Comparaison ACCU/PARTISOL

En ce qui concerne la phase particulaire, les résultats de l'ACCU sont toujours largement en dessous des résultats du PARTISOL, bien que les deux appareils prélèvent au même débit et qu'ils soient équipés de la même tête de prélèvement. Pour certains composés comme par exemple le B(ghi)P l'écart est important, mais ceci peut être dû à la méthode analytique.



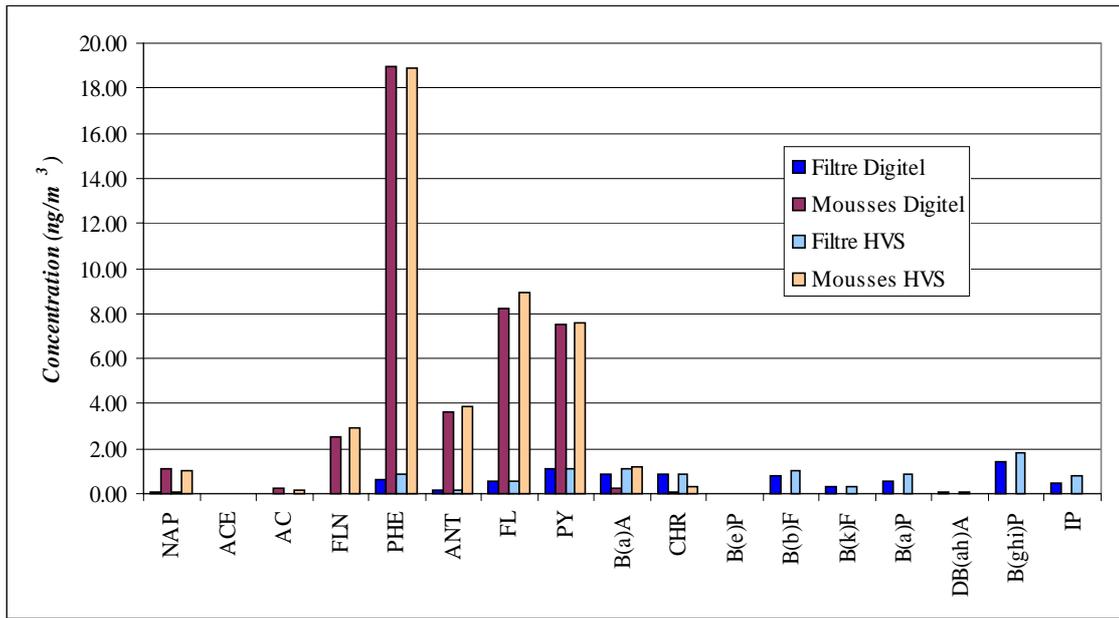
Graphique 4. Comparaison ACCU/PARTISOL (gaz et particules)

Le faible nombre de mesures empêche néanmoins de tirer des conclusions, et ne nous permet pas de déterminer l'origine d'une telle différence.

En ce qui concerne la phase gazeuse on note la présence du PHE en concentration supérieure à celle des composés particulaires.

Comparaison HVS/DIGITEL

Dans le graphique suivant est présentée la moyenne des quatre jours pour les phases gazeuse et particulaire pour les deux appareils.



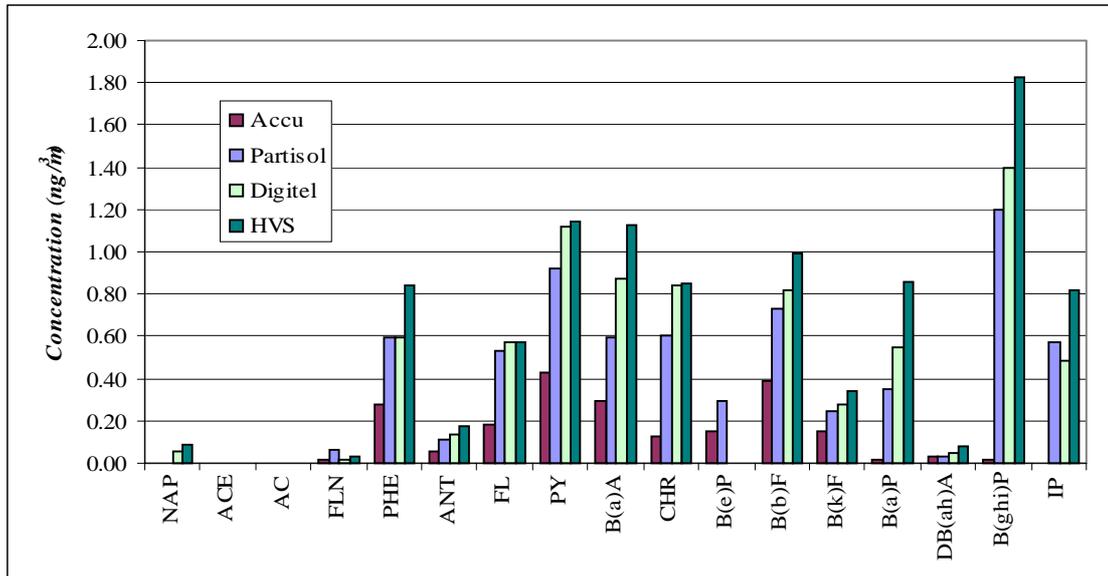
Graphique 5. Comparaison HVS/DIGITEL (gaz et particules)

On observe une très bonne corrélation entre les deux appareils pour des débits comparables, mais des têtes de prélèvement légèrement différentes. Il est intéressant de remarquer que la modification effectuée sur le DIGITEL n'a pas d'influence sur les résultats.

