



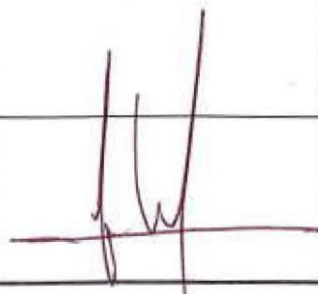
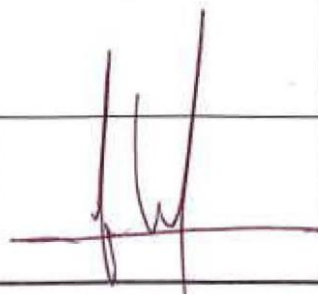
Suivi continu des laboratoires d'analyse des HAP dans les PM_{10}

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

SUIVI CONTINU DES LABORATOIRES D'ANALYSE HAP DANS LES PM₁₀

Alexandre ALBINET & Nathalie Bocquet (INERIS)

Mars 2017

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Alexandre ALBINET	Stéphane VERLHAC	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l'Unité CARA/CIME DRC	Technicien de l'Unité CARA/CIME DRC	Responsable du Pôle CARA DRC 
Visa		p/o 	



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (MEEM). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEEM et aux AASQA.

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

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS	9
2. ORGANISATION ET PARTICIPANTS.....	9
3. MATÉRIAUX D'ESSAIS ET COMPOSÉS CIBLÉS.....	10
4. HOMOGÉNÉITÉ ET STABILITÉ.....	11
5. ANALYSE STATISTIQUE DES RÉSULTATS	14
6. RÉSULTATS ET DISCUSSION	15
6.1 Benzo[a]pyrène	15
6.2 Benzo[a]anthracène	16
6.3 Benzo[b]fluoranthène	17
6.4 Benzo[k]fluoranthène	18
6.5 Benzo[j]fluoranthène	19
6.6 Indéno[1,2,3-cd]pyrène	20
6.7 Dibenzo[a,h]anthracène.....	21
6.8 Discussion des résultats du suivi continu.....	22
7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	23
8. RÉFÉRENCES	23

RÉSUMÉ

Le premier suivi des laboratoires prestataires des AASQA pour l'analyse des HAP a été organisé. L'objectif était de réaliser un contrôle continu sur toute une année des performances des laboratoires d'analyse des HAP et, le cas échéant, de se servir de ces résultats comme élément additionnel dans le processus de validation des données du suivi réglementaire par les AASQA. Ainsi, au cours de l'année 2016, des échantillons équivalents de filtres PM₁₀ (prélevés en parallèle) ont été envoyés de façon régulière (1 fois par mois) et en aveugle aux différents laboratoires prestataires des AASQA. Les 7 HAP indiqués dans la Directive européenne 2004/107/CE ont été ciblés au cours de cet exercice et les analyses ont été réalisées selon le référentiel national en vigueur. L'ensemble des matériaux envoyés aux participants lors de cette étude ont été évalués comme homogènes et stables sur la durée de l'exercice. Outre la comparaison des concentrations atmosphériques déterminées à partir des résultats fournis par chaque participant, la performance des laboratoires est évaluée au moyen du score Z. Les résultats obtenus ont permis de montrer des difficultés pour l'analyse des HAP notamment pour le Laboratoire 3 qui doit impérativement mettre en place des actions correctives et des contrôles qualité accrus. D'autres résultats d'analyses discutables ont été obtenus de façon ponctuelle par les autres participants et montrent que l'effort de contrôle qualité des analyses doit être soutenu. Les résultats ont aussi permis de mettre en évidence une réelle difficulté quant à l'analyse du dibenzo[a,h]anthracène qui est souvent rapporté comme inférieure à la limite de quantification. Au final, le bénéfice d'un tel exercice est certain et permet, au-delà d'un contrôle ponctuel que sont les CIL, d'avoir un suivi tout au long de l'année des performances des laboratoires. Ainsi, ce type de résultats pourrait être intégré dans la procédure de validation des données par les AASQA. L'exercice sera pérennisé sur l'année 2017 afin d'évaluer si les problématiques observées en 2016 sont toujours d'actualité en attendant l'organisation de la prochaine CIL HAP en 2018.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA tient à remercier l'ensemble des AASQA qui ont participé volontairement à cette étude Atmo Champagne-Ardenne (Atmo Grand Est), Atmo Poitou-Charentes (Atmo Nouvelle-Aquitaine), Lig'Air, Air PACA, Air Normand (Atmo Normandie). Le LCSQA remercie également la société Digitel pour la mise à disposition d'un préleveur pour pouvoir réaliser les prélèvements requis pour cette étude.

1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Depuis 2004, le LCSQA organise au moins tous les deux ans, des exercices de comparaison inter-laboratoires (CIL) pour la mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et notamment du benzo[a]pyrène (B[a]P) des solutions étalons, des matériaux de référence et des échantillons de particules d'air ambiant. Pour les AASQA ce type d'exercice facilite l'inter-comparabilité des données dans tout le territoire et permet d'estimer les incertitudes élargies relatives à l'analyse des HAP. Pour les laboratoires, ce type d'exercice permet l'identification des problèmes liés à l'analyse des HAP à de très faibles concentrations dans une matrice souvent complexe, avec comme objectif final l'adéquation et l'amélioration des techniques utilisées par rapport aux supports et à la matrice étudiée.

Les résultats obtenus par les laboratoires lors des dernières CIL 2014 et 2015 (Verlhac and Albinet, 2015) ont montré une très grande dispersion et une incertitude largement supérieure à 50 %, pour le B[a]P, objectif de qualité des données imposée par la Directive 2004/107/CE (European Official Journal, 2004). Ainsi, ce type d'exercice montre ses limites et plusieurs actions ont été proposées en 2016 afin d'améliorer la qualité des données produites par le dispositif de surveillance national. Ainsi, une journée de retour d'expériences (REX), auprès des laboratoires prestataires des AASQA, a été organisée en Juillet 2016 afin de comprendre les difficultés rencontrées lors de l'analyse des HAP et les corriger. Le compte rendu et documents associés sont disponibles sur le site web du LCSQA¹. En parallèle, le premier suivi des laboratoires prestataires des AASQA pour l'analyse des HAP a été organisé. L'objectif était de réaliser un contrôle continu sur toute une année des performances des laboratoires d'analyse des HAP et, le cas échéant, de se servir de ces résultats comme élément additionnel dans le processus de validation des données du suivi réglementaire par les AASQA.

