

Programme pilote national de surveillance des HAP

- Campagne d'intercomparaison laboratoire
- Résultats (deux années de mesures)

9 AASQA

2 ANNEES

sep 01- dec 03

7 Laboratoires



12 HAP

HAP	Phase	Toxicité	Marqueurs
PHE	g/p	EPA	Diesel, raffi
ANT	g/p	EPA	Raffi
FL	g/p	EPA	Diesel, chauff
PY	g/p	EPA	Diesel, chauff
BaA	p	EPA/IARC 2a	Chauff, fonde
CHR	p	EPA	Chauff, incine
BbF	p	EPA/IARC 2b	Fonde
BkF	p	EPA/IARC 2b	
BaP	p	EPA/IARC 2a	Essence, fonde
DBahA	p	IARC 2a	
BghiP	p	EPA	Essence
IP	p	EPA/IARC 2b	Essence

Méthode de prélèvement :

24 heures
de
prélèvement
PM 10
(30 m³/h)

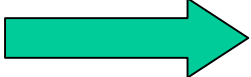
{ Éviter pertes par :

- Vaporisation
- Réaction (NO_x, O₃, OH, hv)

1/6 jours

{ Couvrir tous les jours de la semaine
(moyenne annuelle)

Méthode analytique :

Libre  Essais interlaboratoires

- test de la chaîne analytique

Solutions étalons (ET1, ET2)

Extrait de particules de référence ou réelles (EX)

- test de toute la chaîne de traitement

Particules de référence (MAT)

LES DIFFERENTS TYPES D'ESSAIS INTERLABORATOIRES

essai inter laboratoires :

**exercice visant à établir une ou plusieurs caractéristiques
d'un produit donné au moyen de comparaisons entre
différents laboratoires**

3 grands types d'essais inter laboratoires ?

- validation de méthode,
- L'essai de certification d'un matériau de référence,
- L'essai d'aptitude
(en anglais “ PTS ” : Proficiency Testing Scheme)

LES ESSAIS D'APTITUDE : UN ELEMENT ESSENTIEL DE L'ASSURANCE QUALITE DES LABORATOIRES D'ANALYSE

Seule procédure permettant :

d'évaluer de façon régulière et fiable la qualité des résultats analytiques d'un laboratoire par rapport aux autres laboratoires, de situer ses performances pour la réalisation d'une analyse de les suivre dans le temps

OBJECTIFS

- de vérifier la qualité et la performance de leurs laboratoires
- d'appréhender des problèmes d'analyse rencontrés par des laboratoires d'activité analogue et éventuellement d'en débattre
- d'évaluer les incertitudes sur les résultats liées aux méthodes mises en œuvre
- d'utiliser les résultats vis-à-vis de donneurs d'ordres
- d'obtenir les agréments délivrés par les autorités.

Le guide ISO 43-1

Ce texte demande en particulier de poser en préalable :

- la **définition précise** de la campagne
- la nature des échantillons et des **paramètres** à analyser,
- le contrôle de **l'homogénéité**
- la maîtrise des conditions de **transport**
- la maîtrise des conditions de **stockage** par les participants
- le **calendrier**,
- les aspects **financiers**
- le choix des **méthodes**
- **nature** et mode de **transmission** des résultats
- la **confidentialité**

Le participant doit s'engager en connaissance de cause.

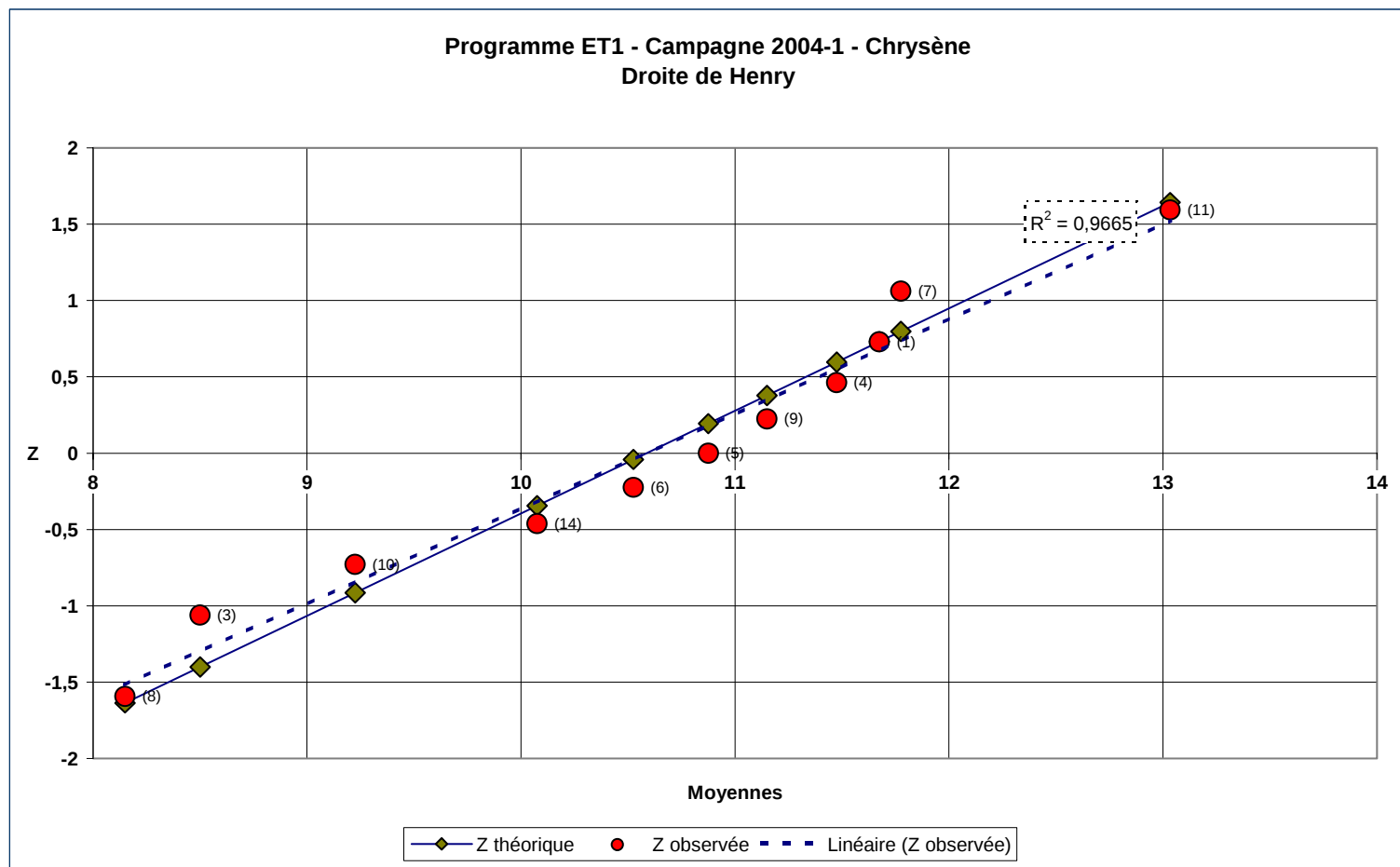
Valeurs de référence

- Utilisation d'un CRM
- Utilisation d'un matériau synthétique
- Consensus entre experts
- Descripteurs robustes