Une très bonne corrélation avait déjà été constatée entre deux appareils de prélèvement INERIS lors d'essais précédents.

Comparaison Bas Volume/Grand Volume

Dans le graphique suivant sont présentés les résultats obtenus pour les filtres des quatre appareils (pour le HVS et le DIGITEL est donnée la moyenne des quatre jours)



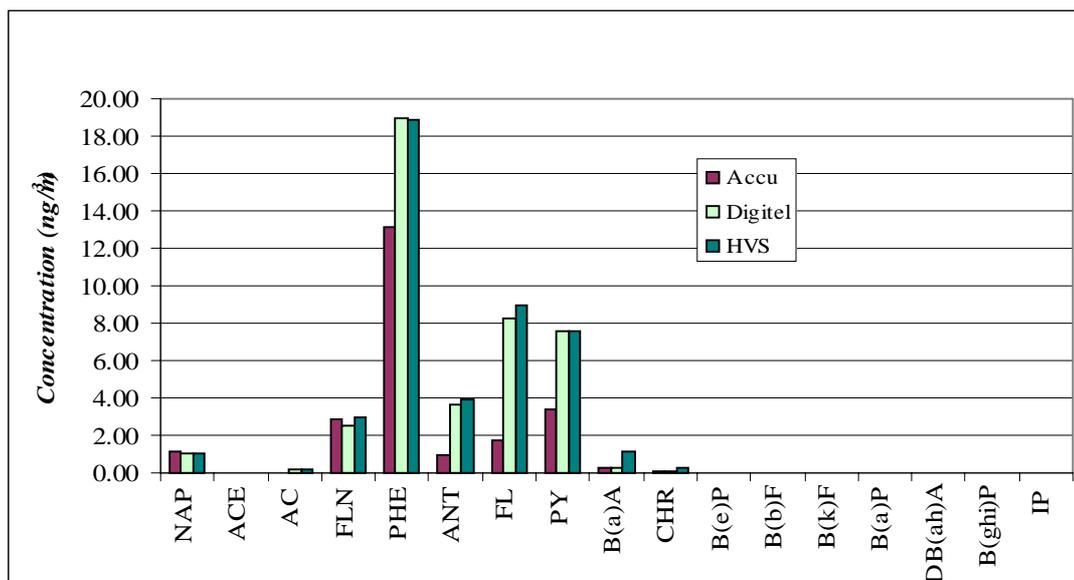
Graphique 6. Comparaison bas volume/grand volume (particules)

On observe que les appareils bas volume ont tendance à sous estimer les concentrations en HAP, ceci est plus visible pour l'ACCU que pour le PARTISOL, comme on l'a vu précédemment.

Ceci pourrait, en partie, être expliqué par l'utilisation de têtes de prélèvement différentes entre les deux types d'appareils (TSP pour les grands volumes et PM 10 pour les bas volume) mais pas dans de telles proportions, d'autant plus que 80 à 100 % des HAP particuliers se trouvent adsorbés sur des particules de taille inférieures à 10 µm.

Il existe aussi une petite différence entre les deux appareils grand volume liée en partie aux températures atteintes à l'intérieur du DIGITEL pendant le prélèvement, qui pourraient avoir entraîné la volatilisation des HAP les plus volatils. En effet, lorsqu'on fait l'addition des deux phases la différence devient presque nulle pour les HAP les plus légers et se maintient pour les autres (voir annexe 6). Cette différence reste néanmoins du même ordre de grandeur que celle trouvée entre deux HVS INERIS placés en parallèle au cours de campagnes précédentes.

Pour ce qui concerne la phase gazeuse, on observe sur le graphique 7 que les résultats entre les deux grand volume sont très proches tandis que l'ACCU sous estime les concentrations entre 30 et 70 %.



Graphique 7. Comparaison bas volume/grand volume (gaz)

Si on fait l'addition entre les deux phases gazeuse et particulaire on observe (voir annexe 6) que les résultats des deux appareils grand volume sont très proches surtout pour les HAP les plus volatils (entre NAP et PY). On observe que l'ACCU donne des résultats plus proches que le PARTISOL pour ces mêmes composés mais ceci est simplement dû à la mousse en polyuréthane qui n'est pas présente dans le PARTISOL.

Pour les composés les plus lourds les résultats du PARTISOL sont très proches de ceux du DIGITEL et sous-estime les concentrations d'environ 20 %.

Comparaison LHVP/ATMO Poitou-Charentes

Si on compare les résultats obtenus l'année dernière avec le LHVP avec le préleveur bas volume à ceux obtenus à La Rochelle avec le PARTISOL (voir tableau 13) on observe qu'il existe pour les deux cas un écart important par rapport aux données du préleveur grand volume INERIS (HVS).

Seulement les HAP à partir du FL ont été comparés. Cette différence est très variable d'un composé à l'autre pour les deux essais, le PARTISOL semble donner des écarts plus faibles pour certains composés mais une fois de plus le faible nombre d'essais réalisés ne permet pas de confirmer les hypothèses.

HAP	La Rochelle HVS/PARTISOL (%)	LHVP (Paris) HVS/bas volume LHVP (%)
FL	7	46
PY	19	45
B(a)A	47	72
CHR	29	
B(b)F	26	42
B(k)F	28	23
B(a)P	60	55
DB(a,h)A	64	0
B(g,h,i)P	34	45
IP	30	-17

Tableau 13. Ecart entre le PARTISOL et le bas volume LHVP par rapport au HVS INERIS

Comparaison La Rochelle/Paris

Nous avons voulu faire une première comparaison, qui reste pour l'instant grossière, des niveaux de concentrations et des HAP et de leurs profils à Paris et à La Rochelle. Une étude plus exhaustive sera effectuée en début d'année prochaine en vue d'une publication.