2. ORGANISATION ET PARTICIPANTS

Au cours de l'année 2016, des échantillons équivalents de filtres PM₁₀ (prélevés en parallèle) ont été envoyés de façon régulière (1 fois par mois, 12 échantillons au total) et masquée (échantillons référencés par les AASQA participantes) aux différents laboratoires prestataires des AASQA.

Cinq AASQA sous-traitant leurs analyses HAP à quatre laboratoires différents se sont portées volontaires pour participer à cette étude (Tableau 1). Les échantillons prélevés en parallèle ont été envoyés directement aux AASQA participantes sur les portes filtres leurs appartenant permettant ensuite de se conformer aux pratiques propres à chacune sur la gestion des échantillons et ainsi d'assurer que ceux-ci ne soient pas identifiables. Dans le cas de Lig'Air, des prélèvements bas débit ont été réalisés et les échantillons collectés ont été envoyés pour analyse conformément à leur pratique habituelle, c'est-à-dire, un regroupement de 7 filtres.

¹ <http://www.lcsqa.org/1ere-journee-rex-cil-hap-lcsqa-laboratoires-analyses-prestataires-aasqa-04072016>

Tableau 1 : Liste des AASQA participantes à l'étude et laboratoires d'analyses HAP sous-traitants correspondant.

AASQA/Institut (Abréviation) Nom actuel	Laboratoire d'analyse Nom actuel	Remarques
Atmo Champagne-Ardennes (Atmo CA) Atmo Grand Est	Laboratoire 1	
Atmo Poitou-Charentes (Atmo PC) Atmo Nouvelle-Aquitaine	Laboratoire 2	-
Lig'Air	Laboratoire 3	-
Air PACA	Laboratoire 1	
Air Normand Atmo Normandie	Laboratoire 4	7 filtres bas débit regroupés
LCSQA-INERIS	Laboratoire 5	-

3. MATÉRIAUX D'ESSAIS ET COMPOSÉS CIBLÉS

Les matériaux d'essais (filtres air ambiant) ont été prélevés à l'INERIS au cours du mois de décembre 2015 en mettant en parallèle 6 préleveurs haut débit Digital DA-80 et 1 préleveur bas débit Partisol. La durée de prélèvement était de 24 h et la fraction PM₁₀ des particules a été prélevée. Le préleveur haut débit supplémentaire a permis de réaliser une analyse préalable des matériaux d'essais afin de déterminer un ordre d'envoi des filtres aux laboratoires d'analyses des HAP à respecter par chaque AASQA. Au final, 12 jeux de filtres ont été prélevés pour le suivi continu correspondant à l'envoi mensuel d'1 filtre au laboratoire par chaque AASQA.

Afin de pouvoir réaliser l'étude sur l'année, les échantillons ont été stockés par les AASQA au congélateur (<-10°C) dans des conditions compatibles avec celles spécifiées dans le guide méthodologique HAP 2015 pour une conservation sur une si longue période. Un suivi de stabilité sur les 12 mois de l'étude et de l'homogénéité des échantillons prélevés en parallèle a été réalisé. Pour cela 5 jeux de filtres (2 pour la stabilité et 3 pour l'homogénéité) ont été prélevés et analysés. Les HAP suivants ont été analysés. Ils représentent les 7 HAP indiqués dans la Directive européenne 2004/107/CE et qui doivent être mesurés dans l'air ambiant.

Benzo[a]pyrène (B[a]P)	Benzo[k]fluoranthène (B[k]F)
Benzo[a]anthracène (B[a]A)	Dibenzo[a,h]anthracène (DB[a,h]A)
Benzo[b]fluoranthène (B[b]F)	Indeno[1,2,3-cd]pyrène (Ind)
Benzo[j]fluoranthène (B[j]F)	

Les analyses ont été réalisées par les laboratoires prestataires des AASQA selon le référentiel en vigueur à savoir la norme NF EN 15549 (AFNOR, 2008), la spécification technique CEN XP/TS 16445 (AFNOR, 2013) et le guide méthodologique pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant et les dépôts (Albinet, 2015).

4. HOMOGÉNÉITÉ ET STABILITÉ

L'ensemble des matériaux envoyés aux participants lors de cette étude ont été soumis aux tests d'homogénéité et de stabilité semblables à ceux décrits dans la norme NF ISO 13528 (AFNOR, 2015) et dans les procédures internes INERIS pour l'organisation des comparaisons inter-laboratoires. Les analyses relatives à ces tests ont été réalisées par l'INERIS.

Un exemple de comparaison directe des concentrations atmosphériques déterminées par l'analyse des filtres d'évaluation de l'homogénéité des matrices prélevés avec les différents systèmes de collecte de PM₁₀ est présentée sur la Figure 1. Les résultats des préleveurs haut débit DA-80 semblent homogènes alors que les résultats obtenus avec le préleveur bas débit Partisol sont sensiblement différentes et les concentrations atmosphériques plus élevées. Cette différence entre ces deux types de préleveur, haut et bas débit, n'est pas nouvelle et montre une nouvelle fois la difficulté d'analyse des échantillons prélevés au moyen de systèmes bas débit. Il est donc difficile ici de réaliser et de conclure quant à l'homogénéité des matrices entre prélèvements haut et bas débit par l'analyse d'échantillons uniques de 24 h de prélèvement.

