LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

GUIDE METHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) DANS L'AIR AMBIANT ET DANS LES DEPOTS

INERIS maîtriser le risque pour un développement durable | LNE Le progrès, une passion à partager | MINES Douai

"L'expertise au service de la qualité de l'air"

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

GUIDE METHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) DANS L'AIR AMBIANT ET DANS LES DEPOTS

Alexandre ALBINET

Octobre 2015

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Alexandre ALBINET	Eva LEOZ	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur de l'Unité Chimie, Métrologie, Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Chimie, Métrologie, Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle Caractérisation de l'environnement Direction des Risques Chroniques
Visa			

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE 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'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). 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 MEDDE 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 MATIERES

RESUME **9**

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS **11**

1. INTRODUCTION **12**

2. RECOMMANDATIONS POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU BENZO[A]PYRENE (B[A]P) ET DES AUTRES HAP DE LA DIRECTIVE DANS L'AIR AMBIANT **12**

2.1 Normes disponibles 13

2.1.1 NORME EUROPEENNE NF EN 15549 13

2.1.2 Spécification technique XP CEN/TS 16645 13

2.2 Composés à mesurer 14

2.3 Prélèvements 15

2.3.1 Appareil de prélèvement 16

2.3.1.1 Etalonnage de l'appareil 16

2.3.1.2 Nettoyage de l'appareil 17

2.3.1.3 Transport de l'appareil 17

2.3.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain 17

2.3.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain 17

2.3.2 « Denuder » à ozone 17

2.3.3 Supports de prélèvement 18

2.3.3.1 Type des filtres 18

2.3.3.2 Mousses en polyuréthane (PUF) 19

2.3.3.3 Conditionnement et stockage 19

2.3.3.4 Blancs des filtres de laboratoire 19

2.3.3.5 Manipulation et préparation des supports avant prélèvement 20

2.3.4 Mise en œuvre du prélèvement 20

2.3.4.1 Transport des supports de prélèvement avant et après prélèvement 20

2.3.4.2 Durée du prélèvement 21

2.3.4.3 Fréquence du prélèvement 21

[a] A terme ce type d'information avec un nombre de HAP suffisamment important pourrait permettre de réaliser des études d'envergure d'évolution à long terme ou de sources de HAP (Albinet et al., 2012, Albinet and Balbiani, 2013, Albinet and Beauchamp, 2014). 22

2.3.4.4 Blancs des filtres de terrain 22

2.3.4.5 Stockage des échantillons après prélèvement (dans le préleveur) 22
2.3.4.6 Stockage des échantillons après prélèvement (au laboratoire) 24
2.3.4.7 Transport des échantillons après prélèvement 25
2.3.4.8 Données complémentaires 25
2.4 Analyse des HAP 25
2.4.1 Stockage avant analyse 25
2.4.2 Blancs des réactifs de laboratoire 26
2.4.3 Limites de détection et de quantification 26
2.4.4 Extraction des filtres et concentration de l'extrait 28
2.4.4.1 Rendement d'extraction 29
2.4.5 Purification de l'extrait 29
2.4.6 Analyse 29
2.5 Rendu des résultats 30
2.5.1 Gestion des blancs 30
2.5.2 Expression des résultats 31
2.6 Estimation des incertitudes 32
2.6.1 Incertitudes liées au prélèvement et au transport 32
2.6.2 Incertitudes liées à l'analyse 33
2.7 Exercices de comparaisons inter-laboratoires (CIL) 34

3. PRELEVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES 36

4. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DEPOTS 37
4.1 Norme NF EN 15980 37
4.2 Dépôt atmosphérique total 38
4.3 HAP à mesurer 38
4.4 Sites de prélèvements 38
4.5 Prélèvement 39
4.5.1 Appareil de prélèvement 39
4.5.1.1 Nettoyage du collecteur 39
4.5.1.2 Placement du collecteur 40
4.5.2 Mise en place du prélèvement 40
4.5.2.1 Durée et fréquence du prélèvement 40
4.5.2.2 Récupération, transport des échantillons collectés 40
4.5.3 Blancs de terrain 41
4.5.4 Stockage avant analyse 41
4.5.5 Blancs de laboratoire 41
4.5.6 Limites de détection et de quantification 41
4.5.7 Méthode analytique 42
4.6 Rendu des résultats 42
4.7 Estimation des incertitudes 42

5. MODELISATION 44
5.1 Méthodes de modélisation 44
5.2 Techniques d'estimation objective 46
5.3 Estimation des incertitudes..... 47
6. CAHIER DES CHARGES POUR LES ANALYSES DE HAP 47
7. REFERENCES 48
8. LISTE DES ANNEXES.....51

RESUME

Ce rapport est une mise à jour du dernier rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant rédigé en décembre 2011 (Albinet, 2011).

Ce guide est à considérer comme le référentiel français en termes d'exigence de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant en se basant sur les normes NF EN 12341 (AFNOR, 2014), norme NF EN 15549 (AFNOR, 2008), spécification technique XP CEN/TS 16645 (AFNOR, 2013)] et dans les dépôts en se basant sur la norme NF EN 15980 (AFNOR, 2011e).

Il s'articule de la façon suivante :

- ✓ **Un chapitre sur le prélèvement et l'analyse du benzo[a]pyrène (B[a]P) et des 6 autres HAP de la Directive 2004/107/CE dans l'air ambiant** :

Les mises à jour concernent :

- L'intégration de l'ensemble des résolutions prises à l'unanimité en CS « benzène-HAP-métaux lourds » et approuvée en CPS depuis 2011 (disponibles sur le site web du LCSQA : http://www.lcsqa.org/commissions-suivi-groupes-travail/resolutions-adoptees);

- L'intégration des exigences de la spécification technique XP CEN/TS 16645 pour le prélèvement et l'analyse des 6 autres HAP de la Directive (et du B[g,h,i]P) dans les PM_{10} dans l'air ambiant ;

- L'intégration des exigences de la norme NF EN 12341 relative au prélèvement des PM_{10} et applicable pour le prélèvement des HAP particulaires ;

- Des recommandations sur l'estimation des incertitudes qui font référence aux fichiers Excel mis à disposition par le LCSQA auprès des AASQA ;

- Les résultats des derniers exercices de comparaisons inter-laboratoires organisés par le LCSQA (section 2.7).

- ✓ **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse autour des sources ponctuelles** :

Le traitement de cette problématique dans la Directive 2004/107/CE n'est pas très clair et la CS « Benzène - HAP- Métaux » doit encore travailler dessus pour proposer la meilleure méthode possible pour appréhender ce type de sources pour la surveillance des HAP.

- ✓ **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts** :

Une adéquation du guide et des procédures mise en œuvre dans la cadre du dispositif MERA et des sites ruraux nationaux a été faite.

- ✓ **Un chapitre concernant la modélisation** :

Les textes réglementaires européens introduisent la prise en compte de la modélisation et de l'analyse objective de manière conditionnelle, afin de produire un niveau d'information sur la qualité de l'air, complémentaire aux mesures. Ce chapitre propose des éléments de définition de l'estimation objective et fait un état des études de modélisation des concentrations atmosphériques des HAP qui ont été menées par différents acteurs.

- ✓ **Un chapitre proposant une liste des éléments essentiels que les AASQA doivent faire apparaître dans leur cahier des charges lors de leur demande de réalisation des analyses des HAP auprès de leurs laboratoires prestataires.**

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA remercie tous les membres de la CS « Benzène - HAP - Métaux » pour leur travail et leur participation pour la rédaction et la validation de ce guide.

1. INTRODUCTION

Comme préconisé dans la IVème directive fille (2004/107/CE) (European Official Journal, 2004), la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des métaux dans l'air ambiant est obligatoire dans les états membres depuis le 15 février 2007.

L'expérience acquise par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) permet de mettre en évidence les difficultés liées à la mise en place de la surveillance de ces composés sur le terrain. En parallèle, le LCSQA/INERIS participe aux discussions du groupe CEN/TC 264/WG21 afin d'apporter et de recevoir des informations de premier ordre concernant les préconisations et/ou contraintes relatives à la surveillance des HAP dans l'air ambiant.

Les enseignements tirés des travaux menés en étroite collaboration entre les AASQA, les laboratoires d'analyse, le LCSQA, le CEN ainsi que des discussions qui ont eu lieu dans le cadre de la Commission de Suivi (CS) « Benzène- HAP - Métaux », ont permis de réaliser une mise à jour du rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant rédigé en première version en 2007 et déjà mis à jour en 2008 et 2011.

2. RECOMMANDATIONS POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU BENZO[A]PYRENE (B[A]P) ET DES AUTRES HAP DE LA DIRECTIVE DANS L'AIR AMBIANT

Ce chapitre se conçoit comme le référentiel français en termes d'exigences de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour l'analyse du B[a]P et des 6 autres HAP dans les PM_{10} comme préconisé par la Directive 2004/107/CE ainsi que du benzo[g,h,i]pérylène (B[g,h,i]P).

Basé sur la norme NF EN 15549 (AFNOR, 2008), sur la XP CEN/TS 16645 (AFNOR, 2013) et la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) (pour le prélèvement des PM_{10}) il préconise des critères de qualité des prélèvements, d'analyse des échantillons avec notamment des exigences sur les limites de quantification (LQ) et de détection (LD) et sur la gestion des blancs qui doivent être pris en compte par les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA. Il doit être considéré comme un cahier des charges à l'usage des laboratoires d'analyse de HAP.

Il convient de noter que, lors de la lecture de ce rapport, en dehors des mentions précises des textes réglementaires (Directive 2004/107/CE, norme NF EN 15549 et XP CEN/TS 16645) les recommandations qui suivent sont issues de l'expérience du LCSQA/INERIS (travaux du LCSQA et travaux de recherche) et des AASQA en matière de prélèvement et d'analyse des HAP dans l'air.

De plus, il est important de signaler que la norme NF EN 15549 a été rédigée exclusivement pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant. Dans la mesure où d'autres HAP doivent être surveillés, comme cela est indiquée par la Directive, des recommandations spécifiques des 6 HAP autres que le B[a]P (et le B[g,h,i]P) sont indiquées dans la XP CEN/TS 16645. La révision future de la norme NF EN 15549

permettra de prendre en compte l'ensemble des HAP indiqués dans la Directive 2004/107/CE.

2.1 Normes disponibles

Comme indiqué précédemment, toutes les dispositions de la norme NF EN 15549 (AFNOR, 2008) et de la XP CEN/TS 16645 (AFNOR, 2013) doivent être mises en œuvre pour l'analyse des HAP de la Directive et du B[g,h,i]P. Pour l'analyse des autres HAP (16 HAP US-EPA par exemple) les méthodes normalisées de l'ISO peuvent être utilisées. Pour la partie prélèvement, les dispositions de la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) et notamment pour des prélèvements autres que ceux réalisés avec des préleveurs 2,3 m^3 h^{-1} (Leckel) doivent être mises en œuvre.

2.1.1 NORME EUROPEENNE NF EN 15549

Qualité de l'air – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant.

Cette norme est applicable pour un domaine de concentrations atmosphériques en B[a]P compris entre 0,04 ng.m^{-3} et 20 ng.m^{-3}. Elle ne concerne que le B[a]P qui doit être mesuré sur les particules PM_{10} avec un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014). Les filtres utilisés doivent être en fibres de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm. La durée de prélèvement est de 24 heures (imposé par la Directive 2004/107/CE).

Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le reflux, le bain à ultrasons, l'ASE et les micro-ondes.

Plusieurs solvants d'extraction, voire des mélanges de solvants, sont également proposés : toluène, dichlorométhane, hexane/acétone, dichlorométhane/hexane. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée si besoin est. Deux méthodes analytiques sont possibles :

- analyse par HPLC/Fluorescence ou barrettes de diodes, avec, par exemple, l'utilisation du 6-methylchrysène comme étalon interne.
- analyse par GC/MS avec, par exemple, l'utilisation du perylène-d12 comme étalon interne.

L'incertitude de mesure élargie (pour un intervalle de confiance à 95 %) doit être inférieure à 50 % (imposée par la Directive 2004/107/CE).

2.1.2 Spécification technique 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[g,h,i]perylène.

Cette spécification technique doit être appliquée au même titre que la norme NF EN 15549 et, en attendant la révision de cette dernière et l'harmonisation des deux documents, elle a la même valeur réglementaire qu'une norme. Elle est applicable pour un domaine de concentrations atmosphériques d'environ 0,04 ng.m^{-3} à environ 20 ng.m^{-3} pour le benz[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[j]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, l'indéno[1,2,3-cd]pyrène et le benzo[g,h,i]perylène et de 0,02 ng.m^{3} à environ 2 ng.m^{-3} pour le dibenz[a,h]anthracène.