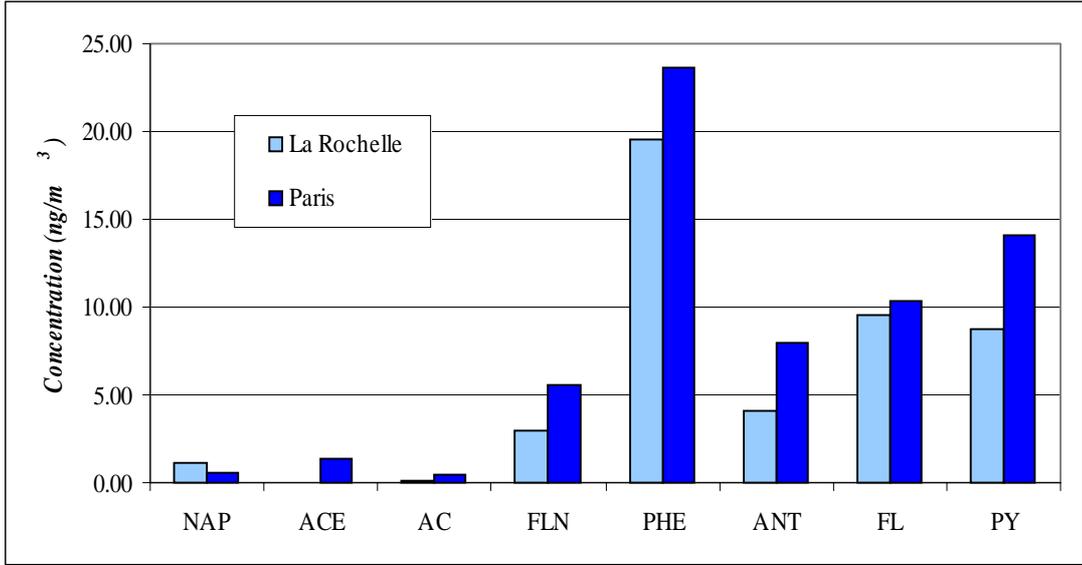
Dans les graphiques suivant sont présentés les résultats obtenus à Paris sur le site de la Porte d'Auteuil en mai 1998 et ceux obtenus sur le boulevard Joffre à La Rochelle en octobre 2000 (voir graphiques 8 et 9).

Pour La Rochelle nous avons seulement utilisé les résultats obtenus avec le HVS de façon à pouvoir les comparer avec ceux de Paris.

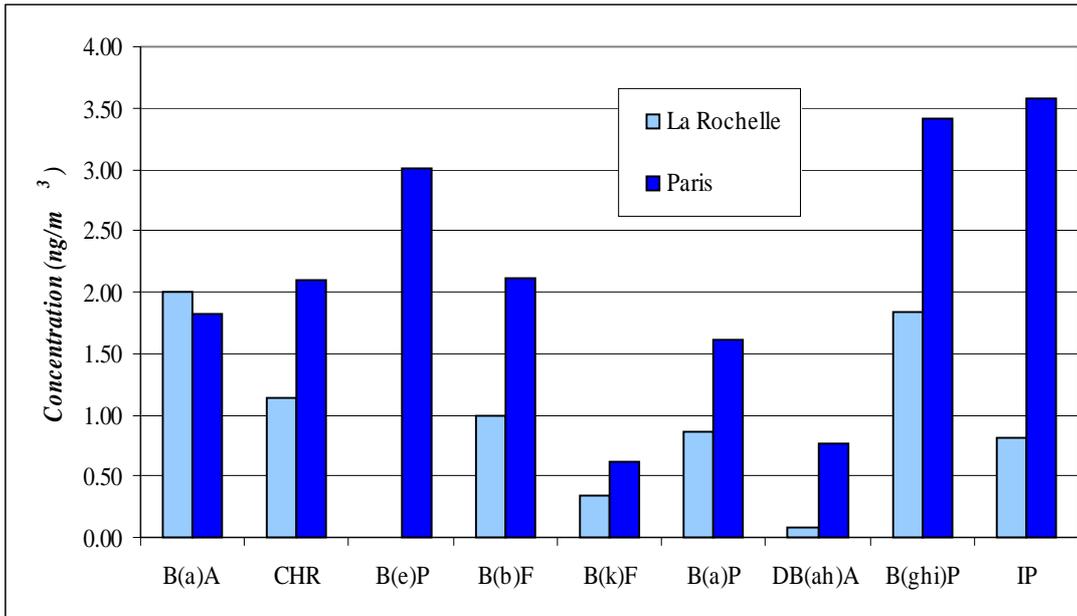
On observe que les concentrations des HAP à Paris sont toujours plus élevées qu'à La Rochelle à une exception près (B(a)A), ce qui est logique, compte tenu des différences de trafic automobile sur les deux sites de prélèvement (environ 3000 véhicules /heure à Paris contre 700 pour La Rochelle).

La présence plus importante du B(a)A à La Rochelle pourrait être liée à des émissions de chauffage domestique plus importantes en octobre qu'en mai, mais cela reste à confirmer.