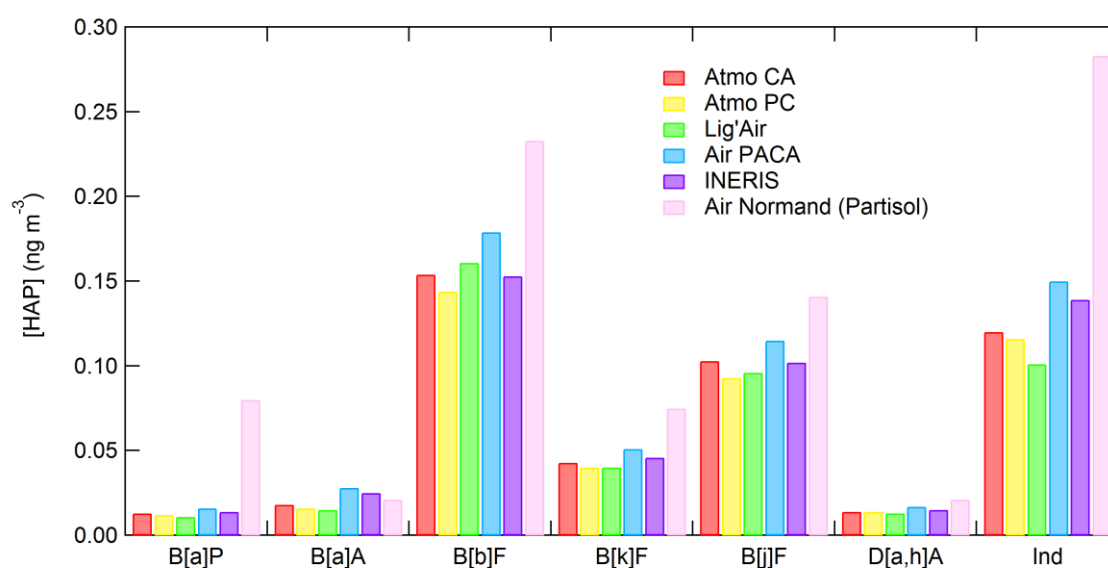


Figure 1 : Comparaisons des concentrations atmosphériques obtenues entre les prélèvements 24 h haut volume (DA-80) et bas volume (Partisol) pour évaluer l'homogénéité des matrices. L'indication des participants permet d'identifier les préleveurs utilisés pour l'échantillonnage. Toutes les analyses chimiques ont été réalisées par l'INERIS.

La Figure 2 présente les résultats d'homogénéité sur les 3 séries de filtres prélevés et analysés à cet effet sous la forme de la moyenne des rapports des concentrations atmosphériques obtenus pour chaque série de prélèvements entre un préleveur DA-80 *i* et la moyenne des 5 préleveurs DA-80 mis en parallèle. Les résultats obtenus montrent une bonne homogénéité entre les préleveurs et donc entre les matrices envoyées aux participants avec des écarts compris entre 7 et 20%. Les écarts les plus importants sont observés pour B[a]P et le B[a]A. Enfin, le préleveur utilisé pour les échantillons envoyés à Air PACA semble surestimer les concentrations.

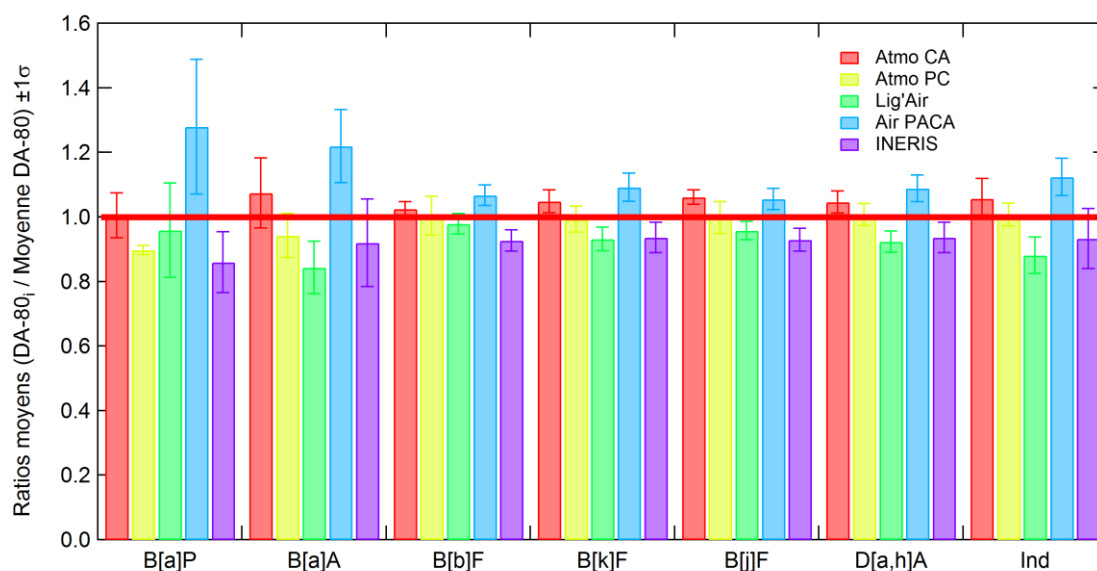


Figure 2 : Résultats des essais d'homogénéité des matériaux d'essais envoyés pour les prélèvements haut volume DA-80. L'indication des participants permet d'identifier les préleveurs utilisés pour l'échantillonnage. Toutes les analyses chimiques ont été réalisées par l'INERIS.

Les résultats du suivi de la stabilité sur 10 mois des 2 séries d'échantillons collectés à cet effet sont présentés sur la Figure 3. Aucune décroissance des quantités en HAP présentes sur les filtres n'est observée. Compte tenu des incertitudes de mesures pour l'analyse des ces composés, les échantillons peuvent être considérés comme stable sur la totalité de l'exercice à condition qu'ils aient été stockés dans des conditions analogues c'est-à-dire, au congélateur à une température <10°C.