Elle ne concerne que ces composés associés aux particules PM_{10} qui doivent être prélevées avec un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014). Les filtres utilisés doivent être en fibres de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm. La durée de prélèvement est de 24 heures (imposée par la Directive 2004/107/CE).

Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le reflux, le bain à ultrasons, l'ASE et les micro-ondes. Plusieurs solvants d'extraction, voire des mélanges de solvants, sont également proposés : toluène, dichlorométhane, hexane/acétone, dichlorométhane/hexane. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée si besoin est. Deux méthodes analytiques sont possibles :

- analyse par HPLC/Fluorescence ou barrettes de diodes, avec, par exemple, l'utilisation du 6-methylchrysène comme étalon interne.

- analyse par GC/MS avec, par exemple, l'utilisation du perylène-d12 comme étalon interne.

Les incertitudes de mesure élargies (pour un intervalle de confiance à 95 %) maximales ont été évaluées comme comprises entre 60 et 106 % selon les composés (Annexe E informative de la XP CEN/TS 16645).

2.2 Composés à mesurer

Le composé à mesurer sur tous les sites est le B[a]P sur la fraction PM_{10} (le B[a]P se trouve majoritairement en phase particulaire). Dans la Directive 2004/107/CE, une liste de 6 HAP supplémentaires, à mesurer sur un nombre limité de sites, est donnée afin d'évaluer la contribution du B[a]P dans le mélange des HAP.

Au final, les composés à mesurer sont au nombre de 7 minimum sur au minimum 1 site par région : Benzo[a]pyrene (B[a]P), benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), indéno[1,2,3-cd]pyrène (INP) et dibenzo[a,h]anthracène (DB[a,h]A). Etant donné que tous les composés proposés par la Directive se trouvent essentiellement en phase particulaire, un prélèvement sur filtre reste suffisant et la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 préconisent exclusivement un prélèvement sur filtre.

Lors du programme pilote organisé en 2002, la contribution du B[a]P par rapport à la somme des 7 HAP (B[a]P/Σ_7HAP) de la Directive a été évaluée entre 15 et 20 % (17 %) en moyenne tous sites confondus. Dans le cas où les mesures ne confirmeraient pas ce ratio, la commission devrait être alertée. Une étude récente du LCSQA a montré qu'en France les ratios observés de B[a]P/Σ_7HAP sont du même ordre de grandeur que ceux observés lors du programme pilote (Albinet et al., 2012). Cependant, les tendances à long terme ont montré une évolution de celui-ci et surtout une disparité géographique de celle-ci entre l'Ile de France et Rhône-Alpes peut être en lien avec les sources de HAP ou la climatologie. Cette étude a mis en avant que le choix du B[a]P en tant que HAP représentatif unique d'une contamination chronique est probablement discutable mais aussi, et surtout, que la surveillance effective des 7 HAP de la Directive est essentielle sur un nombre conséquent de sites.

2.3 Prélèvements

Le choix de l'appareil de prélèvement doit se faire en fonction des indications de la Directive 2004/107/CE et sur la base de la liste des appareils homologués (http://www.lcsqa.org/homologation-appareils-mesure) :

- 24 h de prélèvement ;
- mesure du B[a]P et des autres HAP dans la fraction PM_{10} [équivalent à NF EN 12341 (AFNOR, 2014)].

De plus, le choix sera fait en fonction de la capacité des laboratoires d'analyse à atteindre les gammes d'application et des limites de quantification indiquées par la norme NF EN 15549 et la XP CEN/TS 16645 qui sont variables en fonction du volume de prélèvement. Les limites de détection spécifiées par la norme NF EN 15549 doivent être en-dessous de 4 % de la valeur cible (1 ng.m^{-3} de B[a]P en moyenne annuelle), c'est-à-dire, en-dessous de 0,04 ng.m^{-3} de B[a]P.

Ceci correspond à :

- 1 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 24 m^3 d'air (prélèvement bas débit à 1 m^3 h^{-1}) ;
- 2 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 55 m^3 d'air (prélèvement moyen débit à 2,3 m^3 h^{-1}) ;
- 29 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 720 m^3 d'air (prélèvement haut débit à 30 m^3 h^{-1}).

Pour les 6 autres HAP, la XP CEN/TS 16645 précise que les limites de détection doivent être inférieures à 0,04 ng.m^{-3}. Si les 3 espèces de benzofluoranthène sont analysées ensemble, leur limite de détection cumulée doit être inférieure à 0,1 ng.m^{-3}. Si le B[j]F est analysé par HPLC/FLD, sa limite de détection est d'environ 0,4 ng.m^{-3}.

Pour rappel, les concentrations du B[a]P ainsi que des autres HAP peuvent être très faibles en période estivale et sur des sites très éloignés de sources directes de pollution.

2.3.1 Appareil de prélèvement

La Directive 2004/107/CE, la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 imposent l'utilisation d'un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014). De ce fait, un appareil de référence ou des appareils équivalents à cette norme doivent être utilisés qu'ils soient à bas, moyen et/ou haut débit. Il convient de consulter la liste des appareils homologués sur le site web du LCSQA (http://www.lcsqa.org/homologation-appareils-mesure).

Compte tenu des incertitudes de mesure fixées par la Directive 2004/107/CE (50 %)pour le B[a]P ainsi que des résultats obtenus lors des comparaisons entre différents laboratoires d'analyses (comparaisons inter-laboratoires) réalisées par le LCSQA/INERIS depuis 2004 (voir rapports LCSQA, « Comparaison inter-laboratoires (CIL) sur les HAP dans l'air ambiant » de 2004, 2006, 2008, 2009, 2010, 2012 et 2014), **le LCSQA recommande, dans l'état actuel des performances analytiques des laboratoires, l'utilisation d'un appareil haut débit (débit supérieur à 15 m^3/h) muni d'une tête PM_{10} équivalente à la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014).**

L'utilisation d'un appareil haut débit permet d'éviter des difficultés analytiques dues aux faibles concentrations atmosphériques des HAP en période estivale, ou sur des sites très éloignés de sources directes de pollution, et aux limites de détection des laboratoires qui conduisent à une dispersion importante des résultats et à un non-respect des incertitudes fixées par la Directive.

2.3.1.1 Etalonnage de l'appareil

Les contrôles d'étanchéité et les procédures d'étalonnage sont normalement décrits dans les manuels d'utilisation des appareils de prélèvement et doivent être effectués selon la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014). Par ailleurs, les procédures qualité, en vigueur dans les AASQA, précisent bien la fréquence ainsi que les méthodes d'étalonnage les plus appropriées.

Pour la plupart des appareils de prélèvement, 3 grandeurs sont à étalonner : la température, la pression et le débit.

- La température :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un thermomètre de référence doit être réalisé. Un étalonnage est indispensable lors du déplacement de l'appareil dans des zones géographiques présentant des conditions climatiques significativement différentes (e.g. zone maritime vers zone d'altitude).

- La pression :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un baromètre de référence doit être réalisé.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé (notamment, sur des lieux situés à des altitudes différentes), un étalonnage systématique est indispensable.

- Le débit :

Une vérification du débit avec étalonnage au minimum tous les 3 mois à l'aide d'un volumètre ou débimètre de référence doit être réalisée.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé, un étalonnage systématique à chaque déplacement est indispensable.

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 précisent que la différence entre le débit nominal et le débit mesuré doit être ≤ 5 % équivalent aux exigences de la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) indiquant que la variabilité relative à la constance du débit volumique de prélèvement doit être ≤ 5 % du débit nominal (en débit instantané).

2.3.1.2 Nettoyage de l'appareil

Un nettoyage de la tête de prélèvement tous les trois mois (procédure harmonisée pour la mesure des PM, des HAP et des métaux), afin d'enlever les grosses particules déposées, doit être réalisé.

Le LCSQA recommande un nettoyage avec de l'eau faiblement savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage sur une surface propre.

Les supports de filtres doivent également être nettoyés après chaque utilisation, avec de l'eau savonneuse et rincés avec de l'eau déminéralisée.

Les AASQA, qui ont un laboratoire, peuvent rincer les têtes de prélèvement avec de l'acétone pour éliminer toute trace d'eau (attention à la présence des joints en Viton, qui ne doivent pas être mis en contact avec des solvants).

2.3.1.3 Transport de l'appareil

Il est recommandé d'éviter de transporter l'appareil en position horizontale, position susceptible de conduire à un desserrage des vis, ou à un déclipsage des connectiques. L'idéal est le transport en position verticale.

2.3.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain

Les appareils peuvent être placés à l'intérieur ou à l'extérieur d'un local. Le placement de l'appareil à l'intérieur d'un local, facilite la manipulation des filtres, avant et après prélèvement, et diminue les problèmes liés aux intempéries et au vandalisme. Dans les deux cas des dispositions sont à prendre notamment en termes de stockage des échantillons dans le préleveur avant leur collecte pour envoi au laboratoire d'analyse (voir section 2.3.5.5).

2.3.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain

Les normes NF EN 12341 (AFNOR, 2014) ainsi que la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 1664 préconisent le graissage des plateaux d'impaction des têtes de prélèvement PM_{10} avec la graisse recommandée par le constructeur.

Le chauffage des têtes PM_{10} n'est pas recommandé pour des températures supérieures à 5 °C.

2.3.2 « Denuder » à ozone

A partir de 2004, suite à un mandat de la commission, les travaux du CEN ont pris en compte la problématique liée aux possibles pertes du B[a]P par réaction avec l'ozone durant le prélèvement.

A l'heure actuelle, seuls deux dispositifs commerciaux (dénuders basés sur du MnO_2) compatibles avec des préleveurs bas ou moyen débit (Partisol et Leckel) sont disponibles sur le marché. Un troisième dispositif commercial (dénuder basé sur du MnO_2) adapté aux préleveurs haut-débit DA-80 a également été développé mais n'est pas commercialisé à cause de problèmes d'efficacité et des difficultés de production.

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 n'exigent pas l'utilisation des « dénuders » ozone.

Une synthèse bibliographique et un bilan des études réalisées par le LCSQA sur l'utilisation et le bénéfice d'une telle technologie a été publié en 2010 (Harel and Leoz-Garziandia, 2010). Cette synthèse montre que les sous-estimations des concentrations atmosphériques en B[a]P, en utilisant des systèmes de prélèvements « classiques » (sans dénuder ozone), sont comprises entre 20 et 60 % et que les pertes sont inférieures à 10 % pour les autres HAP. **Toutefois, les plus forts écarts (60 %) n'ont été observés qu'une seule fois dans des conditions très particulières**. A cela s'ajoute une sous-estimation des concentrations des HAP gazeux de l'ordre de 30 % avec les systèmes « dénuders » (piégeage des HAP gazeux par le « dénuder »). Une dernière étude réalisée en 2011 par le LCSQA (Leoz-Garziandia, 2011) a montré le faible bénéfice des technologies « dénuders » MnO_2 sur la mesure des concentrations en HAP (écart < 10 %) que cela soit pour des prélèvements haut ou bas débit. De plus, d'autres oxydants, tels que NO_2, semblent avoir un rôle important dans la dégradation des HAP (dont le B[a]P) lors du prélèvement.

Ces résultats ont également été confirmés par d'autres études menées par différents participants du groupe CEN/TC 264/WG 21. Le groupe CEN a donc pris pour résolution (15/12/2011) que le développement et la validation des dénuders ozone est pour l'heure incomplète et par conséquent qu'aucun dénuder de référence ne peut être défini pour le moment. Le développement et les travaux de recherche sur cette problématique sont encouragés et doivent concerner des dénuders oxydants comprenant donc l'ozone mais aussi les autres oxydants de l'atmosphère (NO_2, radicaux NO_3 et OH….) qui peuvent aussi avoir un impact significatif sur la détermination des concentrations en HAP.

Ainsi, dans l'état actuel des avancées technologiques et compte tenu de l'ensemble des informations disponibles sur cette problématique la **Résolution 2013-6 B-HAP-M** a été adoptée en 2013 avec application immédiate et indique que **jusqu'à nouvel ordre, l'utilisation des dénuders ozone pour la mesure des HAP dans l'air ambiant n'est pas préconisée.**

2.3.3 Supports de prélèvement

2.3.3.1 Type des filtres

Les normes NF EN 12341 (AFNOR, 2014), NF EN 14459 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 préconisent l'utilisation de filtres en fibres de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm, ces caractéristiques devant être certifiées par le fournisseur.

2.3.3.2 Mousses en polyuréthane (PUF)

L'utilisation des mousses en polyuréthane (PUF) pour le prélèvement de la phase gazeuse n'est pas nécessaire pour la réalisation des mesures réglementaires des HAP.