Qualification de la population

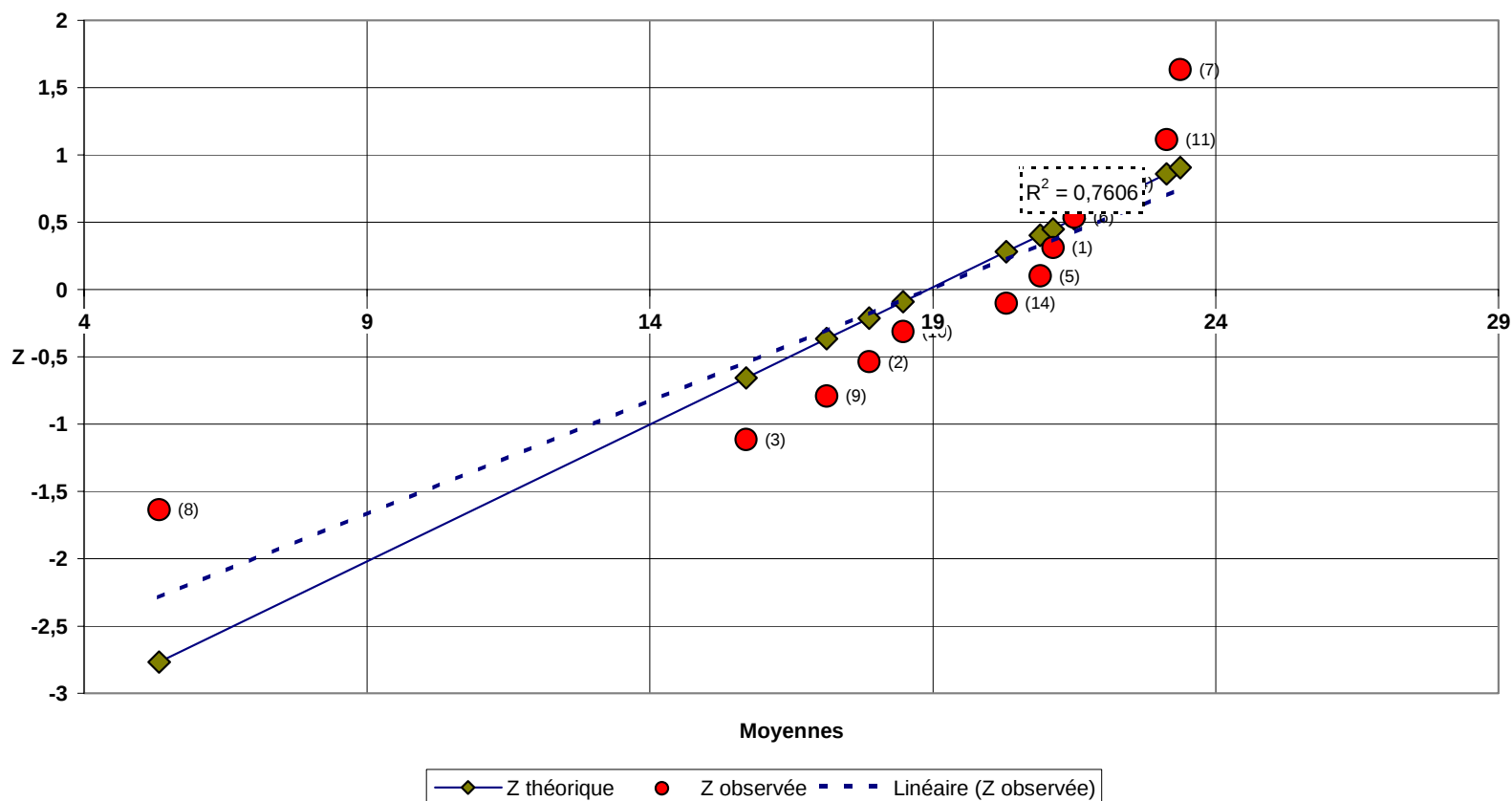
- normalité (statistique)
(Henry)
- élimination des aberrants au titre de la variabilité interne
(Cochran)
- élimination des aberrants au titre de l'écart à la valeur de référence
(Grubbs)