La différence semble être moins importante pour la phase gazeuse que pour la phase particulaire où elle peut être de l'ordre de 50 %, mais il faudra étudier plus en détail les résultats en fonction des conditions météorologiques sur les deux sites (température, pluviosité, ensoleillement...) ainsi que de la distance des prélèvements par rapport à la voie de circulation, pour pouvoir affiner les conclusions.

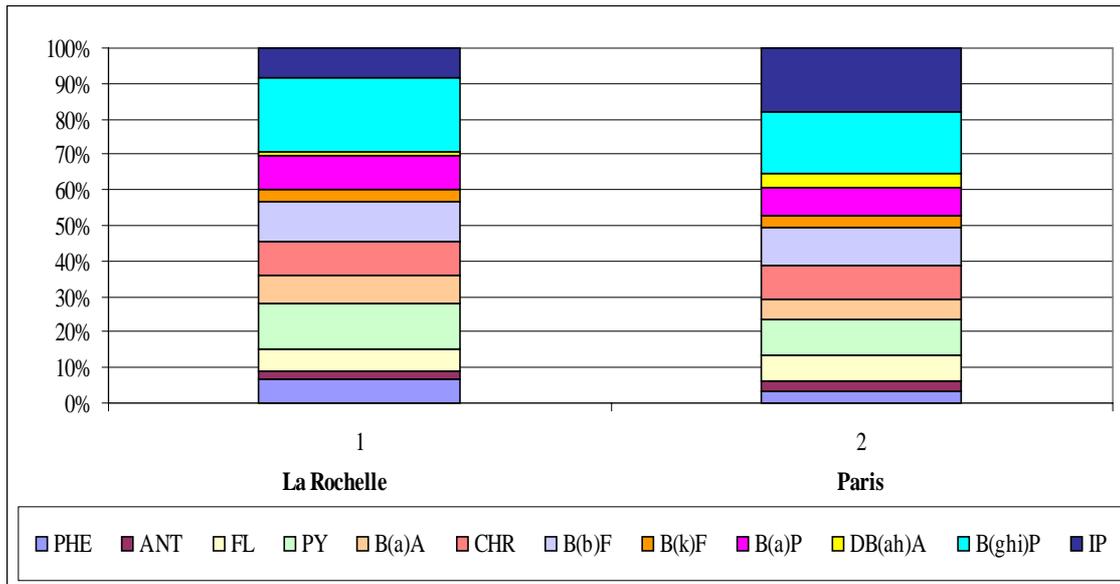


Graphique 8. Comparaison entre La Rochelle et Paris (HAP légers)



Graphique 9. Comparaison entre La Rochelle et Paris (HAP lourds)

Si on compare les profils des HAP pour les deux villes (graphique 10), on observe une assez bonne corrélation, excepté au niveau du PHE (différence de température pendant les deux périodes de l'année). Il est vrai que c'est pour les composés les plus lourds que la différence est la plus marquée (B(ghi)P et IP, composés marqueurs des véhicules à essence). Une étude plus approfondie des véhicules circulant dans les deux villes sur le site de prélèvement pourrait, peut être, expliquer cette différence.



Graphique 10. Profil des HAP à La rochelle (10/00) et à Paris (05/98)

5.4.6 Conclusion des essais réalisés à la Rochelle

Lors de la campagne de mesure réalisée à La Rochelle en collaboration avec le réseau ATMO Poitou Charentes, nous avons comparé plusieurs appareils de prélèvement entre eux. Nous avons constaté une bonne répétabilité de la mesure entre les deux appareils à grand débit, ce qui n'est pas le cas pour les deux appareils à bas débit.

En comparant les quatre appareils entre eux nous avons observé une bonne corrélation entre les résultats des appareils grand volume et le PARTISOL pour la phase particulaire, puisque ce dernier ne prélève pas la phase gazeuse. Les appareils bas volume ont néanmoins tendance à sous estimer les concentrations des HAP.

En ce qui concerne le profil des HAP mesurés à La Rochelle, on observe clairement l'influence du trafic, et si on compare les résultats obtenus avec ceux obtenus à Paris en 98, les concentrations à La Rochelle sont inférieures, avec des profils assez semblables.

5.5 CONCLUSION DES TRAVAUX EXPERIMENTAUX

Grâce aux travaux réalisés cette année nous avons pu améliorer la chaîne analytique pour l'analyse des HAP et réduire les limites de détection d'un facteur 4 à 100. Ceci oblige cependant à prendre des précautions supplémentaires lors du conditionnement des supports de prélèvement et de la réalisation des blancs.

En ce qui concerne les travaux avec le LHVP, nous avons pu constater de bons coefficients de variation pour les deux laboratoires. Ceux-ci augmentent en fonction du nombre d'étapes analytiques, ainsi que des conditions de transport et de conservation de l'échantillon. Nous observons des coefficients de variation plus faibles pour la comparaison des solutions étalons que pour l'analyse des filtres.

Les chaînes analytiques ne semblent pas être à l'origine des différences constatées l'année dernière entre les préleveurs à grand et faible débit.

En ce qui concerne la campagne de prélèvement à La Rochelle, elle nous a permis de mettre en évidence la bonne corrélation entre les préleveurs grand volume et elle nous a permis de soulever encore le problème de reproductibilité entre deux prélèvements effectués à débits très différents. Les résultats restent néanmoins très encourageants et des essais supplémentaires seraient à faire

Il serait par exemple intéressant de tester le PARTISOL avec un nouveau système utilisant des mousses pour le prélèvement de la phase gazeuse, de faire des essais avec la tête PM 10 du DIGITEL et de refaire des essais avec l'ACCU.