Cependant dans le cas d'une étude des HAP présents en phase gazeuse, une mousse [∅ = 64 mm et H = 76,2 mm (3 inchs ou longueur équivalente en 2 mousses)] peut être utilisée pour les préleveurs haut volume DA-80 et ∅ = 25 mm et de H= 75 mm pour les préleveurs bas débit et moyen débit (Partisol et Hydra).

2.3.3.3 Conditionnement et stockage

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indiquent que l'utilisation des filtres non conditionnés est possible à condition de bien maîtriser les blancs.

Le LCSQA **recommande un conditionnement des filtres au four à 500 °C pendant une durée minimale de 2 h** afin de s'affranchir de la présence de matière organique susceptible d'interférer lors de l'analyse. La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 préconisent un conditionnement à 300 °C pendant 12 heures de façon à diminuer les possibles contaminations.

Une fois conditionnés, il est recommandé un stockage des **filtres** dans des boîtes de Pétri préalablement nettoyées, ou du papier aluminium, et placés ensuite à l'intérieur d'un dessiccateur. **Une durée de stockage maximale de 3 mois est recommandée.**

Un stockage des filtres vierges avant prélèvement au sein du préleveur (dans le magasin d'approvisionnement des filtres) **sur une durée maximale de 1 mois est recommandé**.

Dans ce cas, les blancs de terrains doivent subir la même procédure et être stocké au sein du préleveur avant échantillonnage pour la même durée (et sur la même période, les contaminations, par exemple, en hiver et en été pourraient être différentes) que les échantillons.

En ce qui concerne les mousses en polyuréthane (**PUF**), un conditionnement à l'hexane et acétone est recommandé (Zielinska, 2008). En effet, il convient **d'éviter le dichlorométhane** qui est un solvant non compatible avec le matériau polyuréthane et entraîne une dégradation des PUF pouvant conduire à la présence d'interférents lors de l'analyse. **Une durée de stockage de 1 mois maximum est recommandée**.

2.3.3.4 Blancs des filtres de laboratoire

La procédure à appliquer pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats est indiquée en section 2.5.1.

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 préconisent la réalisation de blancs de filtres de laboratoire, qu'ils soient conditionnés ou non. Les blancs des filtres sont réalisés en faisant subir à un filtre vierge toute la procédure analytique que l'on fait subir aux échantillons des HAP.

Une fois la méthode de conditionnement des filtres choisie et mise en place, la réalisation **d'au moins 6 blancs de filtres est exigée** (10 blancs de filtres sont recommandés) lors du premier contact avec le laboratoire d'analyse, ainsi que **5 blancs de filtres, pour chaque nouveau lot commercial, pris au hasard par la suite**.

Si les filtres ne sont pas conditionnés, il faut veiller à ce que le lieu de stockage ne soit pas une source possible de contamination et augmenter le nombre de blancs.

Pour être acceptable, la valeur des blancs doit être inférieure à une fraction préalablement définie des valeurs cibles et/ou limites définies dans la Directive. De ce fait, la valeur des blancs peut varier en fonction du volume d'air normalement prélevé.

La norme NF EN 15549 préconise que la quantité de B[a]P mesurée dans les blancs des filtres soit inférieure à 4 % de la valeur cible, inférieure donc à 0,04 ng.m^{-3}.

Par exemple, pour des prélèvements de 720 m^3 (haut volume, 30 m^3.h^{-1}), 55,2 m^3 (moyene volume, 2,3 m^3.h^{-1}), 24 m^3 (bas volume, 1 m^3.h^{-1}) et un volume d'extrait final de 1 ml, les valeurs des blancs doivent être respectivement inférieures à 28,8 ng, 2,2 ng et 0,96 ng, respectivement (29 ng, 2 ng et 1 ng en valeurs arrondies à retenir).

Cette recommandation est aussi applicable pour les autres HAP de la Directive, avec des valeurs de blancs inférieurs à 29 ng pour un prélèvement haut débit (30 m^3.h^{-1}), 2 ng pour un prélèvement moyen débit (2,3 m^3.h^{-1}) et à 1 ng pour un prélèvement bas débit (1 m^3.h^{-1}) (XP CEN/TS 16645).

Si malgré cette surveillance, des concentrations importantes en HAP sont retrouvées sur des lots en cours d'utilisation, le lot devra être conditionné et vérifié pour pouvoir continuer à l'utiliser.

Dans le cas d'un regroupement des filtres échantillonnés (« réels ») pour une extraction groupée, le blanc des filtres de laboratoire devra être déterminé en faisant une extraction groupée du même nombre de filtres que celui utilisé lors de l'extraction des échantillons « réels » (Résolution B-HAP-ML/2014/2).

De la même manière, si un groupement des extraits est fait, le blanc des filtres de laboratoires doit être effectué dans les mêmes conditions et il convient donc de regrouper le même nombre d'extraits que pour les échantillons « réels ».

En ce qui concerne les PUF, il ne faut pas que les blancs du laboratoire étudiés contiennent des quantités significatives des composés à analyser. Les quantités devront être inférieures à 10 ng pour chaque HAP à l'exception du phénanthrène et du naphtalène pour lesquels une valeur de 50 ng est généralement permise. Si des traces de HAP sont retrouvées sur ces blancs, la méthode de conditionnement devra être revue et adaptée.

2.3.3.5 Manipulation et préparation des supports avant prélèvement

Toutes les manipulations doivent se faire avec des gants sans poudre (latex ou nitrile), dans une atmosphère éloignée de sources de contamination, comme par exemple la fumée de cigarette.

2.3.4 Mise en œuvre du prélèvement

2.3.4.1 Transport des supports de prélèvement avant et après prélèvement

Toutes les manipulations doivent être réalisées avec des gants non poudrés (latex ou nitrile).

Un filtre prêt à l'emploi (voir section 2.3.3.3.) est déposé au moyen de pinces (propres, rinçage à l'acétone) dans une boîte de Pétri (propre) ou enveloppé dans du papier aluminium ou déjà mis en place dans le support de prélèvement. La boîte, ou le support

de prélèvement, est **mis dans un sachet hermétique de type sachet à fermeture zip®,** et ensuite transporté sur le site de prélèvement à température ambiante. Une fois sur place, des gants à usage unique (latex ou nitrile sans poudre) doivent être utilisés. Dans le cas où le filtre ne serait pas déjà dans son support, il doit être positionné avec des pinces propres (rinçage à l'acétone) sur un support de prélèvement (propre) qui sera placé dans l'appareil de prélèvement.

2.3.4.2 Durée du prélèvement

Une durée de prélèvement de 24 heures est imposée par la directive 2004/107/CE ainsi que par la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645.

Cette durée de prélèvement est obligatoire à ± 1 h conformément à la norme NF EN 12341.

2.3.4.3 Fréquence du prélèvement

La Directive 2004/107/CE préconise :

- pour les mesurages fixes du B[a]P dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 33 %, avec une saisie minimale des données de 90 % ;
- pour les mesurages indicatifs du B[a]P et des HAP complémentaires dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 14 %, avec une saisie minimale des données de 90 %;
- l'échantillonnage doit être réparti sur les jours ouvrables et sur l'année.

D'une manière générale, le LCSQA recommande que :

- **l'échantillonnage soit réparti uniformément sur l'année ;**
- **la moyenne annuelle soit calculée comme la moyenne pondérée des données dans laquelle chaque mesure se voit affecter un poids proportionnel à la durée du prélèvement qu'elle représente (Malherbe, 2015).**

Ce type de moyenne annuelle se calcule avec la formule suivante :

$$\text{moyenne annuelle (de l'année A)} = \frac{\sum_i N_i C_i}{\sum_i N_i}$$

C_i est la concentration validée correspondant à l'échantillon i et N_i, qui se déduit des dates de début et de fin de prélèvement, est le nombre d'heures dans la période de prélèvement.

Afin d'éviter une sous estimation des concentrations annuelles, la **Résolution 2013-5 B-HAP-M** a été adoptée en 2013 avec application immédiate et indique que **la stratégie d'échantillonnage par « grappe » est à proscrire pour les HAP** si le matériel est disponible. **La stratégie avec des prélèvements réalisés 1 jour/6 ou 1 jour/3 est la plus adaptée pour rendre compte des moyennes annuelles.**

Dans le cas où les concentrations sont inférieures au seuil d'évaluation inférieur (SEI) sur 3 années consécutives ([B[a]P] < 0,4 ng.m^{-3}) sur l'ensemble des ZAS d'une région, la stratégie de surveillance précisée dans la **Résolution 2013-1 B-HAP-M,** adoptée en 2013 avec application à partir de 2014, **sera mise en place**. Elle concerne les HAP mais aussi le benzène et les métaux :

- Suivi d'un site par région pour tous les polluants (benzène, HAP, métaux).

- Ce site doit être si possible pérenne.

- Sites hors contexte industriel et sites ruraux réglementaires.

- Site choisi par l'AASQA en fonction de chaque région.

- Site représentatif d'une exposition générale de la population (au choix de l'AASQA).

- Co-localisation non exigée entre benzène, HAP et métaux.

- Métaux de la directive et selon la norme.

- Benzène : à minima tubes passifs mais si méthode de référence disponible elle peut être mise en place.

- HAP : liste de HAP à définir (les 7 HAP minimum de la Directive ou plus (16 HAP US-EPA et plus) en fonction des contraintes et coût)[a].

- Couverture temporelle de 14 %. Mesure 1 j/6 pour les HAP (le regroupement des filtres n'est pas possible). Benzène et métaux seront sur une mesure hebdomadaire.

- En cas de dépassement du seuil minimum et/ou maximum d'évaluation, la Directive sera appliquée.

Il est précisé que ces éléments s'appliquent pour les PSQA en cours et pourront être revus en fonction des orientations PNSQA.

[a] A terme ce type d'information avec un nombre de HAP suffisamment important pourrait permettre de réaliser des études d'envergure d'évolution à long terme ou de sources de HAP (Albinet et al., 2012, Albinet and Balbiani, 2013, Albinet and Beauchamp, 2014).

2.3.4.4 Blancs des filtres de terrain

Pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats voir section 2.5.1

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indique que la réalisation **d'au minimum un blanc de filtre de terrain tous les vingt filtres doit être faite** afin de contrôler qu'il n'y a pas de contamination de l'échantillon lors du transport. **Le LCSQA indique qu'il est obligatoire de réaliser au minimum 6 blancs de filtres de terrain par an et par site de prélèvement.** Il est recommandé que le nombre total de blanc de filtres de terrain représente au minimum 10 % du nombre d'échantillons collectés par site de prélèvement. Les mêmes contraintes que pour les blancs de filtre de laboratoire sont applicables aux blancs de filtre de terrain (voir section 2.3.3.4).

Il en est de même dans le cas des autres HAP (hors Directive) et aussi pour les PUF.

2.3.4.5 Stockage des échantillons après prélèvement (dans le préleveur)

La norme NF EN 15549 ne donne aucune précision quant au stockage éventuel des échantillons dans les échantillonneurs. Seule la spécification technique XP CEN/TS 16645 précise que si les échantillons sont stockés dans les préleveurs, la température doit être strictement inférieure à 23 °C et la durée de stockage ne doit pas dépasser 21 jours. La température limite de 23 °C est issue de la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) et

comprend donc déjà la tolérance maximale de mesure de la température acceptable de 3 °C.

Cependant, la spécification technique XP CEN/TS 16645 ne couvre pas le cas du B[a]P. La Résolution B-HAP-ML/2014/1 a été adoptée dans ce sens et rend applicable cette disposition pour l'ensemble des HAP. Elle précise qu'**il convient de récupérer le filtre avant le prélèvement suivant s'il conduit à une augmentation de température induisant le dépassement de la consigne de 20 °C** (tolérance de mesure de 3°C. La température doit être constamment maintenue inférieure à 23°C). **La durée de stockage des filtres au sein des préleveurs peut être portée à 3 semaines (21 jours) si la température de stockage est maintenue constamment en dessous de 20 °C** (tolérance de mesure de 3°C. **La température doit être constamment maintenue inférieure à 23°C).** En effet, aucune perte significative en HAP n'a été observée dans ces conditions lors d'une étude récente du LCSQA (Albinet, 2012).

Conformément aux précisions de la spécification technique XP CEN/TS 16645, si pendant le stockage au sein du préleveur la température dépasse 23°C, l'utilisateur doit démontrer qu'aucune perte de HAP ne se produit selon les procédures proposées par le GT validation des données manuelles. Dans ce cas de figure, le LCSQA recommande aux AASQA d'invalider les données obtenues.