Normalité de la population



Normalité de la population

Programme ET1 - Campagne 2004-1 - Fluoranthène
Droite de Henry



Qualification de la population

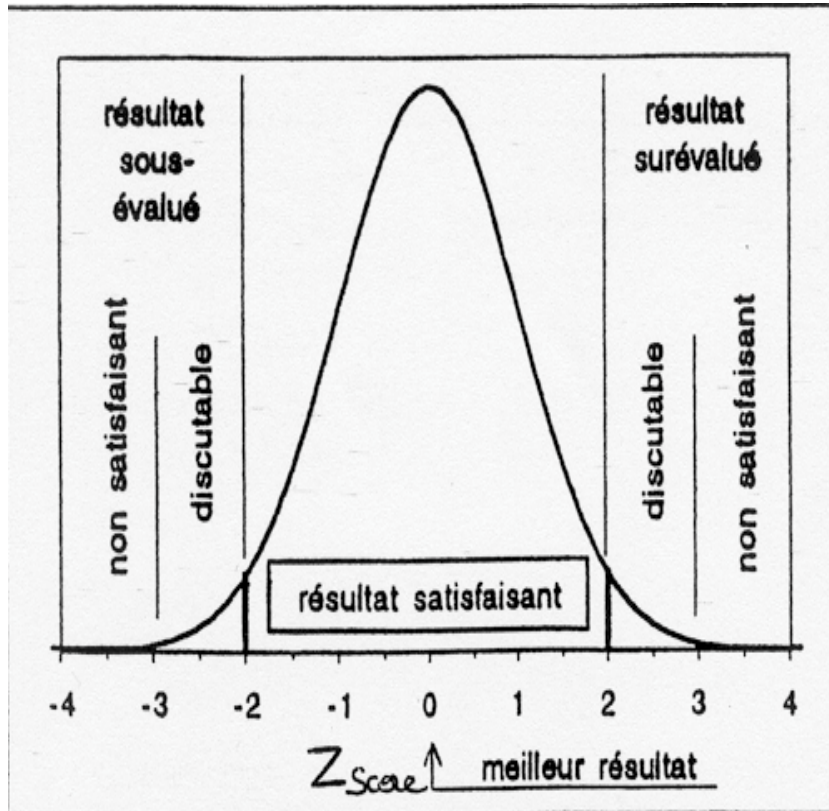
- Descripteurs robustes

$\overline{X}$ S

Score de performance

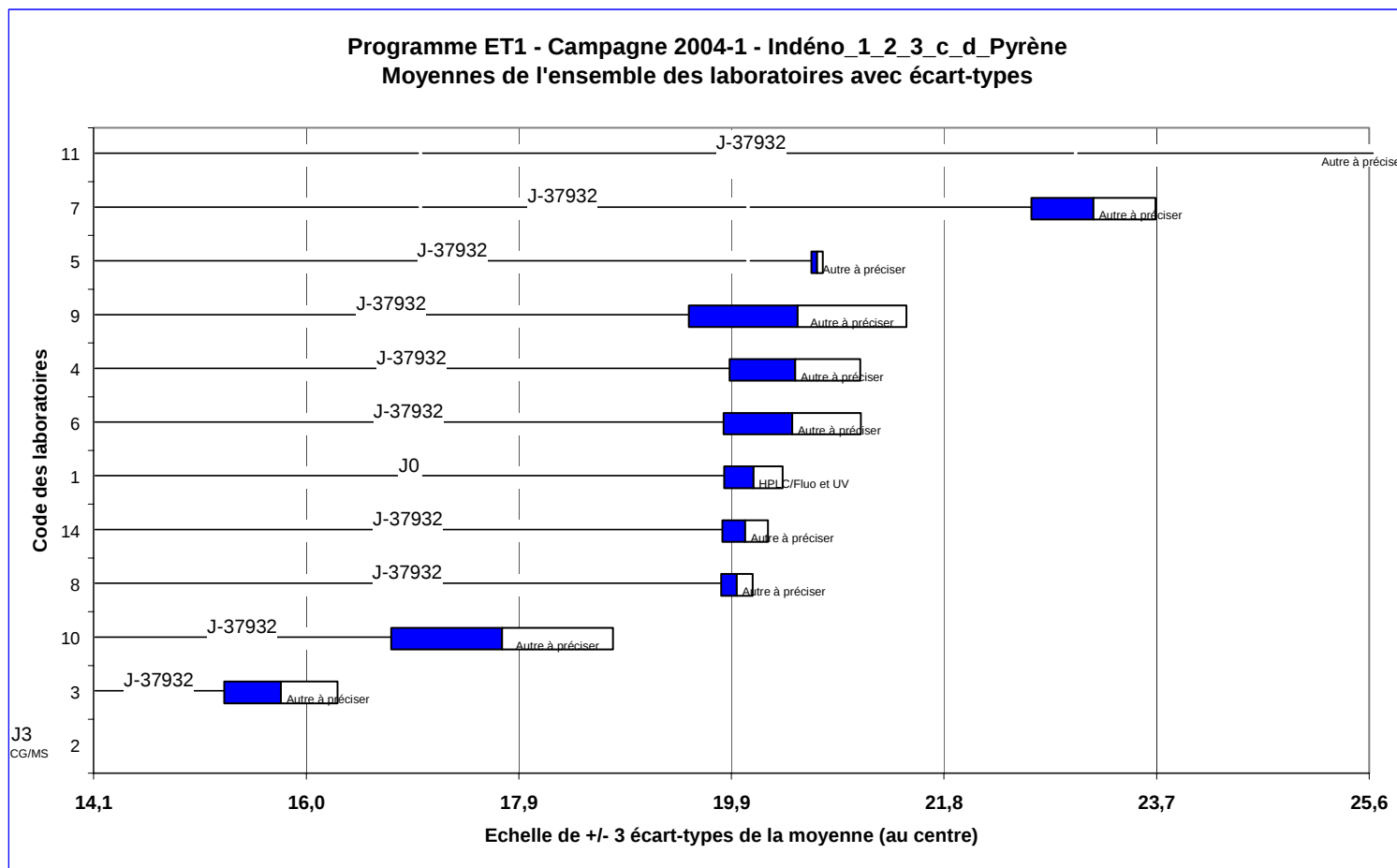
$$Z_i = \frac{\overline{X}_i - \overline{X}}{S}$$

Distribution de Z



- $|Z_i| < 2$: score satisfaisant
- $2 \leq |Z_i| \leq 3$: score discutable
- $3 < |Z_i|$: score non satisfaisant

Distribution de Z

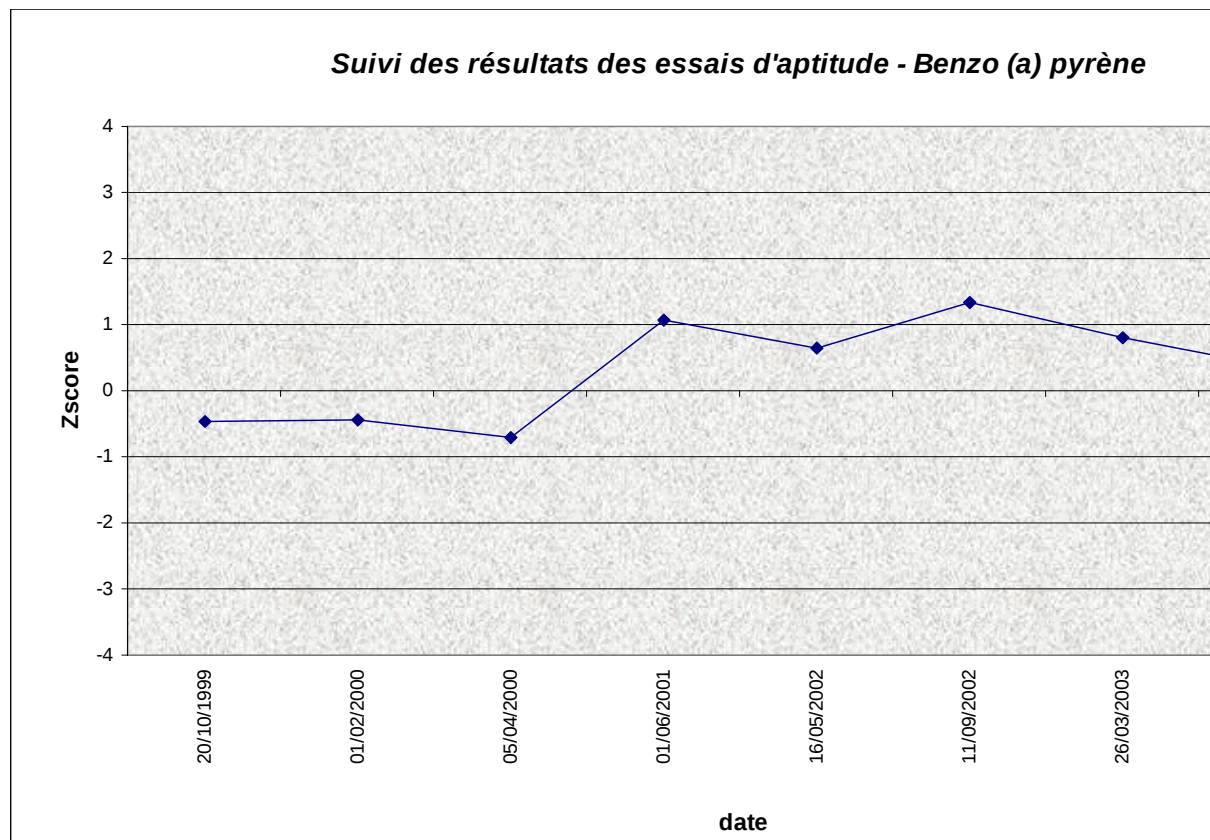


Distribution de Z

Histogramme :