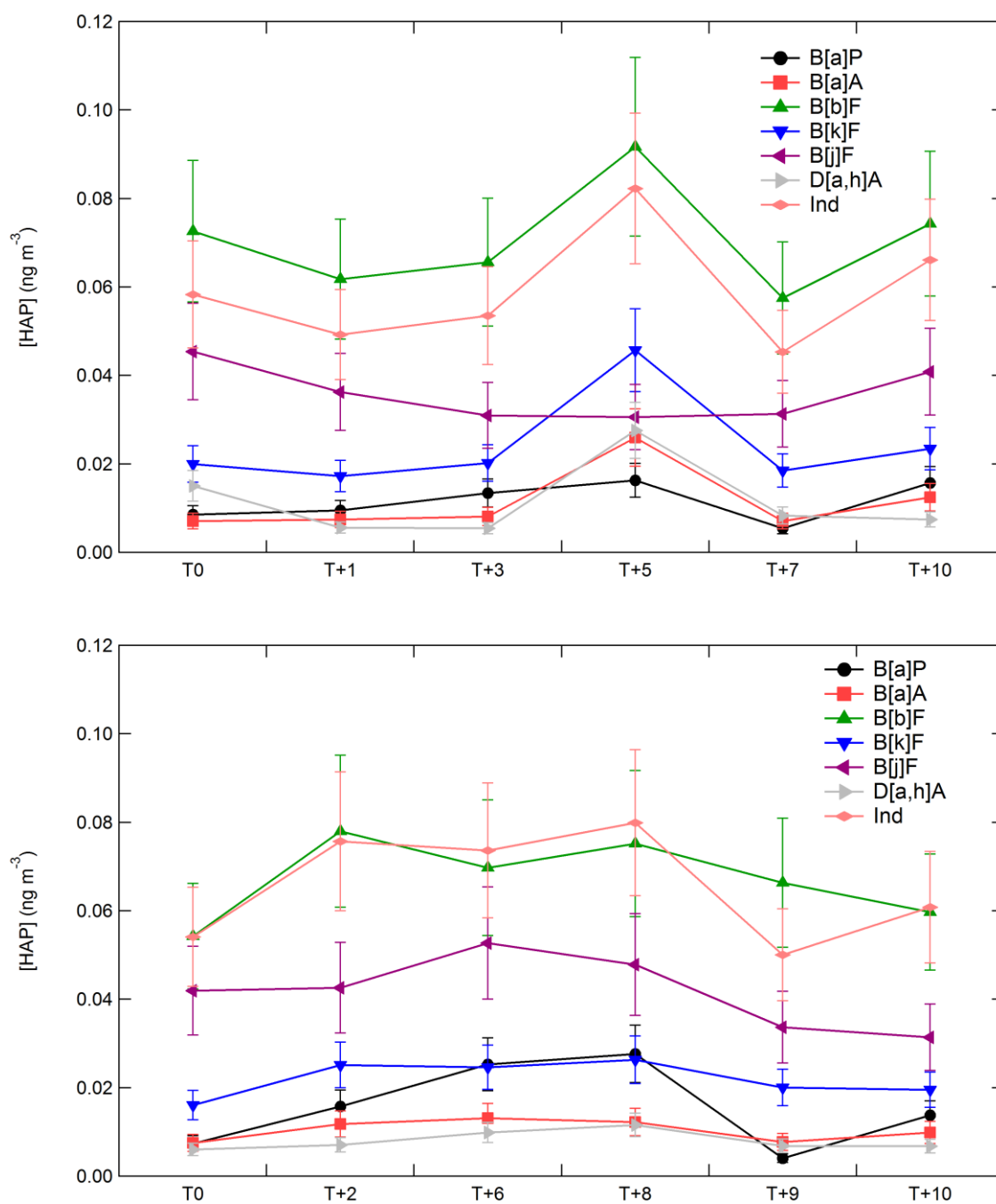


Figure 3 : Résultats des essais de stabilité sur 10 mois des matériaux d'essais envoyés pour les 2 séries de filtres haut-volume prélevés en parallèle. Les barres d'erreurs représentent les valeurs des incertitudes associées à la quantification des HAP ($k = 2$).

Au final, suite à ces tests, l'ensemble des matériaux d'essais envoyés aux participants ont été jugés suffisamment stables et homogènes sur la durée de l'essai.

5. ANALYSE STATISTIQUE DES RÉSULTATS

La performance des laboratoires est évaluée au moyen du score Z calculé de la façon suivante dans le cas d'un matériau d'essai préparé par l'INERIS :

$$Z_i = \frac{x - x_i}{\sigma}$$

Avec :

x : valeur pour l'évaluation d'aptitude $\Rightarrow$ médiane des résultats des participants obtenus.

x_i : valeur de rendu du résultat du participant i .

σ : écart type pour l'évaluation de l'aptitude choisit $\Rightarrow$ écart type sur l'ensemble des valeurs des résultats obtenus.

Déclenchement signal au regard de la valeur score Z_i	
NaN	Absence de score Z car valeurs non restituées
1,4	$ Z_i < 2$: score satisfaisant
2,3	$2 \leq Z_i \leq 3$: score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive
3,5	$ Z_i \geq 3$: score insatisfaisant nécessitant une action corrective (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables)
1,8	$1,8 \geq Z_i \geq 1,9$: score limite montrant un probable problème des résultats fournis

Pour tous les matériaux d'essai, lorsqu'un laboratoire rend un résultat inférieur à la limite de quantification (LQ), le résultat est accepté et la valeur donnée est notée et comptabilisée comme telle, mais, afin de ne pas biaiser le résultat final, elle est écartée par la suite par un avis d'expert avant la réalisation des tests statistiques.

Dans les tableaux de résultats des Z-scores, toutes les valeurs rapportées comme <LQ sont indiquées par une astérisque *. De plus, en raison de résultats systématiquement et significativement inférieurs (facteur 10 environ) par rapport aux autres participants, les résultats de mars et juin 2016 de Lig'Air/Laboratoire 3 ont été exclus pour les calculs statistiques.

Enfin, aucun calcul statistique n'a été réalisé sur les résultats d'analyse de filtres bas débit groupés (Air Normand/Laboratoire 4).

6. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats du suivi continu des laboratoires d'analyses des HAP du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air réalisé sur l'année 2016 sont présentés ci-après par HAP. La comparaison des concentrations atmosphériques déterminées à partir des résultats d'analyses fournis par chaque participant est accompagnée des résultats des calculs des Z-scores permettant d'évaluer les performances de chacun des laboratoires. Les résultats obtenus par Air Normand/Laboratoire 4 pour l'analyse groupée des 7 filtres bas débit Partisol prélevés en parallèle des filtres haut débit DA-80 correspondant à la période Février-Août 2016 sont également indiqués.

6.1 Benzo[a]pyrène

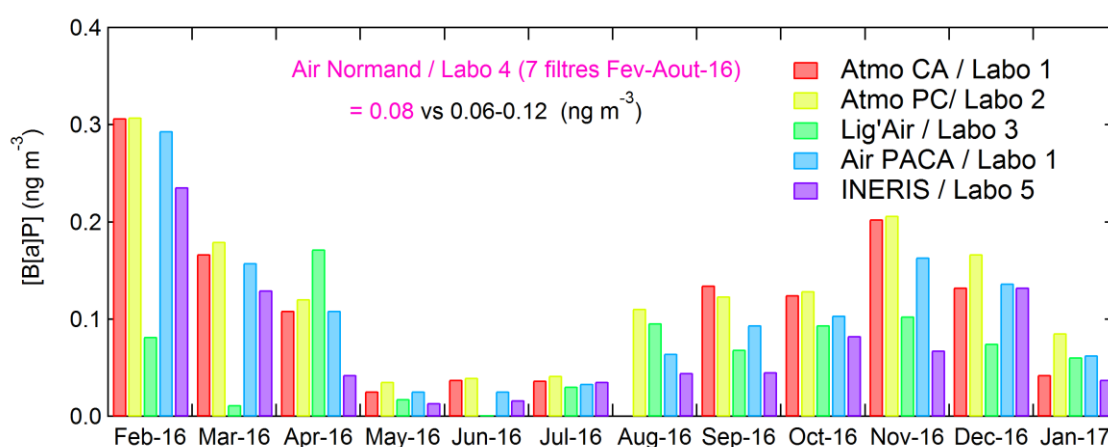


Figure 4 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour le B[a]P.

Tableau 1 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[a]P pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

B[a]P					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	0,1	0,1	-2,2	0,0	-0,6
mars-16	0,2	0,8	-7,1	-0,2	-1,5
avr-16	0,0	0,2	1,4	0,0	-1,4
mai-16	0,0	1,2	-0,9	0,0	-1,4
juin-16	0,5	0,8	-2,8*	-0,5	-1,4
juil-16	0,3	1,4	-1,3	-0,5	0,0
août-16	NaN	1,0	0,5	-0,5	-1,2
sept-16	1,1	0,8	-0,7	0,0	-1,3
oct-16	1,1	1,3	-0,5	0,0	-1,0
nov-16	0,6	0,7	-1,0	0,0	-1,6
déc-16	0,0	1,0	-1,8	0,1	0,0
janv-17	-0,9	1,3	0,0	0,1	-1,2

6.2 Benzo[a]anthracène

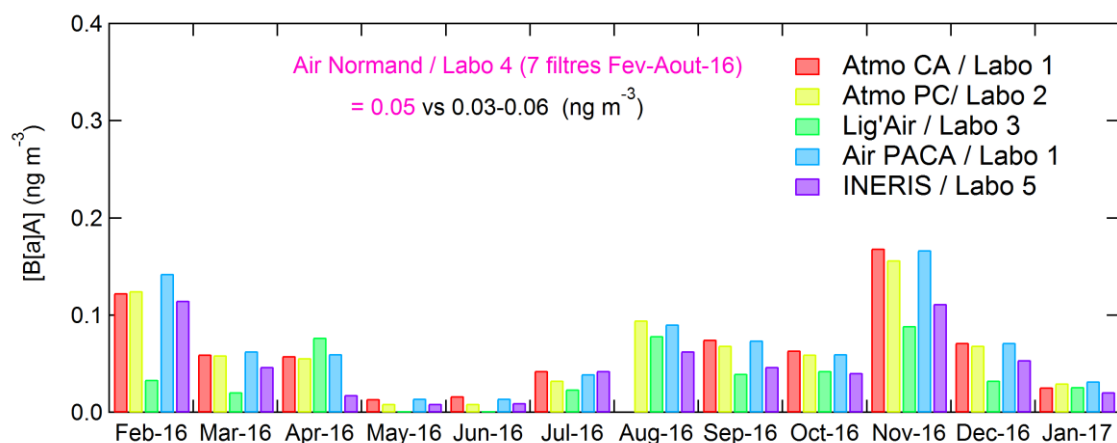


Figure 5 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour le B[a]A.

Tableau 2 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[a]A pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

B[a]A					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	0,0	0,0	-2,1	0,5	-0,2
mars-16	0,1	0,0	-2,2	0,2	-0,7
avr-16	0,0	-0,1	0,9	0,1	-1,8
mai-16	0,0	-1,6*	-4,1*	0,0	-1,7
juin-16	0,8	-1,5*	-3,8*	0,0	-1,2
juil-16	0,4	-0,8	-1,9	0,0	0,4
août-16	NaN	0,7	-0,4	0,4	-1,5
sept-16	0,4	0,0	-1,8	0,3	-1,3
oct-16	0,4	0,0	-1,5	0,1	-1,7
nov-16	0,3	0,0	-1,9	0,3	-1,3
déc-16	0,2	0,0	-2,1	0,2	-0,9
janv-17	-0,1	0,9	0,0	1,2	-1,3