Afin de respecter ces indications, l'utilisation de préleveurs réfrigérés est recommandée et notamment pour les sites éloignés (Résolution B-HAP-ML/2014/1). Cette recommandation est fortement requise lors d'une utilisation en extérieur à risque de fort ensoleillement et/ou de forte chaleur. Pour les appareils placés en station climatisée, compte tenu du coût de l'investissement, l'utilisation du module de réfrigération n'est pas indispensable. La température constante est assurée par la climatisation de la station elle-même.

Dans tous les cas, **le suivi continu de la température interne du préleveur au niveau du stockage des échantillons afin de s'assurer du bon fonctionnement du système de réfrigération des échantillons ou de climatisation de l'enceinte accueillant le préleveur doit être réalisé (Résolution 2013-7 B-HAP-M).**

Dans le cas où les échantillons sont stockés pour une période > 24 h dans le préleveur (à une température inférieure à 20°C (tolérance de mesure de 3°C admise), **l'extraction des échantillons doit être ensuite réalisée 2 mois au plus tard après échantillonnage**. Si les échantillons sont collectés immédiatement après échantillonnage (< 24 h), ils peuvent être stockés jusqu'à 12 mois à une température < -10 °C. Néanmoins, même dans ces conditions, une extraction des échantillons 2 mois au plus tard après échantillonnage est préconisée.

Il convient donc aux AASQA de faire attention à la durée de stockage des échantillons dans l'appareil de prélèvement en termes de gestion d'envoi des échantillons au laboratoire afin de respecter les délais d'analyse des échantillons et de mise à disposition des données.

L'ensemble de ces dispositions ne s'appliquent pas au cas des échantillons gazeux (e.g. mousses PUF), compte tenu de l'aspect très volatil des HAP ciblés dans cette phase. Dans l'état actuel des connaissances, il est recommandé de procéder, dans la mesure du

possible, à un stockage immédiat des échantillons après prélèvement à une température < -10 °C. Une évaluation de la durée de stockage des échantillons gazeux au sein du préleveur sur plusieurs jours serait à réaliser.

2.3.4.6 Stockage des échantillons après prélèvement (au laboratoire)

Une fois le prélèvement terminé les échantillons doivent être transportés, selon par exemple, les procédures suivantes.

Le filtre peut être retiré de son support de prélèvement avec des pinces et placé par exemple dans une boîte de Pétri (propre) pour le transport. Il est essentiel de placer l'échantillon à l'abri de la lumière (recouvrir de papier aluminium). Le filtre peut également être transporté dans son support de prélèvement préalablement recouvert de papier d'aluminium. Il peut aussi être retiré de son support et plié en deux (**face exposée contre face exposée**) et enveloppé directement avec du papier d'aluminium. La boîte de pétri, ou le filtre sur support, ou le filtre enveloppé dans du papier aluminium est ensuite placé dans un sachet hermétique de type sachet zip®.

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indiquent que cette dernière possibilité implique l'extraction de la totalité du filtre pour l'analyse. Cependant, l'expérience acquise dans ce domaine depuis de nombreuses années par le LCSQA et les AASQA et à l'instar de ce qui est proposé pour les métaux dans la révision de la Directive 2004/107/CE à venir (au cours de l'année 2015), il est admis de pouvoir réaliser des sous-échantillonnages de filtre PM_{10} à condition d'apporter la preuve que ces sous échantillons (poinçons de filtre) soient représentatifs de l'ensemble de l'échantillon (homogénéité des particules à la surface du filtre même s'il a été plié en 2) et que la sensibilité n'est pas compromise au regard des objectifs de critères qualité de mesure des HAP (limites de quantification minimales à atteindre).

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indiquent qu'après échantillonnage **les filtres doivent être stockés, au laboratoire**, à l'abri de la lumière dans un récipient hermétique **à une température respectivement inférieure à 20 et strictement inférieure à 23°C (tolérance de mesure comprise pour cette dernière). Dans ces cas**, **les filtres** doivent être **extraits au plus tard 2 mois après échantillonnage**. **La durée de stockage peut être étendue à 12 mois si les échantillons sont stockés, « immédiatement » après échantillonnage, à l'abri de la lumière et à une température inférieure à -10°C**. Cette disposition est cependant uniquement indiquée dans la spécification technique XP CEN/TS 16645 qui concerne les 6 HAP de la Directive autre que le B[a]P. Néanmoins, le LCSQA admet que compte tenu de l'expérience acquise sur l'analyse des HAP, cette disposition est également valable pour le B[a]P. **Il convient néanmoins de bien considérer que le délai maximum admissible pour l'information du public par les AASQA et donc, la mise à disposition des données, est de 3 mois (voir section 2.5). Ainsi, même si les échantillons sont stockés à une T° < -10 °C, une extraction des échantillons 2 mois au plus tard après échantillonnage est préconisée.** La possibilité de conserver les échantillons au delà de ces 2 mois (si le stockage < -10°C) permet uniquement de pallier à d'éventuels problèmes analytiques du laboratoire ou retards d'envoi des échantillons par l'AASQA.

Pour les échantillons gazeux (e.g. mousses PUF), compte tenu de l'aspect très volatil des composés ciblés dans cette phase, un stockage immédiat des échantillons après prélèvement à une température < -10 °C est préconisée. L'extraction des échantillons 2 mois au plus tard après échantillonnage est préconisée.

2.3.4.7 Transport des échantillons après prélèvement

La spécification technique XP CEN/TS 16645 précise que les conditions de température doivent être les mêmes que durant le stockage au sein des préleveurs. **Il est donc obligatoire de transporter les échantillons à une température inférieure à 20°C** (tolérance de mesure de 3°C admise). L'utilisateur doit démontrer au moins une fois que ce critère est respecté (< 23 °C) dans le cas de la procédure qu'il a mise en place. L'utilisation d'une glacière avec une température voisine de 5°C est toutefois recommandée.

2.3.4.8 Données complémentaires

Il serait intéressant de mesurer sur les sites de prélèvement des HAP, les concentrations en O_3, CO, NO, NO_2, PM_{10}, $PM_{2.5}$ afin d'étudier des corrélations entre les HAP les autres composés polluant gazeux et/ou particulaires. En outre, l'étude de la contribution des HAP aux PM donne des indications précieuses en termes d'évaluation du potentiel cancérigène des PM lié à la présence des HAP (Albinet and Beauchamp, 2014).

En l'absence de mesurages propres aux appareils de prélèvement, les mesurages de la température extérieure et de la pression ambiante, sont également conseillés.

2.4 Analyse des HAP

L'analyse des HAP est effectuée par des laboratoires prestataires choisis par les AASQA. Le choix des laboratoires doit être fait en fonction de différents paramètres tels que :

- le respect de la norme NF EN 15549 et de la spécification technique XP CEN/TS 16645 pour lesquels l'accréditation du laboratoire peut être une exigence ;
- le respect des limites de quantification et de détection à atteindre en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé (voir section 2.4.3) ;
- la qualité des blancs analytiques (voir section 2.3.3.4 et 3.4.2) ;
- la participation obligatoire aux comparaisons inter-laboratoires (CIL) organisées par le LCSQA afin de garantir la qualité des résultats obtenus.
- les bons résultats obtenus lors des CIL HAP organisées par le LCSQA

2.4.1 Stockage avant analyse

Les recommandations en termes de stockage des échantillons de filtres avant extraction sont précisées dans la section 2.3.5.5. De façon générale, il est préconisé de réaliser **l'extraction des échantillons de filtres 2 mois au plus tard après échantillonnage**.

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 précisent que les extraits d'échantillons doivent être conservés à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 6 °C. **La durée de conservation maximale est de 1 mois.**

2.4.2 Blancs des réactifs de laboratoire

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indiquent que les blancs de solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP doivent être effectués au moins tous les 50 échantillons et lorsque de nouveaux réactifs ou de nouveaux lots de réactifs sont utilisés. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir section 2.3.3.4.).

Les blancs de solvants, blancs de filtre de laboratoire et de terrain devront être analysés en appliquant la même méthodologie que celle mise en œuvre pour l'analyse des échantillons collectés.

La gestion des blancs lors du rendu des résultats est détaillée dans la section 2.5.1.

2.4.3 Limites de détection et de quantification

De façon générale, les limites de détection (LD) sont calculées pour une valeur de rapport signal/bruit égale à 3. La limite de quantification (LQ) est définie pour une valeur de rapport signal/bruit égale à 10. La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indiquent également de faire le calcul de la LD avec les blancs des filtres de laboratoire. La LQ est obtenue en multipliant par 3 cette valeur. Les seuils à atteindre ont été calculés en tenant compte de la gamme de travail choisie (0,04 - 20 ng.m^{-3}, ou 0,02 - 2 ng.m^{-3} pour le D[a,h]A), laquelle a été calculée par rapport aux seuils d'évaluation et aux incertitudes préconisés par la Directive (pour le B[a]P). Les LQ ne sont pas précisées.

La démarche contraire est recommandée pour la détermination de la LQ, à savoir, calculer d'abord la limite de quantification, puisque cette grandeur est la plus importante et la plus limitante pour donner des résultats fiables. La méthode proposée est la suivante :

- à partir des données d'étalonnage, déterminer le rapport signal/bruit de chaque HAP à doser ;
- estimer par extrapolation une LQ « théorique » correspondant à une concentration pour laquelle le rapport signal/bruit peut raisonnablement être voisin de 10 ;
- préparer une solution étalon de concentration correspondante à la valeur de la LQ « théorique » diluée dans le blanc de terrain, et l'injecter ;
- si le rapport signal/bruit est toujours supérieur à 10, on considère que la « vraie » LQ est atteinte.
- si le rapport signal/bruit est inférieur à 10, il convient de rehausser la valeur « théorique » de la LQ (par un facteur 2 par exemple), et de refaire le même test que précédemment.

Pour les laboratoires qui veulent donner leur limite de détection, elle est estimée par convention, comme étant égale au tiers de la LQ.

Afin d'homogénéiser le traitement des données issues des analyses chimiques pour tous les composés de la Directive 2004/107/CE, la CS « Benzène - HAP – Métaux lourds » a

convenu de fixer des LD et LQ plus strictes que celles définies dans les normes respectives.

Dans ce sens, il est a été décidé pour le **B[a]P de retenir la valeur de 0,04 ng.m^{-3} (égale à 4 % de la valeur cible pour le B[a]P) en tant que limite de quantification (LQ) minimale exigée à atteindre et non en tant que limite de détection, pour une durée de prélèvement de 24 heures.**

Pour les autres HAP de la Directive 2004/107/CE, cette exigence de performance vis-à-vis de la LQ minimale à atteindre (= 0,04 ng.m^{-3} à la place de la LD) est une recommandation. Pour le D[a,h]A, la LQ minimale à atteindre recommandée est de 0,02 ng.m^{-3}.

Ceci paraît plus pertinent compte tenu que la gamme d'application de la norme NF EN 15549 et de la spécification technique XP CEN/TS 16645 est comprise entre 0,04 et 20 ng.m^{-3} (0,02-2 ng.m^{-3} pour le D[a,h]A), ce qui implique que la valeur de 0,04 ng.m^{-3} (ou 0,02 ng.m^{-3}) doit être mesurée correctement. Les LD à atteindre sont donc égales à 0,013 ng.m^{-3} (ou 0,007 ng.m^{-3}). Si les 3 espèces de benzofluoranthène sont analysées ensemble, leur LQ cumulée doit être inférieure à 0,1 ng.m^{-3}. Si le B[j]F est analysé par HPLC-Fluo, sa LQ est d'environ 0,4 ng.m^{-3}.

Comme indiqué à plusieurs reprises, la LD et la LQ sont fonction du débit de prélèvement utilisé en lien avec le type de préleveur utilisé. A titre d'exemple, le Tableau 1 regroupe les exigences minimales de LD et LQ en ng à atteindre pour le B[a]P en fonction de différents débits de prélèvement. Ce sont les mêmes à atteindre pour les autres HAP de la Directive, excepté pour le D[a,h]A qui sont 2 fois plus basses.

Tableau 1 : LD et LQ minimales exigées (valeurs arrondies) à atteindre pour le B[a]P par les laboratoires en fonction du débit de prélèvement utilisé.

Débit de prélèvement (m^3.h^{-1})	Volume d'air prélevé en 24 heures (m^3)	Limite de quantification (LQ) (ng/filtre)	Limite de détection (LD) (ng/filtre)
1	24	1	0,3
2,3	55,2	2	0,7
15	360	14	5
30	720	29	10

Le regroupement des filtres lors de l'analyse permet d'augmenter les LQ à atteindre. Cependant, comme indiqué dans la Directive 2004/107/CE, **les échantillons individuels prélevés sur une période allant jusqu'à un mois peuvent être combinés** et analysés en tant qu'échantillon composite, à condition que la méthode garantisse une bonne efficacité d'extraction des HAP.