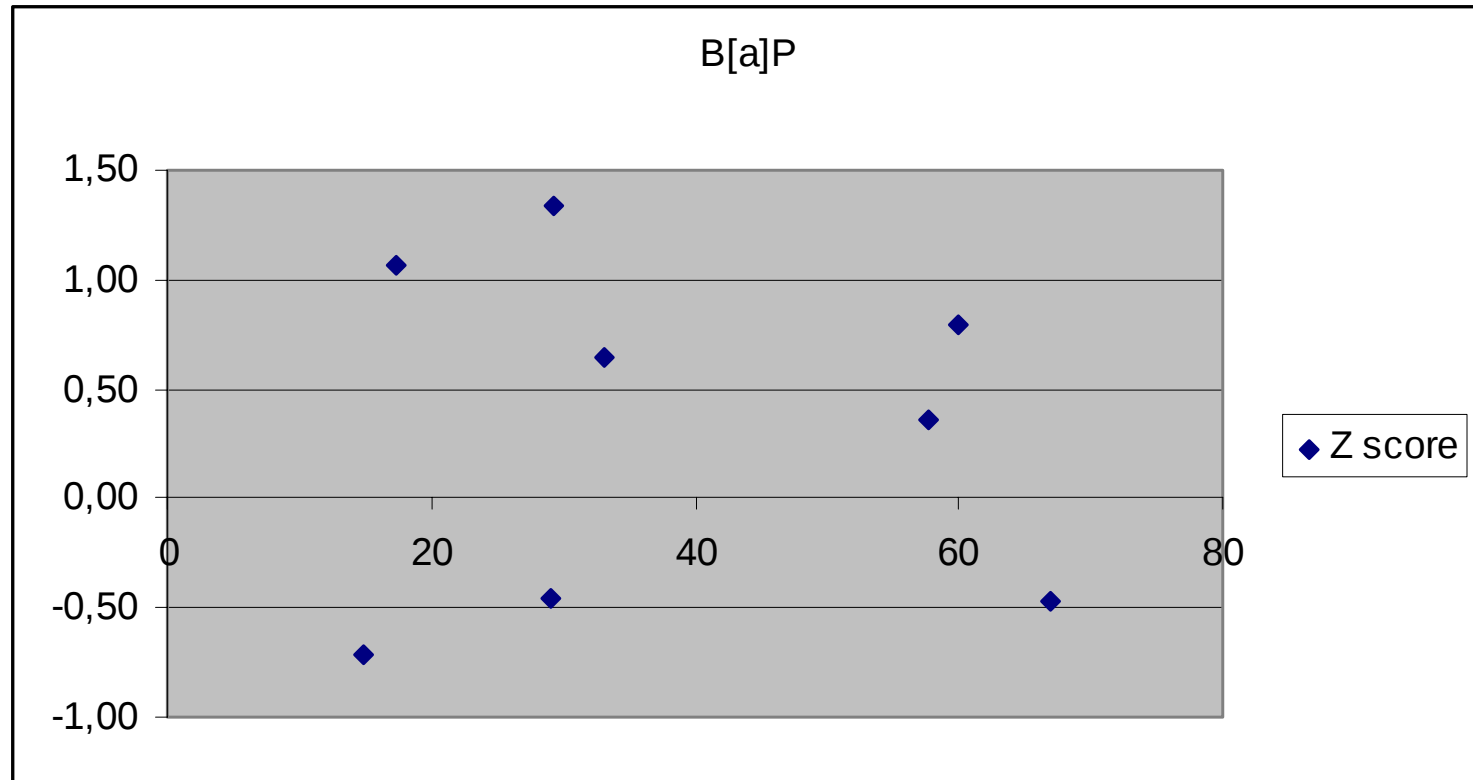
permet de visualiser des distributions **poly modales**,
et donc des **effets méthodes**

Exploitation de Z : Diagramme de Shewhart



Z-score en fonction de la date de l'essai

Exploitation de Z : Diagramme de Shewhart



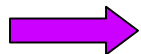
Z-score en fonction de la concentration

Déroulement de l'essai :

- Novembre 2003 : envoi des échantillons (ET 1, ET 2, EX, MAT)
- Décembre et janvier 2003 : collecte des résultats et vérification des saisies
- Traitement statistique
- Rapport finalisé en attente de la convention

Concentrations ambiantes équivalentes (24 m³ d'air):

<i>Composés</i>	<i>ET 1 (ng/m³)</i>	<i>ET 2 (ng/m³)</i>	<i>EX (ng/m³)</i>	<i>MAT (ng/m³)</i>
Phénanthrène	0,4	8,3	0,5	35,4
Anthracène	0,4	8,3	0,1	0,1
Fluoranthène	0,8	10,0	1,3	55,4
Pyrène	0,4	8,3	1,3	1,9
Benzo(a)Anthracène	0,4	8,3	1,6	0,7
Chrysène	0,4	8,3	2,2	9,5
Benzo(b)Fluoranthène	0,6	9,2	2,2	24,0
Benzo(j)Fluoranthène	0,8	4,2	0,6	1,7
Benzo(k)Fluoranthène	0,4	8,3	1,0	1,4
Benzo(a)Pyrène	0,6	10,8	1,4	0,1
Dibenzo(a,h)Anthracène	0,4	8,3	0,2	1,1
Benzo(g,h,i)Pérylène	0,8	10,0	1,7	1,0
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène	0,8	12,5	1,6	2,9



Conclusions pour le B(a)P:

- le coefficient de variation de reproductibilité interlaboratoires (CV_R):
 étalon liquide (8%) < extrait (30%) < particules de référence (100%)
 étalon liquide (4.6%) < extrait (8%) = particules de référence
- le coefficient de reproductibilité intralaboratoires (CV_r):
 étalon liquide (3%) < extrait (5%) < particules de référence (10%)
- résultats obtenus 18% supérieurs à la valeur du NIST (3 %)
- les CV_R élevés dans les particules de référence sont dus d'une part aux faibles concentrations mesurées et d'autre part à la non maîtrise de l'extraction par certains laboratoires

Conclusions pour les autres HAP :

- dans les matériaux d'essai liquides, les difficultés les plus importantes sont observées pour les HAP les plus volatils (faibles concentrations)
- dans les particules de référence, des difficultés sont observées pour certains HAP : B(a)A et DB(ah)A, dues surtout aux faibles concentrations mesurées
- seulement deux laboratoires ont rendus des résultats pour le B(j)F
- les résultats pour les autres HAP préconisés par la directive sont proches des valeurs du NIST
- dans l'ensemble, les laboratoires participant au programme pilote donnent des résultats satisfaisants

Recommandations pour les laboratoires :

- pour certains laboratoires :
 - besoin d'optimiser la méthode analytique
 - besoin de valider la méthode d'extraction
- nécessité de connaître les rendements d'extraction

Recommandations pour les AASQA :

- utilisation des appareils de prélèvement haut débit pour des prélèvements de 24 heures

Programme pilote :

- résultats comparables entre eux suite aux résultats de l'essai interlabo
- blancs des laboratoires et de terrain très satisfaisants dans l'ensemble
(dans le cas contraire le résultat est invalidé)

HAP autres que le PHE < 10 ng

PHE < 50 ng

- bonne périodicité dans l'envoi des résultats
- peu de problèmes de prélèvement ou d'analyse

Sites retenus :

- 5 sites trafic
- 7 sites urbains dont 2 avec influence industrielle
- 2 sites industriels

AASQA	Site	Type
AIRCOM		trafic
AIRFOBEP		urbain (<i>industriel</i>)
AIRMARAIX		urbain
AIRPARIF	Auteuil	trafic
	Les Halles	urbain
	Gennevilliers	urbain (<i>industriel</i>)
	Vitry	urbain
AREMA LM	Pasteur	trafic
	Marcq	urbain
ATMO Poitou		urbain
COPARLY		trafic
ASCOPARG		trafic
AIRNORMAND	Gonfreville	industriel
	ND Gravenchon	industriel