6.3 Benzo[b]fluoranthène

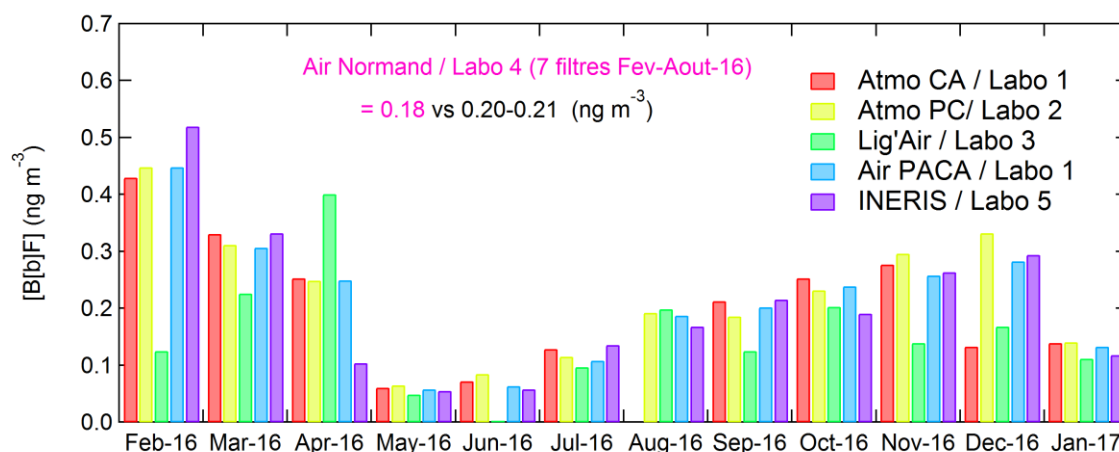


Figure 6 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour le B[b]F.

Tableau 3 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[b]F pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

B[b]F					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	-0,1	0,0	-2,1	0,0	0,5
mars-16	0,4	0,0	-2,0	-0,1	0,5
avr-16	0,0	0,0	1,4	0,0	-1,4
mai-16	0,5	1,2	-1,4	0,0	-0,5
juin-16	0,4	1,5	-5,6*	-0,4	-0,8
juil-16	0,9	0,0	-1,1	-0,4	1,4
août-16	NaN	0,2	0,7	-0,2	-1,6
sept-16	0,3	-0,4	-2,1	0,0	0,4
oct-16	0,8	0,0	-1,1	0,3	-1,6
nov-16	0,2	0,5	-2,0	-0,1	0,0
déc-16	-1,7	0,6	-1,3	0,0	0,1
janv-17	0,5	0,7	-1,6	0,0	-1,1

6.4 Benzo[k]fuoranthène

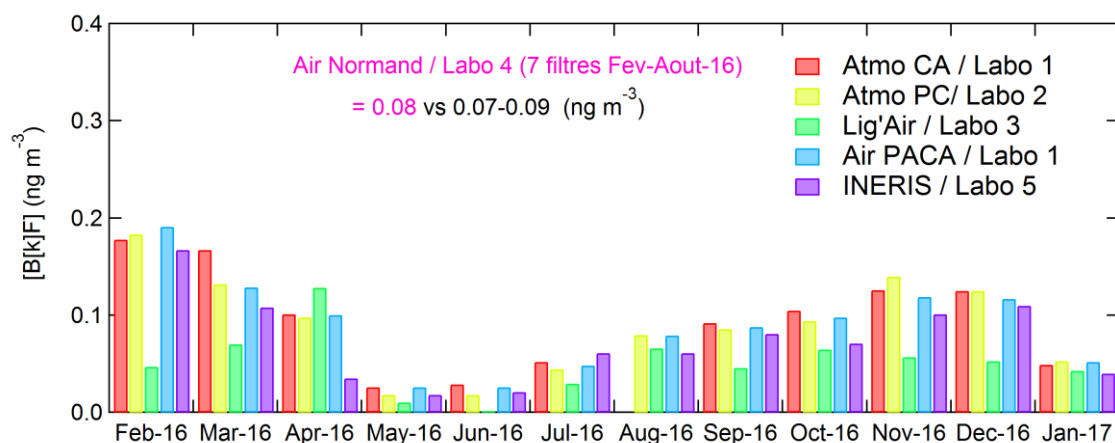


Figure 7 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour le B[k]F.

Tableau 4 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[k]F pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

B[k]F					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	0,0	0,1	-2,2	0,2	-0,2
mars-16	1,1	0,1	-1,7	0,0	-0,6
avr-16	0,0	-0,1	0,8	0,0	-1,9
mai-16	0,5	-0,5*	-1,6	0,5	-0,5
juin-16	0,8	-2,1*	-6,6*	0,0	-1,2
juil-16	0,3	-0,4	-1,7	0,0	1,1
août-16	NaN	0,7	-0,7	0,7	-1,3
sept-16	0,3	0,0	-2,1	0,1	-0,3
oct-16	0,6	0,0	-1,7	0,2	-1,3
nov-16	0,2	0,7	-1,9	0,0	-0,6
déc-16	0,2	0,3	-2,1	0,0	-0,2
janv-17	0,0	0,7	-1,1	0,5	-1,6

6.5 Benzo[j]fluoranthène

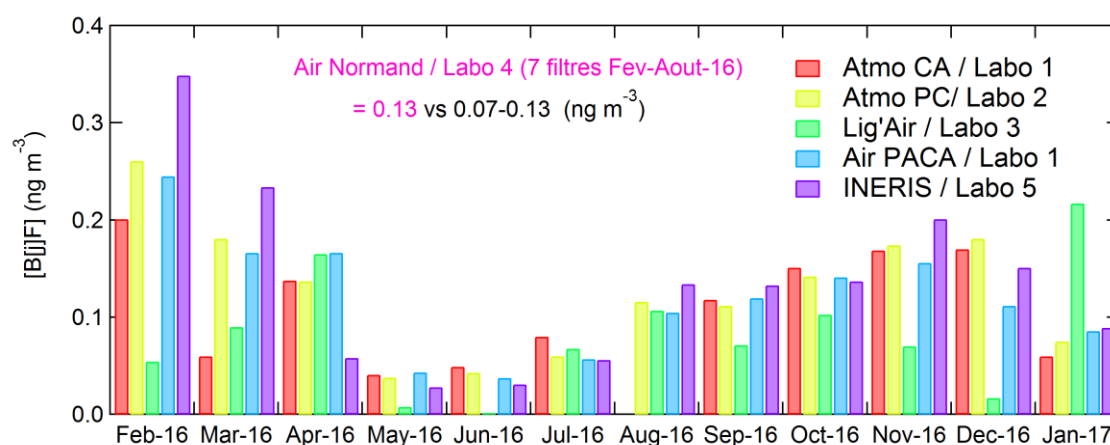


Figure 8 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour le B[j]F.