Dans ce sens, la **Résolution B-HAP-ML/2014/2** a été adoptée et précise que **l'extraction des filtres DA-80 (préleveur haut volume) pour les HAP doit être faite de façon individuelle (le regroupement de filtres DA-80 à l'extraction est interdit).** Le regroupement des extraits est toutefois accepté.

Ainsi, seul le regroupement des filtres issus de prélèvements **bas débit** et **moyen débit** est accepté (∅ = 47 mm). Afin d'être cohérent avec la Résolution B-HAP-ML/2014/2 et afin de garantir une bonne efficacité d'extraction des HAP, **le regroupement de ce type d'échantillons (∅ = 47 mm) est limité au nombre maximal de 10** ce qui correspond à la surface d'un filtre DA-80 (∅ = 150 mm). De plus, ce nombre maximal de 10 échantillons

correspond à 1 mois de prélèvement à raison d'une fréquence de 1 j/3 et permet donc d'être conforme à l'exigence de la Directive 2004/107/CE indiquant que les échantillons individuels peuvent être combinés sur une période maximum d'échantillonnage de 1 mois.

Le regroupement d'extrait de filtres individuels est accepté dans tous les cas (prélèvement bas débit ou haut débit) à condition que l'échantillon composite corresponde à une période maximum d'échantillonnage de 1 mois.

L'ensemble de ces dispositions implique **la réalisation des blancs de filtres de laboratoire ou des blancs de filtre de terrain groupés, avec le même nombre de filtres que ceux utilisés lors d'une extraction d'échantillons réels**. Ceci s'applique également au cumul d'extraits d'échantillons individuels.

Il convient de préciser que le cumul de filtres ou le cumul d'extraits individuels, doit être pris en compte dans le calcul d'incertitude fourni par le laboratoire et l'incertitude déterminée doit respecter la norme en vigueur (section 2.6).

La limite de quantification (e.g. LQ = 0,04 ng.m^{-3} pour le B[a]P) et la limite de détection (e.g. LD = 0,013 ng.m^{-3} pour le B[a]P) de la méthode étant fonction du débit de l'appareil de prélèvement utilisé, ainsi que du nombre de filtres extraits ensemble (ou du nombre d'extraits regroupés). Il convient donc de préciser ces éléments dans le cahier des charges d'analyse des échantillons communiqué au laboratoire.

2.4.4 Extraction des filtres et concentration de l'extrait

La norme NF EN 15549 préconise l'utilisation des techniques d'extraction suivantes :

- extraction au Soxhlet ;
- extraction par reflux ;
- extraction par micro-ondes ;
- extraction aux ultrasons ;
- extraction liquide pressurisée.

Toutes ces techniques sont définies comme étant équivalentes. La concentration de l'extrait pourra être effectuée sous vide ou sous flux d'azote **sans jamais aller à sec.**

Les échantillons (filtres et/ou mousses) doivent être extraits de façon individuelle. Seuls les échantillons de filtres bas et moyen débit peuvent être regroupés et extraits ensemble. Les recommandations sur ce point sont précisées en section 2.4.3.

Il convient de préciser que dans le cas de prélèvements de la phase gazeuse, la Résolution B-HAP-ML/2014/3 a été adoptée et précise que **l'extraction simultanée des supports de prélèvement des HAP en phase gazeuse (mousses PUF ou résine Amberlite) et en phase particulaire est interdite**. De même, le regroupement des extraits HAP phase gazeuse et particulaire n'est pas autorisé. **L'extraction et l'analyse des deux phases doivent être**

faites de façon distincte. Cette disposition est actée afin de respecter la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 car des interférents liés à l'extraction des supports de prélèvements de la phase gazeuse peuvent influer la quantification des HAP particulaires.

2.4.4.1 Rendement d'extraction

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des matériaux de référence certifiés (MRC) (e.g. NIST SRM 1649b). La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 indiquent que le rendement d'extraction doit être compris entre 80 % et 120 % par rapport aux valeurs certifiées. **Le contrôle de l'efficacité de récupération de la méthode doit être fait au moins tous les 6 mois** en utilisant un MRC et en réalisant **au minimum 5 réplicats à chaque fois**. Alternativement, le contrôle peut être fait de façon régulière (e.g. 1 fois par mois) et en totalisant au final et au minimum 10 réplicats par an. Le contrôle de l'efficacité du taux de récupération doit être fait dans les mêmes conditions que l'analyse des échantillons. Ainsi, **il convient de placer dans le système d'extraction non seulement le MRC mais également le même nombre de filtres blancs de laboratoires que celui utilisé pour l'analyse des échantillons** (e.g. 1 filtre blanc DA-80 ∅ = 150 mm ou 10 filtres blancs ∅= 47 mm). Le MRC doit être placé au cœur du (des) filtre(s) blanc(s) de laboratoire. Si l'exigence vis-à-vis des taux de récupération à atteindre n'est pas satisfaite, il convient de prendre des mesures correctives et de contrôler à nouveau l'efficacité de récupération.

Le LCSQA recommande aux AASQA de demander les résultats obtenus par les laboratoires issus de l'évaluation du rendement d'extraction des HAP afin de réaliser un contrôle qualité longitudinal des données d'analyse des HAP.

2.4.5 Purification de l'extrait

La norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 n'imposent pas de purification de l'extrait. Cependant, la plupart des laboratoires utilisant la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS), réalise une purification de l'extrait. Au contraire, quand la technique d'analyse utilisée est la HPLC, il n'est pas habituel de faire une purification.

Les laboratoires pourront utiliser leurs propres techniques de purification à condition de prouver d'une part, qu'il n'y a pas de pertes des composés à analyser, en évaluant les rendements d'extraction à l'aide de matériaux de référence (voir section 2.4.4.1), par dopage ou par la participation aux CIL HAP organisées par le LCSQA, et d'autre part, que le niveau des blancs analytiques n'est pas affecté (voir section 2.4.2).

2.4.6 Analyse

La chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS) et la chromatographie liquide haute performance avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC/Fluo ou UV) sont préconisées dans la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645.

Un étalonnage interne sera réalisé dans le cas de la GC/MS et un étalonnage interne ou externe dans le cas de l'HPLC/Fluo ou UV.

Si l'étalonnage externe est utilisé, il est conseillé de préparer au moins cinq étalons de concentrations différentes, avec comme limite basse une concentration juste au-dessus de la LD et avec au moins une des solutions autour de la valeur cible.

Pour rappel, dans le cas où la méthode analytique ne permettrait pas la séparation des trois congénères B[b]F, B[j]F et B[k]F, la Directive 2004/107/CE permet un rendu de résultat global pour les trois composés.

Si les recommandations données dans ce rapport concernant les HAP autres que ceux de la Directive (et que du B[g,h,i]P) (blancs, stockage, rendement d'extraction...) sont appliquées, l'utilisation de la norme NF EN 15549 et de la spécification technique XP CEN/TS 16645 est tout à fait possible.

2.5 Rendu des résultats

Les laboratoires d'analyse doivent donner les résultats des **filtres réels** ainsi que des **blancs des filtres de laboratoire et de terrain** en **ng** du composé dans l'échantillon **avec l'incertitude associée** (voir section 2.6.2).

2.5.1 Gestion des blancs

Les procédures de réalisation des blancs de filtre de laboratoire et de terrain sont indiquées en sections 2.3.3.4 et 2.3.5.4. Les résultats doivent être dans tous les cas inférieurs à 0,04 $ng.m^{-3}$ et ceci pour tous les HAP particulaires de la Directive. Si tel n'est pas le cas, les sources de contamination doivent être examinées et éliminées. Cependant, la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 n'indiquent pas comment traiter les résultats des blancs.

Dans un souci d'homogénéité et de cohérence, la CS « Benzène - HAP - Métaux », souhaite que le traitement des blancs des HAP et des métaux soit identique.

La procédure de gestion des blancs décrite ci-dessous ne doit cependant pas affranchir l'analyste d'une réflexion circonspecte de ses données sur la base de sa propre expérience, des informations notées sur le terrain et du bon sens pouvant l'amener à contrevenir à ces règles générales qui ne peuvent prétendre répondre à tous les cas de figures rencontrés.

La démarche proposée et **à appliquer par toutes les AASQA** est la suivante :

- Blancs des filtres de laboratoire :

Logiquement, dans le traitement des blancs des filtres, rentre en compte le traitement des blancs des réactifs.

Pour rappel, le blanc des filtres de laboratoire doit être déterminé avec un seul filtre dans le cas d'une extraction individuelle et avec plusieurs filtres dans le cas d'une extraction groupée (uniquement admis pour les filtres issus de prélèvements bas et moyen débit donc de ∅ = 47 mm).

- si la moyenne des blancs des filtres de laboratoire est ≤ **LQ à atteindre par le laboratoire, en fonction du débit de prélèvement utilisé par l'AASQA**, cette valeur n'est pas soustraite aux mesures de HAP correspondant au même lot commercial de filtre (car, par définition, non quantifiée).

- si la moyenne des blancs de laboratoire est > **LQ à atteindre par le laboratoire, en fonction du débit de prélèvement utilisé par l'AASQA**, cette valeur est soustraite aux mesures de HAP correspondant au même lot commercial de filtre, mais il convient d'identifier et éliminer les sources de contamination.

- Blancs des filtres de terrain :

Les blancs des filtres de terrain servent uniquement à valider les résultats. Le **dépassement** sera considéré **significatif si** la valeur du blanc de filtre de terrain est **très supérieure** à la moyenne des blancs des filtres de laboratoire (preuve d'une contamination), c'est à dire qu'il dépasse la LQ et représente plus du tiers (33 %) de la valeur de tous les échantillons (avant soustraction, si besoin, du blanc de filtre de laboratoire) correspondant à la période de prélèvement.

Si le blanc de terrain est à la fois > LQ et > 33 % de la valeur de tous les échantillons (avant soustraction de la moyenne du blanc de laboratoire), les résultats associés à ce blanc de terrain seront invalidés.

Dans ce cas, il convient d'identifier puis d'éliminer rapidement les sources de contamination.

2.5.2 Expression des résultats

Comme stipulé dans la norme NF EN 15549 et dans la spécification technique XP CEN/TS 16645, **les concentrations sont exprimées en ng.m^{-3} avec leurs incertitudes de mesure associées. Le calcul des concentrations est fait après soustraction de la moyenne des blancs des filtres de laboratoire** correspondant au même lot de filtres si celui-ci est quantifiable (si valeur > LQ, voir section 2.5.1.).

Une fois le calcul de la concentration effectué, si les **valeurs obtenues** sont négatives (suite à la soustraction des blancs des filtres de laboratoire) ou **inférieures à la LQ (LQ minimale à atteindre = 0,04 ng.m^{-3})**, il convient :

- **de remplacer ces valeurs par la LQ/2 (la LQ fournie par le laboratoire d'analyse est celle à prendre en compte). Cette disposition est en accord avec le Guide LCSQA d'agrégation des données 2015 (Malherbe, 2015) reprenant les exigences du guide IPR. (Résolution B-HAP-ML/2014/4).**
- d'ajouter un commentaire dans la base de données indiquant que la valeur est en réalité < LQ.

La LQ minimale exigée étant 10 fois plus faible que le seuil d'évaluation inférieur (SEI ou LAT), l'impact de cette attribution arbitraire est négligeable sur la moyenne annuelle.

Les concentrations sont à produire dans les conditions réelles de pression et de température du prélèvement.

Certains appareillages permettent d'obtenir directement le volume d'air prélevé aux conditions ambiantes. Le volume peut être aussi donné par l'appareil dans des conditions normales (1 atm et 0 °C) avec en même temps, une mesure de pression et de températures réelles (ambiantes). En l'absence de ces données, un rapprochement vers la station Météo France de référence est indispensable afin d'obtenir la température et la pression ambiantes et faire la transformation suivante, d'après la loi des gaz parfaits :

$$V_{recalculé} = \frac{1013{,}25}{273{,}15} \times \frac{V_{Normal} \times T_{Météo}}{P_{Météo}}$$

Les exigences en termes de prélèvements et donc en termes de détermination du volume de prélèvement dans les conditions réelles de pression et de température du prélèvement sont indiquées dans la norme NF EN 12341 (AFNOR, 2014) qu'il convient de suivre.

Dans le cas précis du préleveur haut débit DA-80 (Digitel, Megatec), une note d'Air Languedoc-Roussillon de 2010 (Annexe 1) présente le calcul systématique qu'il convient de faire à partir des données fournies par l'appareil afin de déterminer le volume réel prélevé. De plus, un mode opératoire du calcul des volumes prélevés avec un DA-80 a été rédigé par le Grand-Est (Annexe 2).