Saisie minimale :

- AIRCOM :
4 mois d'arrêt
- AIRMARAIX et
AIRFOBEP :
prélèvement tous les
7 jours
- Bon taux de saisie

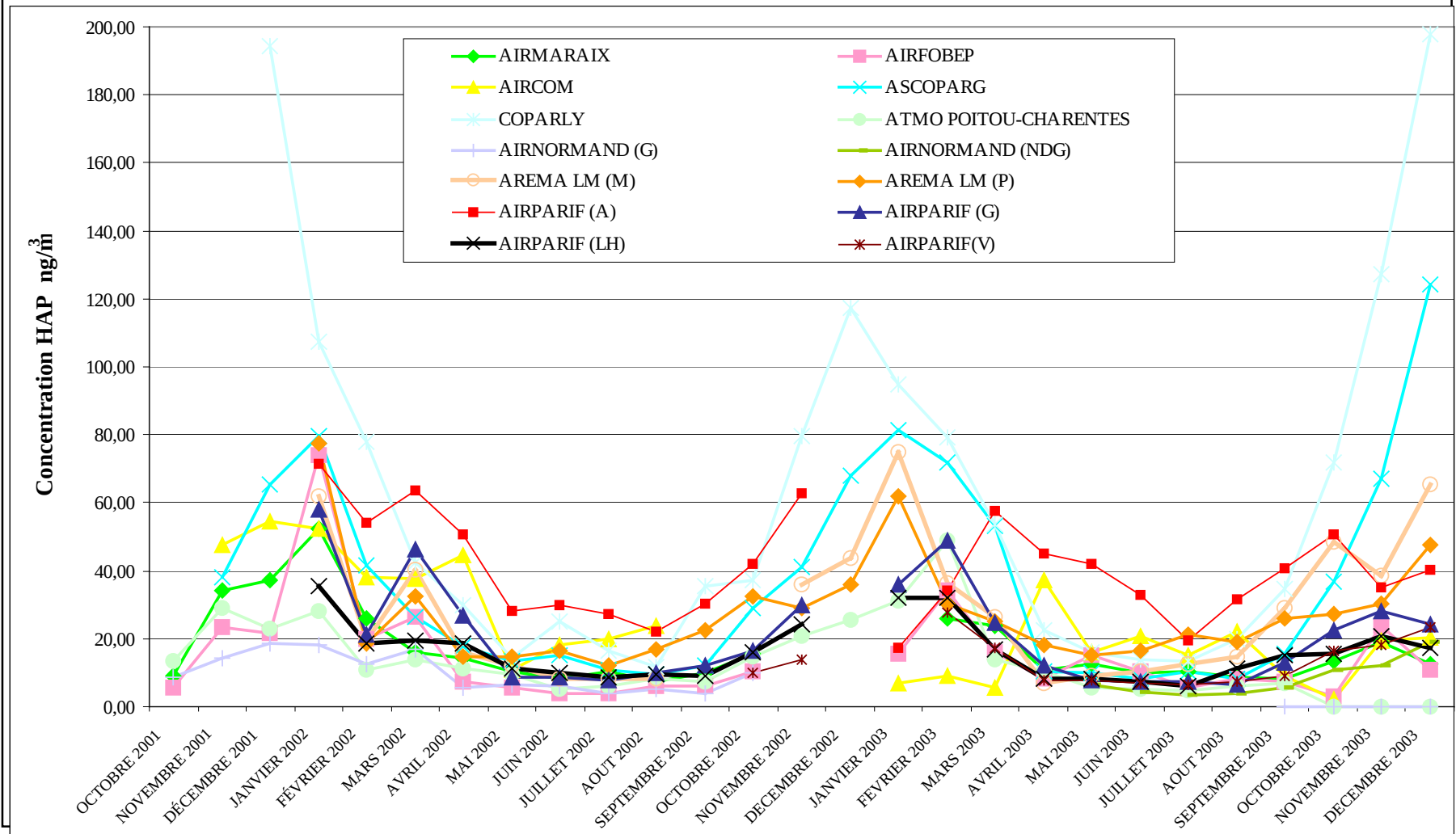
AASQA	Période couverte	Couverture
AIRCOM	10/11/01 – 29/12/03	74 %
AIRFOBEP	18/10/01 – 30/12/03	58 %
AIRMARAIX	18/10/01 – 30/12/03	65 %
AIRPARIF	Auteuil 02/01/02 – 29/12/03	89 %
	Les Halles 14/01/02 – 29/12/03	80 %
	Gennevilliers 02/01/02 – 29/12/03	80 %
	Vitry 29/10/02 – 29/12/03	71 %
AREMA LM	Pasteur 04/01/02 – 31/12/03	92 %
	Marcq 04/01/02 – 31/12/03	78 %
ATMO Poitou	04/10/01 – 24/09/03	87 %
COPARLY	27/12/01 – 17/12/03	90 %
ASCOPARG	09/11/01 – 17/12/03	95 %
AIRMORMAND	Gonfreville 04/10/01 – 11/10/02	93 %
	ND Gravenchon 22/05/03 – 30/12/03	100 %

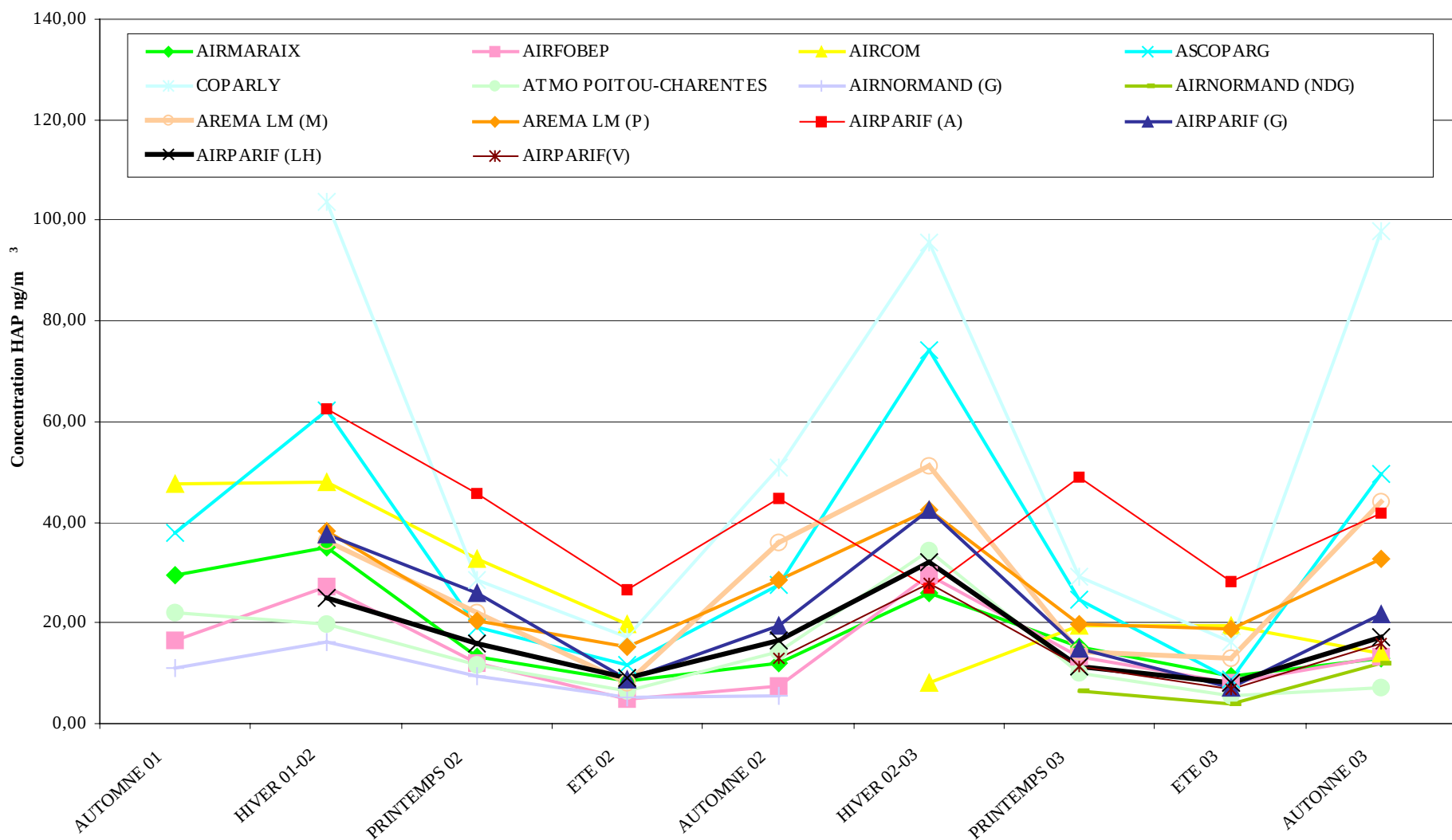
Résultats du programme pilote :