Tableau 5 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[j]F pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

B[j]F					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	-0,4	0,1	-1,8	0,0	1,0
mars-16	-1,5	0,2	-1,1	0,0	1,0
avr-16	0,0	0,0	0,6	0,6	-1,8
mai-16	0,2	0,0	-2,1	0,4	-0,7
juin-16	1,1	0,4	-5,1*	-0,4	-1,2
juil-16	2,0	0,0	0,8	-0,3	-0,5
août-16	NaN	0,4	-0,4	-0,5	1,7
sept-16	0,0	-0,3	-2,0	0,1	0,6
oct-16	0,6	0,1	-2,0	0,0	-0,2
nov-16	0,0	0,1	-2,0	-0,3	0,6
déc-16	0,3	0,4	-2,0	-0,6	0,0
janv-17	-0,4	-0,2	2,0	0,0	0,0

6.6 Indéno[1,2,3-cd]pyrène

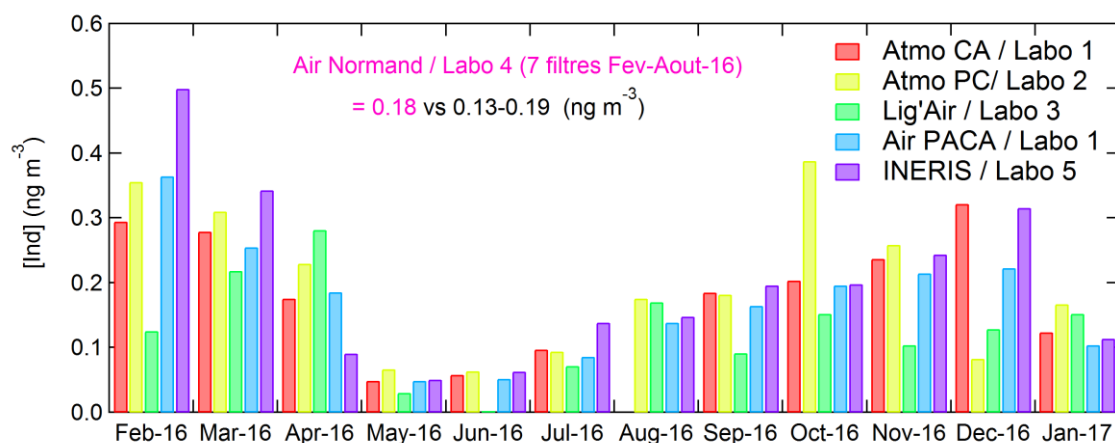


Figure 9 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour l'Ind.

Tableau 6 : Résultats des Z-scores obtenus pour l'Ind pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

Ind					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	-0,5	0,0	-1,7	0,1	1,1
mars-16	0,0	0,6	-1,3	-0,5	1,3
avr-16	-0,2	0,6	1,3	0,0	-1,3
mai-16	0,0	1,3	-1,5	0,0	0,1
juin-16	-0,5	0,6	-11,1*	-1,6	0,5
juil-16	0,1	0,0	-0,9	-0,4	1,8
août-16	NaN	1,0	0,6	-1,1	-0,6
sept-16	0,1	0,0	-2,2	-0,4	0,3
oct-16	0,1	2,1	-0,5	0,0	0,0
nov-16	0,0	0,4	-2,1	-0,4	0,1
déc-16	0,9	-1,3	-0,9	0,0	0,9
janv-17	0,0	1,6	1,0	-0,8	-0,4

6.7 Dibenzo[a,h]anthracène

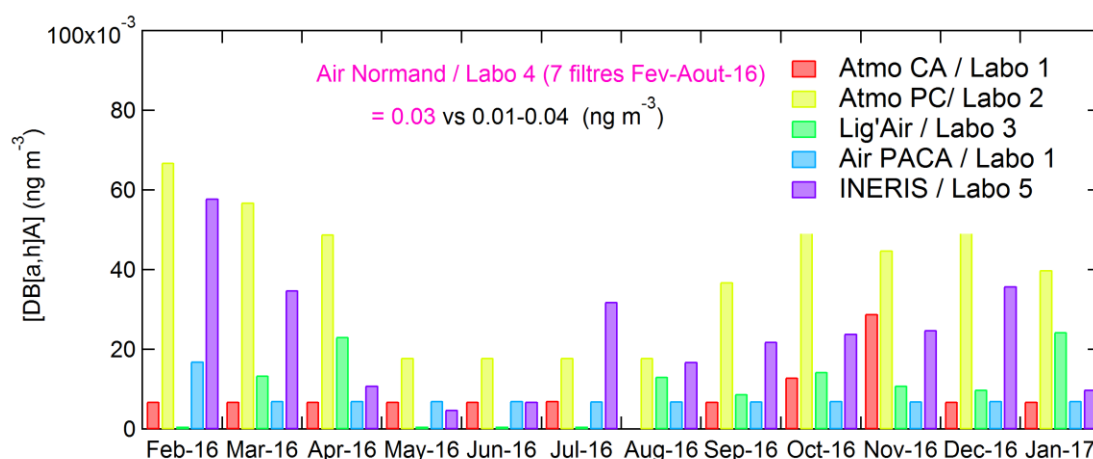


Figure 10 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2016 d'analyse des HAP obtenus pour le DB[a,h]A.

Tableau 7 : Résultats des Z-scores obtenus pour DB[a,h]A pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2016. Les valeurs <LQ sont indiquées par *.