Les concentrations et les profils des HAP à La Rochelle montrent bien l'origine automobile des HAP sur le site de prélèvement.

Cette première expérience du réseau ATMO Poitou-Charentes dans le prélèvement des HAP, a été très intéressante et pourra sans doute être mise à profit par les autres réseaux participants à la phase 1, lors des prochaines réunions.

6. PHASE 1 DU PROGRAMME DE SURVEILLANCE DES HAP

L'ADEME est chargée par le MATE de la mise en place d'un programme de surveillance des HAP sur le territoire français, avec l'appui technique de l'INERIS

La phase 1 de ce programme de surveillance a pour objectif :

- de connaître les niveaux de concentrations en sites urbains et/ou industriels,
- de réaliser des études afin d'effectuer des choix métrologiques et d'évaluer les incertitudes, en vue de définir des recommandations à l'attention des AASQA,
- d'élaborer une stratégie de surveillance nationale pour la mesure des HAP

A l'heure actuelle, neuf réseaux participent à cette phase : ATMO Poitou-Charentes, AIR Languedoc Roussillon, AIRMARAIX, ASCOPARG, COPARLY, AIRCOM, AIR NORMAND, AIRPARIF et AREMALM. Chaque association travaillera avec un laboratoire situé à proximité des points de prélèvement. Un site de prélèvement par ville moyenne et deux par grande agglomération sont prévus.

En fonction des expériences acquises par l'INERIS, des travaux Européens (position paper, 2001) et d'après les résultats obtenus lors des collaborations effectuées avec d'autres organismes, tels que le LHVP, l'ATMO Poitou-Charentes, nous proposons l'analyse de 12 HAP selon un protocole de préparation, prélèvement et analyse décrit ci-dessous.

6.1 HAP A MESURER

Les HAP à mesurer ont été choisis non seulement en fonction de leur toxicité reconnue (HAP appartenant à la liste proposée par l'IARC (Centre International de Recherche sur le Cancer) ou l'EPA Américaine, mais aussi partir de leur capacité à être des traceurs de sources.

La liste des HAP à mesurer est la suivante (leurs caractéristiques physico-chimiques se trouvent en annexe 7) :

HAP	PHASE	TOXICITE (2)	SOURCE (1)
BaA	particulaire	IARC 2a/US-EPA	Chauffage domestique, fonderie
CHR	particulaire	US-EPA	Chauffage domestique, Incinérateur
BbF	particulaire	IARC 2b/US-EPA	Fonderie
BkF	particulaire	IARC 2b/US-EPA	
BaP	particulaire	IARC 2a/US-EPA	Essence, Fonderie
DBahA	particulaire	IARC 2a	
BghiP	particulaire	US-EPA	essence
IP	particulaire	IARC 2b/US-EPA	essence
PHE	gaz/particule	US-EPA	Diesel, raffinerie pétrole...
ANT	gaz/particule	US-EPA	Raffinerie pétrole
FL	gaz/particule	US-EPA	Chauffage domestique, diesel...
PY	gaz/particule	US-EPA	Chauffage domestique, diesel...

(1) Mascllet et al. 1984

(2) IARC 2a : probablement cancérigène pour l'homme ; IARC 2b : possiblement cancérigène pour l'homme

Tableau 14. HAP à mesurer dans la phase 1 du programme de surveillance HAP

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

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

6.2 PROTOCOLE PROPOSE PAR L'INERIS

Le prélèvement sera effectué avec un appareil à moyen ou haut débit (15 m³/h environ).

Les deux phases (particules et gaz) seront prélevées avec, de préférence, une tête de prélèvement PM 10.

La durée de prélèvement sera de 24 heures, à raison d'un prélèvement tous les 6 jours de façon à couvrir tous les jours de la semaine (position paper, 2001).

6.2.1 Matériel utilisé

Supports de prélèvement :

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

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

Verrerie :

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

Matériel divers :

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

6.2.2 Conditionnement du matériel

Verrerie et matériel divers :

La verrerie (boîtes de Pétri, nacelles..) ainsi que les pincés sont nettoyées dans un bac à ultrasons avec de l'eau et du savon (spécial pour bac à ultrasons) pendant 30 minutes environ.

Ils sont ensuite rincés successivement à l'eau du robinet, à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane *.

On laisse sécher sous la hotte sur une surface propre.

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

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

Filtres :

Les filtres peuvent être conditionnés par dizaines.

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

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

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

Mousses en polyuréthane :

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

Il serait préférable de faire faire tous les conditionnements des filtres ainsi que des mousses par le laboratoire associé à chaque réseau, pour éviter la manipulation de solvants au sein du réseau.

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

6.2.3 Stockage du matériel avant prélèvement

Comme on l'a dit précédemment :

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

6.2.4 Préparation du matériel pour le prélèvement

Toutes les manipulations se font avec des gants et dans une atmosphère propre, loin de la fumée de cigarettes.

Préparer les échantillons la veille du prélèvement.

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

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

Les mousses en polyuréthane sont placées dans les nacelles en verre à l'aide des pinces. D'abord la petite, puis la grande.

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

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

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

6.2.5 Transport de matériel

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

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

6.2.6 Mise en place du prélèvement

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

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

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

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

6.2.7 Manipulation et transport du matériel après le prélèvement

Une fois l'appareil arrêté, on retire la nacelle (toujours avec des gants), et on l'enveloppe de papier aluminium. Les mousses sont ensuite placées dans un réfrigérateur entre 0 et -10 °C.