- Résultats pour les HAP totaux (phase particulaire + phase gazeuse)
 - moyennes annuelles
 - évolution saisonnière
- Résultats pour le B(a)P (phase particulaire)
 - moyennes annuelles
 - évolution saisonnière
- Relation entre les HAP totaux et le B(a)P
- Relation entre les HAP et la température ambiante

- Partition gaz/particule et profils en fonction des sites
dans le rapport final (juillet 2004)
- Programme pilote et 4^{ème} directive cadre
concentration moyenne de B(a)P (seuils d'évaluation)
nombre de points fixes
sources fixes
saisi minimale et périodicité
contribution du B(a)P au mélange des HAP
dépôt
conclusions et recommandations

Moyennes mensuelles des HAP totaux :





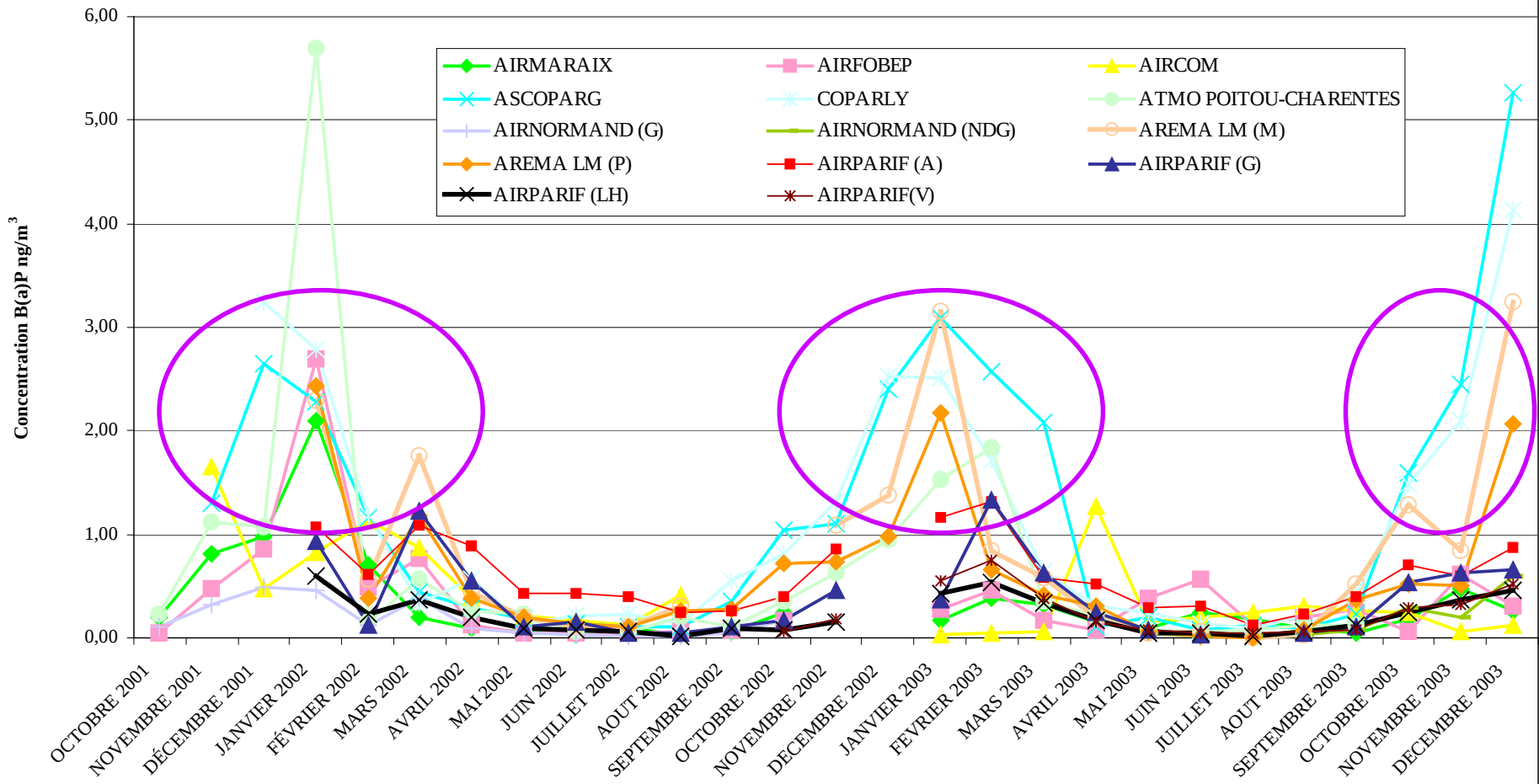
**HAP
totaux
(ng/m³)**

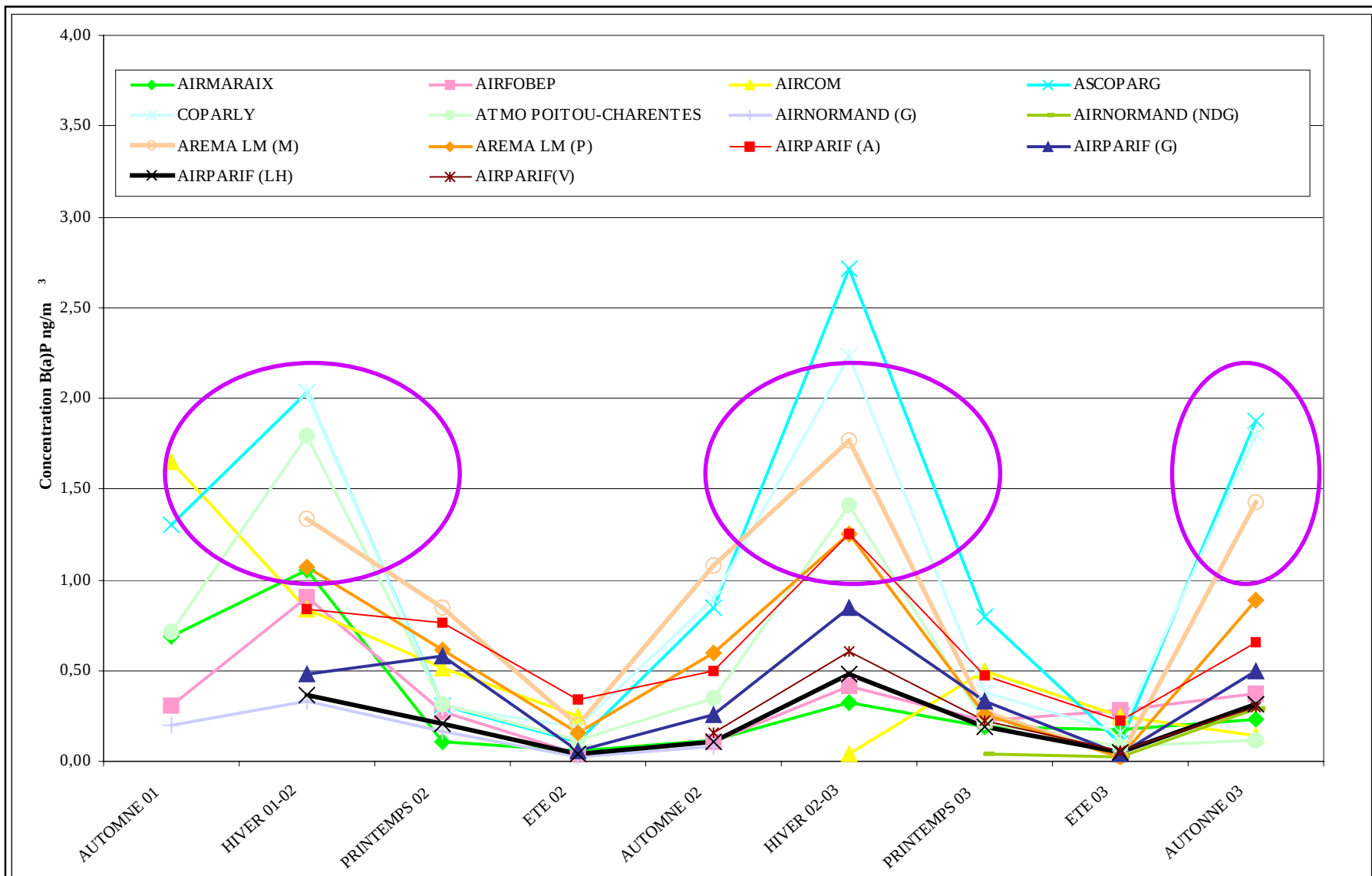
AASQA	Type de site	Moyenne 2002	Moyenne 2003	Moyenne totale	Différence 2003/2002
AIRMARAIX	urbain	15,86	13,59	16,60	0,86
AIRFOBEP	urbain, indus	11,78	13,61	13,34	1,16
AIRCOM	trafic	30,76	16,14	24,44	0,52
ASCOPARG	trafic	29,69	36,54	34,60	1,23
COPARLY	trafic	47,85	57,60	54,35	1,20
ATMO POITOU-CHARENTES	urbain	13,53	14,19	14,82	1,05
AIRNORMAND (G)	industriel	9,12		9,94	
AIRNORMAND (NDG)	industriel		8,28	8,28	
AREMA LM (M)	urbain	24,99	30,21	27,81	1,21
AREMA LM (P)	trafic	25,14	28,38	26,75	1,13
AIRPARIF (A)	trafic	43,52	37,15	40,18	0,85
AIRPARIF (G)	urbain, indus	22,06	17,36	19,59	0,79
AIRPARIF (LH)	urbain	15,95	14,18	15,01	0,89
AIRPARIF(V)	urbain	12,96	12,14	12,21	0,94

Discussion :

- Concentrations assez stables voire en diminution entre 2002 et 2003
(ASCOPARG, COPARLY, AREMA et AIRFOBEP)
- Toutes saisons confondues :
trafic > urbain > industriel
- En général la différence été/hiver
urbain > trafic > industriel

Moyennes mensuelles du B(a)P :





B(a)P
(ng/m³)

	Type de site	Moyenne 2002	Moyenne 2003	Moyenne totale	Différence 2003/2002