DB[a,h]A					
Mois	Atmo CA / Labo 1	Atmo PC / Labo 2	Lig'Air / Labo 3	AirPACA / Labo 1	INERIS / Labo 5
févr-16	-0,3*	1,6	-0,5*	0,0	1,3
mars-16	-0,3*	2,0	0,0	-0,3*	1,0
avr-16	-0,2*	2,1	0,7	-0,2*	0,0
mai-16	0,0*	1,7*	-1,0*	0,0*	-0,3
juin-16	0,0*	1,7*	-1,0*	0,0*	0,0
juil-16	0,0*	0,9*	-0,5*	0,0*	2,0
août-16	NaN	0,5*	-0,4	-1,7*	0,4
sept-16	-0,1*	2,2	0,0	-0,1*	1,0
oct-16	0,0*	2,2	0,0	-0,3*	0,4
nov-16	0,2	1,3	-1,0	-1,2*	0,0
déc-16	-0,1*	2,2	0,0	-0,1*	0,8
janv-17	-0,5*	1,9	0,8	-0,5*	0,0

6.8 Discussion des résultats du suivi continu

De façon générale, les résultats obtenus montrent, pour le Laboratoire 3, des Z-scores insatisfaisants récurrents quel que soit le HAP considéré. Certains résultats ne sont pas acceptables tels qu'en mars pour le B[a]P, mai pour le B[a]A et juin pour tous les HAP. De plus nombre d'autres résultats semblent discutables avec des Z-scores proches de 2 en valeur absolue. Il est intéressant de remarquer que l'ensemble des Z-scores discutables ou insatisfaisants obtenus par ce participant sont négatifs montrant donc une sous-estimation des concentrations par rapport aux autres participants. La récurrence des mauvais résultats obtenus et la sous-estimation des concentrations semble montrer un problème analytique inhérent probablement à l'extraction des échantillons. Le LCSQA recommande à ce laboratoire d'augmenter de façon significative les contrôles qualité et notamment les contrôles d'efficacité d'extraction des échantillons. Enfin, la validation des résultats d'analyses fournis tout au long de l'année par ce laboratoire et notamment quand les Z-scores sont discutables ou insatisfaisants est à discuter. Les AASQAs dont ce laboratoire est sous-traitant pour l'analyse des HAP sont invitées à s'en rapprocher et demander un surcroît de contrôle qualité dans leur cahier des charges.

Mis à part Air PACA/Laboratoire 1 les autres participants présentent également, de façon plus ponctuelle, des résultats discutables ou avec des Z-scores proches de 2. Le Laboratoire 5 présente des Z-scores proche de 2 pour le B[a]A, B[k]F, B[j]F en avril et Ind en juillet 2016. Le Laboratoire 2 montre 2 résultats discutables en juin et octobre 2016 pour le B[k]F avec une valeur <LQ et l'Ind. Enfin Atmo CA/Laboratoire 1 montre un résultat discutable en juillet 2016 pour le B[j]F et une absence de résultats pour tous les HAP en août 2016.

Le cas du DB[a,h]A est plus singulier. En effet, une grande partie des résultats a été rendue <LQ quelle que soit le participant concerné ou l'échantillon. Les calculs des Z-scores présentés ont été réalisés dans ce cas en prenant en compte toutes les valeurs et les résultats présentés ne sont probablement pas représentatifs. Ces résultats montrent une difficulté quant à la quantification de ce composé. Enfin, on peut remarquer que la LQ pour ce composé par le Laboratoire 2 est significativement plus élevée que pour les autres laboratoires. Le LCSQA recommande donc un effort particulier pour ce composé par ce laboratoire afin d'abaisser cette LQ car même si ce composé est présent en faibles concentrations dans l'atmosphère, il en demeure pas moins un des HAP les plus toxiques.

Enfin, les résultats obtenus par le participant Air Normand/Laboratoire 4 pour l'analyse groupée de 7 filtres bas débit Partisol sont tout à fait cohérents avec les concentrations moyennes obtenues prenant en compte les filtres haut débit DA-80 de la même période. Cela montre finalement une bonne homogénéité des matrices échantillonnées dans cette configuration analytique. Si les résultats obtenus sont satisfaisant, ce mode de fonctionnement d'analyse groupée ne permet cependant pas, dans le cadre de cet exercice, de réaliser un suivi continu des performances d'analyse des HAP du Laboratoire 4.

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le premier suivi continu des performances des laboratoires d'analyse des HAP dans le PM₁₀ a été organisé et réalisé en 2016. Les résultats montrent des difficultés inhérentes pour l'analyse de ces composés notamment pour le Laboratoire 3 qui doit impérativement mettre en place des actions correctives et des contrôles qualité accrus. Les AASQA travaillant avec ce prestataire sont ainsi invitées à s'en rapprocher pour la validation de leurs données de 2016 et à demander un surcroît de contrôle qualité dans leur cahier des charges. D'autres résultats d'analyses discutables ont été obtenus de façon ponctuelle par les autres participants et montrent que l'effort de contrôle qualité des analyses doit être soutenu. Les résultats ont aussi permis de mettre en évidence une réelle difficulté quant à l'analyse du dibenzo[a,h]anthracène qui est souvent rapporté <LQ. De plus, le Laboratoire 2 devrait consentir à faire un effort afin d'améliorer la LQ pour ce composé. Au final, le bénéfice d'un tel exercice est certain et permet au-delà d'un contrôle ponctuel que sont les CIL d'avoir un suivi tout au long de l'année les performances des laboratoires. Ainsi, ce type de résultats pourrait être intégré dans la procédure de validation des données par les AASQA. L'exercice sera pérennisé sur l'année 2017 afin d'évaluer si les problématiques observées en 2016 sont toujours d'actualité en attendant l'organisation de la prochaine CIL HAP en 2018.

8. RÉFÉRENCES

- AFNOR, 2008. NF EN 15549 - Qualité de l'air – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant. AFNOR.
- AFNOR, 2013. XP CEN/TS 16645 - Air ambiant - Mesurage pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indéno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène. AFNOR.
- AFNOR, 2015. NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires. AFNOR.
- Albinet, A., 2015. Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts. LCSQA-INERIS.
- European Official Journal, 2004. Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air., Official Journal, pp. 3-16.
- Verlhac, S., Albinet, A., 2015. European Interlaboratory Comparison for the analysis of PAH in ambient air. LCSQA.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org