On retire le filtre du support de prélèvement et on l'introduit dans la même boîte de Pétri qui avait servi pour le transport. On enveloppe le tout avec du papier aluminium et on le place dans le réfrigérateur.

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

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

6.2.8 Blancs

Blanc de laboratoire :

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

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

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

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

Blanc de terrain :

Il s'agit de faire subir à un filtre et une paire de mousses le même trajet que les échantillons pour repérer des éventuelles contaminations lors du transport et du stockage de ceux ci.

6.2.9 Méthode analytique INERIS

La méthode analytique de l'INERIS est donnée à titre d'exemple (voir annexe 5). Les laboratoires participants pourront cependant utiliser leur propre méthode d'analyse, à condition d'en justifier l'intérêt et de participer à la campagne d'intercomparaison qui sera réalisée avant le démarrage de la phase 1, afin de démontrer l'équivalence des méthodes.

6.3 DEMARRAGE PHASE 1

Cette phase 1 démarrera début 2001 avec une campagne d'intercomparaison entre les laboratoires associés aux neuf réseaux participants, et elle sera animée par l'INERIS. Des solutions étalons ainsi que des particules de référence seront fournies aux laboratoires.

Début 2001 une réunion avec les réseaux, et les laboratoires sera organisée par l'ADEME pour mettre au point le démarrage de la phase 1.

7. POINT SUR LES HAP OXYGENES

Dans l'étude 2001 du LCSQA relative aux HAP il a été prévu de mener une étude sur les HAP oxygénés. En effet de fortes concentrations de ces composés avaient été trouvées dans des études précédentes menées à l'INERIS (Leotz-Gartziandia, 1998) dans les particules diesel et dans l'air ambiant.

De plus, des études toxicologiques (tests de mutagenèse par exemple) ont mis en évidence le fort pouvoir mutagène de la fraction polaire des particules urbaines (encore plus élevé que celui de la fraction aromatique).

Des HAP-oxygénés font partie de cette fraction polaire. Ils ne font pas pour l'instant l'objet de beaucoup d'études toxicologiques ou physico-chimiques, bien que leurs concentrations puissent être entre 10 et 30 fois supérieures à celles des HAP, dans l'air ambiant et dans les échappements diesel respectivement (Leotz-Gartziandia et al., 2000). La fluorenone a cependant été proposée dans la liste de HAP à mesurer dans le projet de Norme ISO 12884.

Une étude bibliographique sur la toxicologie de ces composés ainsi qu'une amélioration de la méthode analytique utilisée ont été proposées pour 2001.

Nous avons démarré l'étude en 2000 par une recherche bibliographique sur la toxicité de ces composés.

7.1 ETUDE SUR LA TOXICOLOGIE

Nous avons commencé cette année une recherche bibliographique sur les HAP oxygénés via différents sites Internet.

Ces composés étant très nombreux et variés, nous avons effectué, dans un premier temps, la recherche sur les quatre HAP polaires qui avaient été décelés en quantité relativement importante au niveau des particules diesel (Leotz-Gratziandia, 1998 et 2000) :

1. la 9,10-anthraquinone (CAS : 84-64-1) : $C_{14}H_8O_2$
2. la 9-fluorénone (CAS : 486-25-9) : $C_{13}H_8O$
3. le 1-naphtaldéhyde (CAS : 66-77-3) : $C_{11}H_8O$
4. le phénanthrèncarboxaldéhyde : $C_{15}H_{10}O$

Résultat de la recherche :

- **9,10-Anthraquinone :**

Cette substance est bien documentée au niveau de sa toxicité. Toutefois, il n'existe pas de données sur la cancérogénicité et la tératogénicité de l'antraquinone.

Les informations sont regroupées au niveau de quelques bases de données "on line", notamment le "NTP Chemical Health and Safety Data" et "l'ATSDR Internet HazDat Site Contaminant Query".

De 1966 à nos jours, environ 55 articles bibliographiques sont sortis sur la toxicité de l'antraquinone, en particulier au niveau systémique et sur les propriétés mutagènes (recherche sur "Medline").

- **9-fluorénone :**

Il existe quelques données sur la toxicologie de la fluorénone, regroupées notamment sur le site de "l'HSDB" (Hazardous Substances Database).

Depuis 1966 à nos jours, une quarantaine d'articles bibliographiques est sortie sur la toxicité de la fluorénone et ses dérivés (recherche sur "Medline").

- **1-naphtaldéhyde :**

Le 1-naphtaldéhyde a été identifié sur le site internet "Chemfinder" mais aucune donnée toxicologique n'a pu être trouvée sur ce composé, excepté la mention d'une étude réalisée en 1991 par la compagnie "Eastman Kodak", qui a fourni un rapport à l'USEPA. Une recherche est en cours pour essayer de se procurer ce document.

- **Phénanthrèncarboxaldéhyde :**

Ce composé n'a pas été reconnu par le site internet "Chemfinder". Nous ne disposons donc pas de son n° CAS. Aucune donnée toxicologique n'a été trouvée.

La recherche a été ensuite élargie à d'autres HAP oxygénés, afin d'être le plus exhaustif possible, en deux étapes :

- 1) identification des composés sur Chemfinder (formule, n°CAS...)

- 2) recherche de données toxicologiques

- **Dérivés de l'antraquinone :**

De nombreux dérivés sont nitrés et ont la particularité d'être colorés (disperse red 60, disperse blue 27, disperse blue 1, 2-aminoanthraquinone...). Des données toxicologiques sont disponibles sur ces composés.