AIRMARAIX	urbain	0,29	0,21	0,31	0,74
AIRFOBEP	urbain, indus	0,27	0,31	0,31	1,18
AIRCOM	trafic	0,51	0,25	0,43	0,48
ASCOPARG	trafic	0,77	1,27	1,10	1,65
COPARLY	trafic	0,85	1,07	0,99	1,27
ATMO POITOU-CHARENTES	urbain	0,60	0,51	0,55	0,86
AIRNORMAND (G)	industriel	0,14		0,17	
AIRNORMAND (NDG)	industriel		0,17	0,17	
AREMA LM (M)	urbain	1,03	0,88	0,94	0,86
AREMA LM (P)	trafic	0,63	0,62	0,63	0,98
AIRPARIF (A)	trafic	0,60	0,59	0,60	0,99
AIRPARIF (G)	urbain, indus	0,34	0,49	0,41	1,43
AIRPARIF (LH)	urbain	0,16	0,27	0,22	1,63
AIRPARIF(V)	urbain	0,16	0,27	0,26	1,72

Discussion :

- Concentrations assez stables voire en diminution entre 2002 et 2003 (ASCOPARG, COPARLY et AIRPARIF)
- Toutes saisons confondues :
trafic > urbain > industriel
- En général la différence été/hiver
urbain > trafic > industriel
mais beaucoup plus importante que pour les HAP totaux

	COEFFICIENTS DE CORRELATION : R (R ²)			
AASQA	B(a)P / HAP		B(a)P /T	
	2001- 2002	2002-2003	2001-2002	2002-2003
AIRMARAIX	0.967 (0.935)	0.879 (0.772)		
AIRFOBEP	0.963 (0.927)	0.576 (0.332)	-0.721 (0.520)	-0.008 (0.000)
AIRCOM	0.586 (0.343)	0.810 (0.655)	-0.570 (0.324)	-0.005 (0.000)
ASCOPARG	0.965 (0.931)	0.994 (0.988)	-0.913 (0.833)	-0.833 (0.694)
COPARLY	0.903 (0.815)	0.965 (0.930)	-0.894 (0.799)	-0.825 (0.681)
ATMO Poitou	0.959 (0.919)	0.979 (0.958)	-0.760 (0.577)	-0.827 (0.685)
AIRNORMAND (G)	0.926 (0.858)		-0.823 (0.678)	
AIRNORMAND (NDG)		0.956 (0.914)		-0.767 (0.588)
AREMALM (M)	0.987 (0.974)	0.976 (0.952)	-0.756 (0.563)	
AREMALM (P)	0.959 (0.920)	0.984 (0.969)	-0.797 (0.635)	
AIRPARIF (A)	0.922 (0.851)	0.773 (0.598)	-0.810 (0.656)	-0.761 (0.579)
AIRPARIF (G)	0.923 (0.852)	0.898 (0.806)	-0.726 (0.527)	-0.476 (0.226)
AIRPARIF (LH)	0.972 (0.944)	0.873 (0.763)	-0.713 (0.508)	-0.867 (0.753)
AIRPARIF (V)		0.983 (0.966)		-0.696 (0.484)