2.6 Estimation des incertitudes

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95 % avec un facteur d'élargissement k=2) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 50 % au niveau de la valeur cible, pour le B[a]P (Directive 2004/107/CE) et est probablement inférieure à 50 % pour les autres HAP si leur concentration est d'environ 1 $ng.m^{-3}$. Compte tenu de l'importance que représentent les seuils d'évaluation (déclenchement de la surveillance), il est raisonnable d'appliquer ce même seuil d'incertitude autour des concentrations définies comme seuils d'évaluation.

L'estimation des incertitudes sur les mesurages du B[a]P, et plus généralement des HAP associés aux PM_{10} dans l'air ambiant, doit être réalisée selon la méthode décrite dans le Guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA en 2010 (Macé et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 de Mai 2011 (AFNOR, 2011a).

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

Incertitude globale = f(incertitude liée au prélèvement + incertitude liée à l'analyse)

Le LCSQA a développé des outils sous la forme de feuilles Excel qui peuvent être utilisées par les AASQA et leurs laboratoires d'analyses des HAP pour réaliser ce calcul d'incertitudes pour chaque HAP. Elles sont disponibles sur le site du LCSQA : *http://www.lcsqa.org/outil/assurance-qualite/calcul-incertitudes*

2.6.1 Incertitudes liées au prélèvement et au transport

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude d'une mesure de HAP est due :

- à l'incertitude liée au volume d'air échantillonné (norme NF EN 12341) (AFNOR, 2014),
- à l'influence, sur la masse de HAP prélevée sur le filtre, de l'efficacité de piégeage du filtre et des pertes éventuelles par oxydation ou lors du transport.

Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit de prélèvement et du temps de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination du débit et du temps de prélèvement. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leur incertitude associée.

L'estimation du calcul d'incertitudes liées au prélèvement est présentée en détail dans le guide pratique de calcul d'incertitudes sur les mesurages du B[a]P dans la fraction PM_{10} (AFNOR, 2011a, Macé et al., 2010). La même méthodologie est à appliquer pour les autres HAP.

2.6.2 Incertitudes liées à l'analyse

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de HAP qu'il a déterminé. Cette incertitude peut être évaluée de deux façons différentes. Celles-ci sont également reprises dans le guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA (Macé et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 de Mai 2011 (AFNOR, 2011a).

- La première approche est basée sur l'établissement d'un budget d'incertitude selon la norme NF EN 13005 (GUM) permettant d'établir une liste de toutes les sources d'incertitudes liées à la méthode analytique : étalonnage, extraction, évaporation, purification, analyse chromatographique… Une relation fonctionnelle est ensuite déterminée entre ces grandeurs d'influence et le mesurande, de préférence sous forme d'une équation mathématique. Chaque source d'incertitude doit être quantifiée pour déterminer sa contribution à l'incertitude globale, puis ces incertitudes sont combinées en appliquant la loi de propagation des incertitudes.
- Une autre approche consiste à déterminer les intervalles de confiance de la méthode analytique en participant à des exercices de comparaison inter-laboratoires (CIL) prenant en compte toute la chaîne analytique, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse. Il est important de noter que la **Résolution 2013-2 B-HAP-M précise que l'utilisation des incertitudes issues des CIL est possible à condition que les niveaux de concentrations soient dans la même gamme que ceux mesurés et que les matrices d'essais soient représentatives**.

En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée, multipliée par un facteur d'élargissement. Ce facteur d'élargissement est choisi en fonction du niveau de confiance requis ; dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95 %.

Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages.

Les travaux sur les calculs de l'incertitude de la moyenne annuelle sont en cours (valeurs agrégées). Des premiers résultats en se basant sur la méthode GUM et Monte-Carlo ont été présentés lors de la CS « Benzène-HAP-Métaux » du 20/11/2014 et sont disponibles sur le site web du LCSQA (http://www.lcsqa.org/reunion/2014/commission-suivi/commission-suivi-201114-benzene-hap-metaux).

2.7 Exercices de comparaisons inter-laboratoires (CIL)

Depuis 2004, le LCSQA organise des exercices de CIL auprès des principaux laboratoires travaillant avec les AASQA.

Bien que les objectifs de ces CIL puissent paraître différents pour les AASQA et les laboratoires, ils restent nécessaires et complémentaires.

Pour les AASQA ce type d'exercice facilite **l'inter-comparabilité des données** dans tout le territoire et permet **d'estimer les incertitudes élargies** de la méthode en l'absence de calcul théorique (qu'il convient tout de même de faire).

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.

La participation des laboratoires effectuant les analyses de HAP pour le compte des AASQA aux CIL organisées par le LCSQA tous les deux ans est rendue obligatoire par l'arrêté du 21 Octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public (Journal Officiel, Article 9). La participation pour les laboratoires aux CIL organisées par le LCSQA n'est pas payante.

Un numéro **d'identification confidentiel** est donné à chaque laboratoire au moment de son inscription aux essais afin de **préserver la confidentialité** de l'identité de chaque participant vis à vis des autres participants.

L'ensemble des résultats fait l'objet d'un rapport du LCSQA transmis aux AASQA et aux **laboratoires participants qui se doivent de fournir leur numéro d'identification aux AASQA qui leur en font la demande**.

Ces exercices de comparaisons inter-laboratoires permettent également d'estimer les incertitudes élargies dans le domaine de concentrations sur lequel les essais ont été réalisés.

Dans le Tableau 2 sont présentées les incertitudes élargies estimées pour le B[a]P, lors des derniers exercices de comparaisons inter-laboratoires avec le domaine de concentration correspondant, calculé sur la base d'un prélèvement haut débit (720 m^3) et bas débit (24 m^3) sur 24 heures. Le nombre de laboratoires retenus pour le calcul, ainsi que la nature de l'échantillon (étalon, filtre « réel »), sont également indiqués.

Tableau 2 : Incertitudes élargies estimées lors des comparaisons inter-laboratoires 2006, 2008, 2010, 2012 et 2014 pour l'analyse du B[a]P.

Année	Incertitude élargie, k=2 (%)	Concentration, équivalent haut débit ($ng.m^{-3}$)	Concentration, équivalent bas débit ($ng.m^{-3}$)	Type de matrice	Nombre de laboratoires retenu pour le calcul	Nombre de laboratoires participant à l'essai
2006	12	0,1	3	EL[a]	10	12
	16	0,7	21	EL	10	12
2008	29	0,85	25,8	EL	12	12
	44	0,03	0,85	EL	12	12
	36	0,2	5,6	FR[b]	13	13
	39	0,02	0,5	FR	10	13
2010	96	0,80	24,1	EL	13	13
	95	0,03	0,75	EL	12	12
	25	0,15	4,6	FR	13	13
	21	0,16	4,9	FR	13	13
2012	30	0,45	13,4	EL	13	14
	44	0,015	0,45	EL	13	14
	57	0,003	0,1	EL	13	14
	44	0,21	6,4	FR	12	14
	76	0,01	0,41	FR	12	14
	54	0,66	19,8	FS[c]	12	14
2014	26	0,5	13	EL	12	12
	31	0,02	0,5	EL	12	12
	24	0,15	4	EL	12	12
	70	0,3	9	FR	11	12
	96	0,1	2,7	FR	11	12

[a] Etalon Liquide ; [b] Filtre « Réel » ; [c] Filtre « Synthétique ».

En rouge, résultats des CIL montrant des incertitudes élargies > 50 % (Directive 2004/107/CE)

De façon générale, les incertitudes élargies obtenues pour les solutions étalons sont inférieures à 50 % (à l'exception de la CIL de 2010). Ceci n'est pas forcément le cas pour les filtres pour lesquels de nombreuses fois l'incertitude élargie issue de la CIL était supérieure à 50 % alors que les concentrations des matrices d'essais (filtre d'air ambiant « réel ») sont totalement comparables à celles observées en air ambiant sur les sites français de la surveillance réglementaire des HAP (Albinet et al., 2012). De plus, une nette dégradation des résultats obtenus peut être constatée depuis 2010 sur ce type de matrice. **Il apparaît donc essentiel que non seulement les laboratoires participent aux CIL HAP organisées régulièrement par le LCSQA mais également que les AASQA s'assurent que les contrôles qualité de mesure analytique et notamment l'évaluation régulière de l'efficacité d'extraction et de la justesse des méthodes analytiques par l'analyse de matériaux de référence certifiées soient réalisées**.

En ce sens, la **Résolution 2013-4 B-HAP-M** a été approuvée et indique qu'**en cas d'un problème identifié dans le rapport d'une CIL, il convient que les AASQA se rapprochent du laboratoire concerné pour savoir si une action corrective a été mise en œuvre**.

Un autre point important qui peut être mis en avant est que les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants dans le cas d'un prélèvement haut débit quel que soit le domaine de concentrations (haut, hiver ou bas, été). Cependant, ces mêmes domaines de concentrations sont représentatifs, dans le cas d'un prélèvement bas débit, de périodes

hivernales (fortes concentrations, > 0,5 ng.m^{-3}) ou de concentrations estivales très fortes (ne concerne que quelques sites spécifiques en France).

Ainsi, compte tenu de ces résultats, dans l'état actuel des performances analytiques des laboratoires, le LCSQA préconise l'utilisation des appareils de prélèvement à haut débit afin d'éviter des problèmes analytiques dus aux limites de détection des laboratoires et/ou à une dispersion trop importante des résultats notamment en période estivale.

3. PRELEVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES

Dans la Directive 2004/107/CE, il est indiqué que pour mesurer la pollution atmosphérique à proximité ou sous influence des sources ponctuelles, le nombre de points de prélèvement doit être calculé en tenant compte des densités d'émission, des schémas probables de répartition de la pollution de l'air ambiant et de l'exposition potentielle de la population.

De plus, les points de prélèvement choisis devraient permettre de contrôler l'application par les émetteurs concernés, des « meilleures méthodes disponibles » telles que définies à l'Article 2, Paragraphe 11, de la Directive 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution.

Rien n'est précisé concernant le nombre de points à instrumenter, et/ou sur l'obligation de surveiller ce type de sources.

A l'heure actuelle la surveillance des HAP concerne environ une dizaine de sites sous influence industrielle en France (Albinet et al., 2012, Albinet and Beauchamp, 2014).

4. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DEPOTS

Un point de prélèvement de fond rural tous les 100 000 km^2 est préconisé par la directive pour la mesure des HAP dans les dépôts atmosphériques. Dans ce cadre, six sites sont donc instrumentés en France et répartis uniformément sur tout le territoire (Sites Ruraux Nationaux). **La détermination des concentrations des HAP dans les dépôts doit être réalisée selon la norme NF EN 15980 (AFNOR, 2011e)** . Les points clés de cette norme, ainsi que des recommandations et éclaircissements sont donnés ci-après. Ils sont également repris dans le protocole du dispositif MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques) (Procédure MERA-HAP-02) dans lequel sont intégrés les Sites Ruraux Nationaux depuis le 01/01/2014.

4.1 Norme NF EN 15980

Qualité de l'air – Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et indéno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques (Air Quality – Determination of the deposition of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and indéno[1,2,3-cd]pyrene).

Cette norme spécifie une méthode de détermination du dépôt total de benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), benzo[a]pyrène (B[a]P), dibenzo[a,h]anthracène (DB[a,h]A), indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP), qui doit être utilisée dans le cadre de la Directive 2004/107/CE. Elle spécifie les exigences relatives aux performances auxquelles la méthode doit se conformer afin de répondre aux objectifs de qualité des données indiqués dans la Directive 2004/107/CE.

La norme spécifie les méthodes d'échantillonnage, de préparation des échantillons et d'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectroscopie de masse (GC/MS) ou par chromatographique liquide à haute performance avec détection par fluorescence (HPLC/Fluorescence). Le collecteur de dépôt total équipé d'un ensemble flacon-entonnoir est utilisé comme collecteur normalisé.

La méthode s'applique aux mesures de dépôt dans :

- les zones rurales et reculées,
- les zones industrielles,
- les zones urbaines.

La norme s'applique dans la plage allant de quelques $ng.m^{-2}.j^{-1}$ à quelques centaines de $ng.m^{-2}.j^{-1}$.

L'incertitude de mesure doit être inférieure à 70% (imposée par la Directive 2004/107/CE).

4.2 Dépôt atmosphérique total

La norme NF EN 15980 ainsi que la directive concernent la détermination des HAP contenus dans le dépôt atmosphérique total qui est défini comme la somme du dépôt sec (sédimentation des particules) et du dépôt humide (précipitations).