Pour les dérivés strictement oxygénés, très peu de données sont disponibles, sauf si le composé a une application particulière. C'est le cas de la 1,8-dihydroxy-9,10-antraquinone, utilisée en tant que laxatif.

- **Dérivés de la 9-fluorénone :**

Comme précédemment, les données toxicologiques sur les dérivés strictement oxygénés (ex. : 1-hydroxy-9-fluorénone) sont rares.

Les dérivés nitrés (par ex. : 2,4,7-trinitro-9-fluorénone) ont été mieux étudiés du point de vue de leur toxicologie.

- **Composés oxygénés du naphtalène (autres que le 1-naphtaldéhyde) :**

Ces composés sont du type naphtol, naphtoquinone, naphtalenediol... Très peu de données sont disponibles. Pour le naphtol, 4 études ont été trouvées, 3 pour la naphtoquinone et 5 pour le naphtalene-2-sulfonic acid.

- **Composés oxygénés du phénanthrène (autres que phénanthrèncarboxaldéhyde) :**

Divers dérivés oxygénés du phénanthrène ont été identifiés (phénantraquinone, phénanthrène-1,2-oxyde, phénanthrène, 9,10-dihydro-9,10-époxy, phénanthrène-3,4-diol ou oxyde...) mais aucune donnée toxicologique n'est disponible sur ces composés. Deux dérivés : le benzo(c)phénanthrène 5,6-oxyde et le phénanthrène-1,2-dihydrodiol apparaissent mutagènes sur *Salmonella thyphimurium* (test d'Ames).

- **Autres HAP oxygénés:**

Des données toxicologiques ont été trouvées sur le dithranol (1,8-dihydroxy-anthrone) qui est un anti-psoriasique retrouvé dans certaines formulations de crèmes.

Quelques études ont également été réalisées sur l'anthrone, le benzanthrone et l'anthracenone.

Enfin, des données très ponctuelles, notamment de génotoxicité, sont disponibles sur des époxydes, des dihydrodiols... des HAP (chrysène, benz(a)anthracène, benzo(j)fluoranthène...). En raison du nombre élevé de ces composés, il est difficile d'être exhaustif.

8. LISTE DES ABREVIATIONS

AC : Acénaphthène

ACE : Acénaphthylène

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AFNOR : Association Française de Normalisation

ANT : Anthracène

AREQUA : Association régionale pour la mesure de la qualité de l'air en Poitou-Charentes

B(a)A : Benzo(a)anthracène

B(a)P : Benzo(a)pyrène

B(b)F : Benzo(b)fluoranthène

B(e)P : Benzo(e)pyrène

B(ghi)P : Benzo(g,h,i)perylène

B(k)F : Benzo(k)fluoranthène

CHR : Chrysène

COR : Coronène

DB(ah)A : Dibenzo (a,h)anthracène

EPA : Environmental Protection Agency

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme

FL : Fluoranthène

FLN : Fluorène

FLUO : détecteur fluorescence

CG/GC : Chromatographie en phase gazeuse

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

HVS : High Volume Sampler (préleveur grand volume)

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

IP : Indeno(1,2,3-cd)pyrène

ISO : the International Organization for Standardization

JRC : Joint Research Centre. European Commission

LHVP : Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris

LVS : Low Volume Sampler (préleveur bas volume)

MS/SM : spectrométrie de masse

NAP : Naphtalène

NIST : National Institute of Standards and technology

PE : Perylène

PHE : Phénanthrène

PUF : Mousses en Polyuréthane

PY : Pyrène

UV : Ultra Violet

9. REFERENCES

- Atmospheric Chemistry : Fundamental and experimental techniques (1986). A Wiley-Interscience publication, Jhon Wiley & Sons. ISBN 0-471-88227-5. Finlayson-Pitts B.J. et Pitts J.N.

Allen J.O., Dookeran N. M., Taghizadeh K., Lafleur A. L., Smith K. A. et Sarofim A. F. (1997). Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, **31**(7), 2064-2070.

Barton S.C., Johnson D., Das B.S. et Caton R.B. (1980). PAH losses during high-volume sampling. *International technical conference of toxic air contaminants Niagara falls*.

Brorstrom E., Grennfelt P., Lindskog A. et Sjodin A. (1982). Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling in ambient air by exposure to different oxidized nitrogen compounds and ozone. *Inst. Vatten Luftvaardsforsk B IVL B 682*, 22 pp.

Choudhury D. R. (1982). Characterization of polycyclic ketones and quinones in Diesel emission particulate by gas chromatography-mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **16**(2), 102-106.

Daisey J.M. (1980). Organic compounds in urban aerosols. *Annals of the New York academy of sciences*, **338**, 50-69.

Davis C.S., Fellin P. et Otson R. (1987). A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air. *J.A.P.C.A.*, **37**(12), 1397-1408.

Grimmer G., Brune H., Dettbarn G., Jacob j., Misfeld J., Mohr U., Naujack K.-W., Timm J. et Wenzel-Hartung R. (1991). Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Fresenius J. Anal. Chem.* **339**, 792-795.

Grosjean D. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon, glass and quartz filters. *Atmospheric Environment*, **17**(12), 2565-2573.

Handa T., Yamauchi T., Sawai K., Yamamura T., Koseki Y. et Ishil T. (1984). In situ emission levels of carcinogenic and mutagenic compounds from Diesel and gasoline engine vehicles on a expressway. *Environ. Sci. Technol.*, **18**(12), 895-902.