Comparaison entre HAP totaux et B(a)P :

- Évolution temporelle similaire :
 - maximum entre novembre et février
 - minimum entre juillet et août
- Différence été/hiver plus marquée pour le B(a)P
- Bonne corrélation entre B(a)P et HAP totaux
 - B(a)P représente moins de 5 %
- Peu de corrélation avec la température ambiante
 - (à suivre dans le rapport HAP 2004)

Quatrième directive fille As, Cd, Hg, Ni et HAP

- Version du 26 mars 2004
- Préconisations de la directive et le programme pilote
- Conclusions et recommandations

Évolutions de la directive :

- Version d'août 2003 :
version travaillé dans le rapport HAP 2003
- Depuis janvier 2004
4 versions différentes
- Des changements notables entre les différentes versions
- Des améliorations importantes
définition des seuils, nombre des points de mesure...

Valeur cible pour le B(a)P :

1 ng/m³ dans les PM10 en moyenne annuelle (24 h)

	B(a)P
Seuil d'évaluation haut	60 % (0.6 ng/m ³)
Seuil d'évaluation bas	40 % (0.4 ng/m ³)

* A déterminer sur la base de 5 ans de mesures

 **Obligation de mesurer le B(a)P**

 **Combinaison mesures indicatives et modélisation**

modélisation

	Type de site	Moyenne 2002	Moyenne 2003
AIRMARAIX	urbain	0,29	0,21
AIRFOBEP	urbain, indus	0,27	0,31
AIRCOM	trafic	0,51	0,25
ASCOPARG	trafic	0,77	1,27
COPARLY	trafic	0,85	1,07
ATMO POITOU-CHARENTES	urbain	0,55	0,47
AIRNORMAND (G)	industriel	0,14	
AIRNORMAND (NDG)	industriel		0,17
AREMA LM (M)	urbain	1,03	0,88
AREMA LM (P)	trafic	0,63	0,62
AIRPARIF (A)	trafic	0,60	0,59
AIRPARIF (G)	urbain, indus	0,34	0,49
AIRPARIF (LH)	urbain	0,16	0,27
AIRPARIF(V)	urbain	0,16	0,27

Critères pour déterminer le nombre des points fixes de mesure :

nombre minimum de sites

Habitants dans la zone ou agglomération (millions d'hab)	$[B(a)P] > \text{Seuil}$ d'évaluation haut	Seuil d'évaluation bas $< [B(a)P] < \text{Seuil}$ d'évaluation haut
0 - 749	1	1
750 – 1999	2	1
2000 - 3749	3	1
3750 – 4749	4	2
4750 – 5999	5	2
≥ 6000	5	2

- **Exemple pour les AASQA participant au programme pilote :**

Paris : 5 points

Grenoble : 1 site

Lille : 2 sites

Marseille : 0 sites

La Rochelle : 1 site

- **Pour toutes les AASQA en général :**

A intégrer et à valider dans le cadre du programme de surveillance (PSQA)

Sources fixes :

- le nombre de points à mesurer doit être déterminé en fonction de :
densité d'émission, exposition potentielle de la population...
- Mesure non obligatoire
- Difficulté à mesurer autour des sites industriels (campagnes de prélèvement INERIS, rapports LCSQA 2002, 2003 et 2004)
- Besoin d'une réflexion et des recommandations nationales tenant compte des préconisations de la directive

Objectifs de qualité :

incertitude, définie pour les mesures individuelles

		B(a)P	Autres HAP	Dépôt
Incertitude	Mesures fixes et indicatives	50 %	50 %	70 %
	Modélisation	60 %	60 %	60 %
Saisie minimale de données		90 %	90 %	90 %
Période minimale	Mesures fixes	33 %		
	Mesures indicatives	14 %	14 %	33 %

AASQA	Couverture
-------	------------

AIRCOM	74 %
--------	------

AIRFOBEP	58 %
----------	------

AIRMARAIX	65 %
-----------	------

AIRPARIF	89 %
----------	------

80 %

80 %

71 %

AREMA LM	92 %
----------	------

78 %

ATMO Poitou	87 %
-------------	------

COPARLY	90 %
---------	------

ASCOPARG	95 %
----------	------

AIRONORMAND	93 %
-------------	------

100 %

- Saisie minimale des données :

quelques efforts à faire

- Périodicité minimale pour les mesures fixes :

passage de tous les 6 jours à tous les 3 jours (24 h)

- Périodicité minimale pour les mesures indicatives :

tous les 6 jours (24 h)

- Incertitude :

à l'étude dans le cadre du groupe CEN

Autres HAP :

mesure de B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, IP et DB(ah)A

- Afin d'étudier si la contribution du B(a)P varie dans le temps : pertinence du choix du B(a)P en tant que composé représentant le risque cancérogène maximal
- Disparition du FL, pas de phase gazeuse
- Possibilité de mesurer les trois isomères du BF ensemble
- A surveiller en tant que mesure indicative (tous les 100 000 Km²)

Évolution de la contribution du B(a)P au mélange

contribution moyenne entre 15 et 20 %

	Type de site	Moyenne 2002	Moyenne 2003	Moyenne totale
AIRMARAIX	urbain	15%	23%	19%
AIRFOBEP	urbain, indus	15%	21%	18%
AIRCOM	trafic	15%	13%	15%
ASCOPARG	trafic	22%	19%	20%
COPARLY	trafic	17%	14%	16%
ATMO POITOU-CHARENTES	urbain	25%	20%	23%
AIRNORMAND (G)	industriel	15%		15%
AIRNORMAND (NDG)	industriel		15%	15%
AREMA LM (M)	urbain	18%	15%	17%
AREMA LM (P)	trafic	20%	15%	18%
AIRPARIF (A)	trafic	17%	17%	17%
AIRPARIF (G)	urbain, indus	13%	16%	15%
AIRPARIF (LH)	urbain	14%	15%	15%
AIRPARIF(V)	urbain	17%	15%	16%

Dépôt des HAP :

- Afin d'étudier les effets sur la santé des individus via l'ingestion d'aliments contaminés par les dépôts
- Prélèvement hebdomadaires ou mensuels
- Résultats à donner en $\mu\text{g}/\text{jour}$
- A l'étude dans le cadre du groupe CEN 21

Conclusions et recommandation :

- **Mesures fixes du B(a)P tous les 3 jours (24 h)**

AASQA concernées et nombre des sites : en fonction des concentrations rencontrées

- **Mesures indicatives (B(a)P, autres HAP et dépôt) tous les 6 jours**

AASQA concernées et nombre des sites : tous les 100 000 Km², 5 sites en France (sites EMEP, MERA...)

- **Utilisation des appareils haut débit**

- **Appliquer les normes existantes : ISO 12884 (CG/SM) ou prouver l'équivalence**

- **Entrée en vigueur**

20 jours après la publication au journal officiel

- **Mise en oeuvre**

Deux ans après la publication (fin 2006)

- **Rapport et réexamen**

Au plus tard le 31 décembre 2010