4.3 HAP à mesurer

Sept HAP sont concernés dans le cadre de la norme et la directive : Benzo[a]pyrene (B[a]P), benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), indéno[1,2,3- cd]pyrène (IP) et dibenzo[a,h]anthracène (DB[a,h]A).

4.4 Sites de prélèvements

Le choix des sites de prélèvements a été réalisé en conformité avec les recommandations de la Directive 2004/107/CE et en harmonie avec les recommandations de l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) et de l'WMO/VAG (World Meteorological Organization / Global Atmosphere Watch). Six sites sont donc instrumentés en France et 7 AASQA sont concernées par ce dispositif (Lig'Air/ATMO Auvergne, ATMO Champagne-Ardenne, Air Lorraine, Air Rhône-Alpes, ORAMIP, AIR Breizh) (Tableau 3). Historiquement, deux de ces sites faisaient partie intégrante du dispositif MERA/EMEP (MEsure des Retombées Atmosphériques/ European Monitoring and Evaluation Programme). Depuis 2014, l'ensemble des sites ruraux nationaux font partie du dispositif MERA (13 sites au total) coordonné par le LCSQA/Mines Douai. Les HAP sont mesurés dans les dépôts sur 6 de ces sites qui sont les sites ruraux nationaux « réglementaires » (Tableau 3).

La CS « Sites Ruraux Nationaux » est spécifiquement dédiée aux échanges, au maintien d'une veille et à la préparation des évolutions éventuelles concernant la surveillance réglementaire sur ces sites de prélèvements.

Tableau 3 : Sites de prélèvements concernés par la mesure des HAP dans les dépôts.

Sites	Guipry (35)	Verneuil (18)	Revin (08) [a]	Jonville en Woëvre (55)	Saint-Nazaire le Désert (26)	Peyrusse Vieille (32) [a]
AASQA	Air Breizh	Lig'Air/ATMO Auvergne	ATMO Champagne-Ardenne	Air Lorraine	Air Rhône-Alpes	ORAMIP

[a] sites MERA/EMEP historiques.

4.5 Prélèvement

4.5.1 Appareil de prélèvement

Trois types de collecteur peuvent être mis en œuvre selon la norme NF EN 15980 : un flacon + entonnoir, un collecteur à ouverture large ou un collecteur de dépôt humide. Il faut toutefois noter que dans le dernier cas, sa mise en œuvre n'est possible que s'il a été prouvé que la différence de résultats entre ceux obtenus pour le dépôt total, et le dépôt humide seul, est inférieure à 10 %.

Le LCSQA préconise la solution la plus simple pour la collection du dépôt total c'est-à-dire la combinaison flacon + entonnoir qui par ailleurs est celui recommandé par la norme NF EN 15980.

Les seules limitations de la norme concernent le diamètre intérieur (connu) de l'entonnoir qui doit être supérieur à 15 cm (∅ > 150 mm) et dont la section verticale doit être supérieure au diamètre. La surface de l'entonnoir doit être suffisamment large pour permettre la collecte d'une quantité d'eau suffisante pour l'analyse pour une hauteur d'eau de précipitations minimale de 1 mm par semaine. Le volume du flacon doit être adapté en fonction des quantités de précipitations attendues afin d'éviter tout débordement. **Un volume de l'ordre 10 L** semble adapté dans la plupart des cas. Sa hauteur doit être suffisante pour éviter des pertes d'échantillon par éclaboussures. Le flacon doit être **absolument protégé de la lumière** et de préférence en verre ambré afin de limiter toute dégradation des HAP par réaction avec la lumière. Un raccord à visser avec un joint recouvert de téflon PTFE permet de faire le lien entre l'entonnoir et le flacon de collecte.

Les collecteurs ainsi que les entonnoirs utilisés doivent être impérativement en verre pour éviter l'adsorption des HAP sur les parois.

Le système de collecte complet (flacon + raccord + entonnoir) doit ensuite être placé dans un dispositif de protection (tube) et comprend un panier de protection « anti-oiseaux ».

Un exemple de dispositif qui peut être mis en œuvre est présenté sur la Figure 1.

4.5.1.1 Nettoyage du collecteur

Le nettoyage du dispositif de prélèvement (flacon ambré de préférence), ainsi que de l'entonnoir, s'effectue de la même façon que le nettoyage de la verrerie décrit dans la section 2.3.4 sans le rinçage au dichlorométhane mais en terminant par un rinçage supplémentaire à l'eau déminéralisée (ou ultra-pure, 18 MΩ).

4.5.1.2 Placement du collecteur

Les préconisations de la norme NF EN 15980 quant à la hauteur de prélèvement au sol, et les distances par rapport à un obstacle sont à mettre en œuvre. Il convient de noter que l'ouverture de l'entonnoir doit être à au moins 1,5 m au dessus du sol et que, dans les régions neigeuses, il pourra être surélevé sur une plateforme au-dessus de la neige.

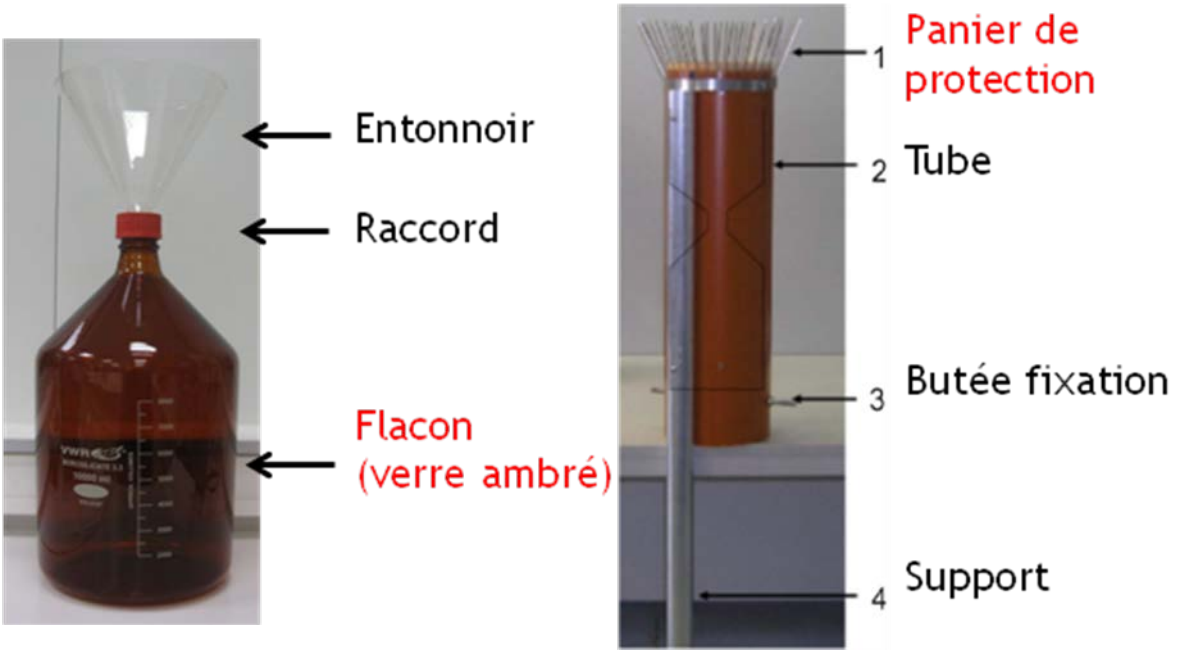

Figure 1 : Exemple de collecteur de dépôt total flacon + entonnoir.

4.5.2 Mise en place du prélèvement

4.5.2.1 Durée et fréquence du prélèvement

La durée d'échantillonnage ne doit pas excéder 1 mois et devra être adaptée selon le cumul de précipitations. Elle peut s'étendre de 1 à 4 semaines.

4.5.2.2 Récupération, transport des échantillons collectés

Une fois le prélèvement effectué, l'échantillon est conservé dans sa jauge de prélèvement (flacon) rebouchée et envoyé au laboratoire. Le flacon de la jauge doit **être absolument protégé de la lumière** et de préférence en verre ambré. Un rinçage à l'eau ultra pure (ou déminéralisée), avec un volume d'eau connu, est à réaliser systématiquement pour entraîner les particules sèches déposées sur l'entonnoir et les accumuler dans la jauge.

La description du travail à effectuer sur le terrain est renseignée dans la norme NF EN 15980 (section B.3). Le volume du flacon de transport peut être adapté selon la quantité de précipitation recueillie.

Toutes les manipulations doivent être réalisées dans un souci d'éviter toute contamination. Le port de gants en latex ou nitrile est préconisé pendant le montage/démontage du collecteur et le transvasement de l'échantillon.

Dans la mesure du possible, et en fonction du délai d'acheminement vers les laboratoires, **il est conseillé de transporter les échantillons dans une glacière**.

4.5.3 Blancs de terrain

Il conviendra de réaliser des blancs dits « de terrain ». La norme prévoit 2 blancs de terrain minimum par an et par site. **Le LCSQA préconise de faire 4 blancs de terrain régulièrement répartis sur l'année, un à chaque saison semble convenable (blancs de terrain saisonniers).** Dans tous les cas, le nombre minimal de blancs de terrain doit être égal à 10 % du nombre d'échantillons de dépôts collectés (20 % est préconisé par le LCSQA). Ces blancs de terrain permettent d'évaluer les contaminations possibles sur l'ensemble de la procédure de prélèvement.

Le blanc de terrain subira les mêmes étapes qu'un échantillon classique. Pour cela, de l'eau déminéralisée (ou ultra-pure, 18 MΩ) sera utilisée. L'eau amenée sur le terrain permettra de rincer avec un volume suffisant pour les analyses par la suite (1 litre par exemple) l'entonnoir et le flacon de prélèvement préalablement nettoyé (voir section 4.4.1.1). Il convient de :

- rincer soigneusement toute la surface de l'entonnoir avec l'eau déminéralisée, l'eau s'écoulant dans la bouteille échantillon en verre ambré de 10 L.
- Retirer la bouteille de 10 L, l'incliner et la faire tourner sur son axe avec précaution pour que l'eau circule au contact des parois.
- Boucher la jauge et la stocker pendant 4 semaines dans la station mesure. A l'issue de cette période elle sera envoyée pour analyse au laboratoire en même temps que l'échantillon.
- Mettre en place la bouteille de 10 L et l'entonnoir pour le prélèvement de 4 semaines.

L'échantillon « blanc de terrain » collecté sera ensuite apporté au laboratoire dans les mêmes conditions qu'un échantillon. Ce « blanc de terrain » sera ensuite analysé suivant la même procédure que les échantillons y compris la durée de stockage moyenne que subissent les échantillons. Cette procédure permettra d'évaluer toute contamination en HAP des échantillons au cours de toute la procédure d'échantillonnage, transvasement, transport, stockage et analyse des échantillons.

4.5.4 Stockage avant analyse

Les échantillons seront stockés au froid (réfrigérateur, < 4°C) et à l'abri de la lumière avant le traitement analytique. L'extraction des échantillons doit être réalisée le plus vite possible. **Un délai de 1 mois maximum après échantillonnage ne devra pas être dépassé** pour éviter des pertes en HAP.

4.5.5 Blancs de laboratoire

Les laboratoires devront réaliser des blancs des solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir section 2.4.2.).

4.5.6 Limites de détection et de quantification

Dans la mesure où la Directive 2004/107/CE n'indique pas de valeur cible ou de seuil d'évaluation des HAP dans les dépôts, il est difficile de définir des limites de

quantification. Toutefois, la norme **NF EN 15980 précise des limites de détection** qui devraient être atteintes (Annexe D de la norme). **Elles sont comprises entre 0,1 et 1,9 ng.m^{-2}.j^{-1} selon le HAP considéré. Les LQ sont comprises entre 0,3 et 6,3 ng.m^{-2}.j^{-1}.**

4.5.7 Méthode analytique

La méthode analytique qui devra être mise en œuvre devra correspondre à une de celles décrites dans la norme NF EN 15980. Une procédure d'extraction liquide/liquide, ou en phase solide avec du dichlorométhane, sera mise en œuvre et l'analyse devra être réalisée soit par GC/MS, soit par HPLC/Fluo.

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des solutions de référence. **Un rendement d'extraction supérieur à 95 % est préconisé afin d'éviter l'application de facteurs de correction.**

4.6 Rendu des résultats

Les laboratoires d'analyses doivent donner les résultats en ng du HAP considéré dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

Les AASQA devront donner les résultats en µg.m^{-2}.j^{-1} avec son incertitude associée. La surface correspond à celle de l'entonnoir et le résultat est exprimé, en fonction de la période d'échantillonnage, en jours.