Hart K.M. et Pankow J.F. (1994). High-volume air sampler for particle and gas sampling. 2. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 655-661.

Hart K.M., Lorne M.I. et Pankow J.F. (1992). High-volume air sampler for particle and gas sampling performance. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1048-1052.

International Agency for Research on Cancer. (IARC.) Polynuclear aromatic compounds. Part 1. Chemical, environmental and experimental deat. *vol 32*, (1983). Part 2. Carbon blacks, minerals oils and some nitroarens, (1984).

Jacquot F., Guiliano M., Doumeneq P., Munoz D. et Mille G. (1996). In vitro photooxydation of crude oil maltenic fractions : evolution of fossil biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, **33**(4), 671-681.

- Kado N. Y., Okamoto R. A., Kuzmicky P. A., Rathbun C. J. et Hsieh D. P. H. (1996). Integrated supercritical fluid extraction, bioassay and chemical screening methods for analyzing vapor-phase compounds of an environmental complex mixture : Diesel exhaust. *Chemosphere*, **33(3)**, 495-516.
- Kamens R.M., Guo J., Gou Z. et McDow S.R. (1990). Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **24A(5)**, 1161-1173.
- Leotz Gartziandia Eva (1998). Caractérisation chimique de la matière organique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesel, à l'émission et dans l'air ambiant. Thèse de doctorat, Université Paris VII.
- Leotz-Gartziandia E., Tatry V. et Carlier P. (2000). Sampling and analysis of organic compounds in diesel particulate matter. *Environmental monitoring and assessment*, **65/1-2**, 155-163
- Lindskog A., Brosstrom-Lunden E. et Sjodin A. (1984). Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds. In *physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutants. Proceeding of the third European Symposium held in Varese, Italy, 10-12 April 1984*, 264-274.
- Masclat P., Nikolau K. et Mouvier G. (1984). Identification des sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques particulaires dans l'atmosphère urbaine. In *Physico-Chemical behavior of atmospheric pollutant. Proceeding of the third European Symposium held in Varese, Italy, 10-12 April 1984*, 616-626.
- Masclat P., Hoyau V., Jaffrezo J.L. et Legrand M. (1995). Evidence for the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar atmosphere and in the polar ice of Greenland. *Analusis*, **23**, 250-252.
- Masclat P., Nikolau K. et Mouvier G. (1982). Optimisation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse des hydrocarbures polyaromatiques dans l'air, sur des prélèvements d'une heure. *Pollution Atmosphérique.*, **Juill-Sept 1982**, 175-184.
- Nielsen T., Jorgensen H. E., Larsen J. C. et Poulsen M. (1996). City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens : occurrence, sources and health effects. *The Science of the Total Environment*, **189/190**, 41-49.
- Nikolaou K., Masclat P. et Mouvier G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review. *The Science of the Total Environment*, **32**, 103-132.
- Norme EPA Method TO-13 (1988). The determination of Benzo(a)pyrene (BaP) and other polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatographic (GC) and high performance liquid chromatographic (HPLC) analysis.
- Pankow J.F. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **21(11)**, 2275-2283.
- Pitts J.N., Van Cauwenbergue K.A., Grosjean D.-J., Schmid J.P. et Fitz D.R. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons : facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, **202**, 515-519.
- Pitts J.N., Zielinska B., Sweetman J.A., Atkinson R. et Winer A.M. (1985). Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N₂O₅ under simulated atmospheric conditions. *Atmospheric Environment*, **19(6)**, 911-915.

Position Paper. Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). **(2001)**. Document confidentiel.

Rogge F.W., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R. et Simoneit B.R.T. **(1993)**. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level : identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, **27A(8)**, 1309-1320.

SAX'S, **(1996)**. Dangerous properties of industrial materials. Ninth edition. Richard J. Lewis, SR.

Soontjens C. D., Holmberg K., Westerholm R.N. et Rafter J.J. **(1996)**. Characterization of polycyclic aromatic compounds in Diesel exhaust particulate extract responsible for aryl hydrocarbon receptor activity. *Atmospheric Environment*, **31(2)**, 219-225.

Vallet F. **(2000)** Détermination d'une méthodologie de mesure des Hydrocarbures Aromatiques polycycliques dans l'air ambiant en Poitou-Charentes. *Mémoire de stage de fin d'études, ENSAIA*.

Van Vaeck L., Van Cauwenbergue K. et Janssens J. **(1984)**. The gas-particle distribution of organic aerosol constituents : measurement of the volatilisation artefact in hi-vol cascade impactor sampling. *Atmospheric Environment*, **18(2)**, 417-430.

Whitby K.T. **(1978)**. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, **12**, 135-159.

Yamasaki H. Kuwata K. et Miyamoto H. **(1982)**. Effets of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **16 (4)**, 189-194.

Yu M.-L. et Hites R.A. **(1981)**. Identification of organic compounds on Diesel engine soot. *Anal. Chem.*, **53**, 951-954.

10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N°pages
1	Questionnaire envoyé par le groupe de travail HAP aux pays membres. Réponses de la France	27
2	Compte rendus des réunions du groupe de travail Européen HAP	2
3	Normes Européennes et internationales relatives aux HAP dans l'air ambiant	3
4	Exemple de chromatogramme HPLC-FLUO (nouvelle chaîne). Solution étalon 1ng/ml	1
5	Méthode analytique INERIS pour les HAP	1
6	Comparaison entre les 4 appareils de prélèvement à La Rochelle (gaz + particule)	1
7	Caractéristiques physico-chimiques des HAP choisis pour la phase 1	3