4.7 Estimation des incertitudes

Une incertitude inférieure à ± 70 % pour les mesures individuelles est demandée par la Directive 2004/107/CE.

Le calcul est fait de la même façon que dans la section 2.6., en listant les grandeurs ayant une influence sur le résultat de mesure. Les sources d'incertitudes liées au prélèvement sont néanmoins différentes et listées dans le Tableau 4. En ce qui concerne la partie analytique, les laboratoires pourront calculer leurs incertitudes comme décrit dans la norme NF EN 15980, le guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA (Macé et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 (AFNOR, 2011a).

Rappelons que, dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages.

Tableau 4 : Sources contribuant aux incertitudes liées au prélèvement et au stockage des HAP dans les dépôts.

Grandeurs	Sources d'incertitudes	Evaluation
Surface	Mesure de la surface de l'entonnoir	A partir des caractéristiques de l'instrument utilisé pour déterminer la surface
Rinçage	Efficacité du rinçage	Par l'expérience
Support de prélèvement	Adsorption des HAP sur les parois	Si des collecteurs en verre sont utilisés peut être considérée comme négligeable
Pertes par oxydation	-	A étudier le groupe CEN/TC264/WG21
Stabilité lors du transport	-	[a]
Stabilité lors du stockage	-	[a]

[a] : Peut être supposée comme négligeable si toutes les recommandations citées dans les chapitres 4.5.2. et 4.5.4. ont été respectées (maintien de la chaîne de froid, durée de stockage …).

5. MODELISATION

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux de B[a]P sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur, des techniques de modélisation ou d'estimation objective peuvent être utilisées pour évaluer les niveaux de concentrations. Aucune spécification quant aux techniques de référence existantes n'est donnée par la Directive 2004/107/CE. La distinction entre modélisation et estimation objective est faite selon les définitions suivantes :

- Modélisation : toute méthode permettant de fournir une information à partir des émissions de polluants et de la connaissance et transcription mathématique des processus atmosphériques, physiques et chimiques qui régissent la formation et le transport des polluants.
- Techniques d'estimation objective : méthodes mathématiques permettant de calculer des concentrations en un point donné à partir des valeurs mesurées en d'autres points et temps.

5.1 Méthodes de modélisation

Les méthodes de modélisation déterministe rentrent dans cette catégorie. Néanmoins, peu d'études existent concernant leur application pour l'évaluation des HAP à l'échelle locale. Généralement, les modèles appliqués dans ce contexte, sont ceux utilisés pour la simulation de la dispersion d'autres composés chimiques gazeux ou particulaires. Seules les transformations chimiques simples sont prises en compte.

Une première application avec le modèle CHIMERE sur certains HAP dont les émissions sont disponibles (B[a]P, B[k]F et B[b]F) a été réalisée à l'INERIS pour le compte de l'ONEMA afin de quantifier les dépôts secs et humides atmosphériques de ces substances (Bessagnet, 2011). Cette quantification a été possible grâce à un inventaire d'émission disponible à une résolution de 0,5° (degré) sur l'Europe. Des données plus précises d'émissions dans l'air ambiant issues de l'inventaire national spatialisé (INS) (résolution kilométrique en France) ou des inventaires régionaux spatialisés (IRS) pourront être utilisées pour mettre à jour les cartographies de dépôts et de concentrations de HAP.

Plus récemment l'INERIS a effectué de premières simulations à très haute résolution sur la France incluant certains HAP pour l'année météorologique 2010 (données météorologiques issues d'ECMWF à 20 km de résolution) sur un domaine couvrant la France à une résolution horizontale d'environ 4 km. Un domaine couvrant l'ensemble de l'Europe à une résolution de 25 km a également été utilisé pour approvisionner en conditions aux limites le modèle France à 4 km de résolution. Aux frontières du domaine Europe, les conditions limites utilisées sont égales à 0 pour les HAP considérés dans cette étude. Les données d'émissions utilisées sont celles présentées dans Couvidat et al. (Couvidat et al., 2013) et raffinées à 4 km de résolution par des proxy sur l'Europe et grâce aux données de l'INS.

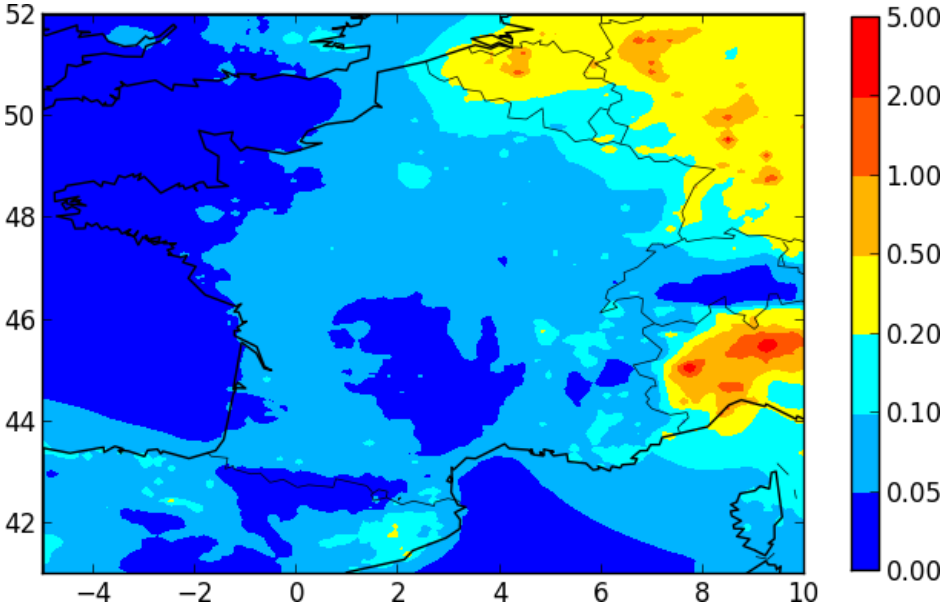

Figure 2 : Zoom sur la France - Cartographie des concentrations de B[a]P (en ng m^{-3}) pour 2010.

La cartographie ci-dessus (Figure 1) montre clairement les différences de concentrations entre l'Allemagne, l'Italie et la France très directement liées aux quantités de HAP rejetées dans l'atmosphère. Cette cartographie montre la nécessité de prendre en compte le transport longue distance des HAP qui sont associés aux particules fines.

Des modèles prenant en compte les HAP existent, mais sont utilisés sur la problématique des polluants organiques persistants (POPs) et la pollution transfrontière. Il s'agit des modèles chimie-transport travaillant sur la dispersion atmosphérique et la déposition des métaux lourds et des POPs.

Les modèles présentés sur le Tableau 5 (excepté CHIMERE) ainsi que huit autres modèles ont été comparés par le Meteorological Synthesiziong Centre-East (MSC-E) (Shatalov et al., 2004). Les résultats de cette étude réalisée sur les PCB-153, PCB-28 et PCB-180, montrent que, bien que tous les modèles semblent être en mesure de simuler le devenir des POPs dans l'environnement, des différences très importantes sont observées pour le calcul des processus de déposition (sec et humide) et les processus d'échanges entre l'air et les différents milieux. Par exemple, le modèle développé par le MSC-E dans le cadre du programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme), travaille à l'échelle régionale et est capable de calculer les émissions anthropiques, les flux de déposition et la distribution spatiale des concentrations moyennes annuelles du B[a]P pour chaque pays ainsi que la contribution de chaque pays à ces valeurs.

Les calculs effectués pour la France peuvent être consultés sur le site : http://www.msceast.org/reports/1_2000.pdf. Les résultats montrent des simulations effectuées pour l'an 2000 aussi bien sur les concentrations moyennes annuelles que sur les dépôts. Ils n'ont pas été comparés pour l'instant aux résultats des mesures de terrain.

En ce qui concerne le B[a]P et les autres HAP, compte tenu du peu de données existantes (aussi bien sur les concentrations atmosphériques que sur les dépôts), des lacunes en termes d'inventaire d'émission et des processus de transformation des

composés (réactivité dans l'air, dépôt, échange avec la biosphère, partition gaz/particules, etc…), on peut dire que l'utilisation de ces modèles pour répondre aux exigences de la directive européenne nécessite encore d'être validée.

Tableau 5 : Quelques modèles prenant en compte les HAP.

Modèle	Type/résolution	Entrées	Sorties	Institution	Modèle
EVN – BETR (échelle européenne)	Boîtes dynamiques/5°*5 Régional	Propriétés physico-chimiques, émissions	Persistance, transport potentiel	Université de Lancaster, UK	EVN – BETR (échelle européenne)
UK – MODEL (échelle UK)	Dynamique, boîtes Régional (UK)	Propriétés physico-chimiques, émissions	Concentrations, débit massique, persistance	Université de Lancaster, UK	UK – MODEL (échelle UK)
ADOM -POP	3D, Chimie transport 50*50 km	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo	Concentrations, dépôt	GKSS, Allemagne	ADOM -POP
MSCE - POP	EMEP : 50*50 km ou 150*150 km hémisphère	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo	Concentrations, dépôt, distribution dans les milieux, tendances à long terme…	EMEP/MSC-E	MSCE - POP
CHIMERE	3D Chimie 0.1° à 0.5°	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo	Concentrations, dépôt, distribution dans les milieux, tendances à long terme…	INERIS/IPSL-CNRS	CHIMERE

Récemment, Air Rhône-Alpes (Air Rhône Alpes, 2014a, 2014b) a réalisé plusieurs études de modélisation des concentrations en HAP sur leur région en utilisant le modèle PREVALP. Celui a été utilisé en prenant en compte l'actualisation du cadastre d'émission. Les améliorations du cadastre d'émission permettent de mieux visualiser les contrastes régionaux des concentrations en HAP (B[a]P). Enfin le modèle optimisé avec la prise en compte des résultats des mesures donne des résultats tout à fait cohérents avec les mesures et montre qu'il existe localement des problèmes territoriaux.

5.2 Techniques d'estimation objective

Les méthodes basées sur l'interpolation linéaire de mesures ou sur une analyse paramétrique qui s'appuie sur le recoupement de résultats entre situations bien documentées pourraient servir pour faire ce type d'évaluation. Une étude concernant l'estimation objective appliquée au cas du SO_2 et CO a été réalisée par le LCSQA récemment (Letinois, 2015).

Les méthodes d'estimation objective sont généralement réservées à une évaluation de première approche d'une situation. Elles reposent sur des principes simples et nécessitent généralement de disposer de mesures de références, afin de les construire (méthodes d'interpolation, méthodes basées sur des relations empiriques) et de les valider. Des données auxiliaires sont parfois utilisées afin d'améliorer la fiabilité de ces

méthodes (données d'émission par exemple). L'usage de ces méthodes à des fins réglementaires peut être envisagé pour une première évaluation, moyennant une prise de conscience des limites évidentes de l'approche : dépendance par rapport aux mesures disponibles, pas de prise en compte des caractéristiques physico-chimiques des composés, difficulté de généraliser l'application de ces méthodes à des sites autres que ceux sur lesquels elles ont été calibrées.

Un bilan des méthodes d'estimation objective pour le benzène et les métaux utilisées par les différentes AASQA a été réalisé récemment. Ce bilan a permis de montrer que les méthodes d'estimation objective utilisées ou définies par les AASQA sont essentiellement basées sur de la mesure. Elle peut en plus être complétée par de la modélisation ou se référer à un inventaire/cadastre d'émissions pour choisir les points les plus pertinents de mesure et extrapoler de façon spatio-temporelle sur les zones où les émissions sont a priori plus faibles.

5.3 Estimation des incertitudes

L'incertitude pour la modélisation est définie comme étant l'écart maximal des niveaux de concentration mesurés et calculés, sur une année complète, sans tenir compte de la chronologie des événements. En ce qui concerne les techniques d'estimation objective, l'incertitude ne doit pas dépasser 100 %. La nature même de ces méthodes ne permet pas d'assurer une telle performance.

A ce jour les éléments permettant de quantifier l'incertitude des modèles, quels qu'ils soient et lorsqu'ils sont appliqués à la simulation de la chimie et du transport des HAP, ne sont pas disponibles. L'une des plus grosses sources d'incertitude provient certainement de la connaissance des émissions.

6. CAHIER DES CHARGES POUR LES ANALYSES DE HAP

Un exemple de cahier des charges type à adresser aux laboratoires prestataires d'analyse des HAP est présenté en Annexe 3. Il est également disponible sur le site du LCSQA (http://www.lcsqa.org/commissions-suivi-groupes-travail/cahier-charges-laboratoires-sous-traitants-analyses-differees).

Le cahier des charges doit comporter au minimum les éléments suivants :

- Le type de matrice ;
- Le type de support ;
- L'indication sur le volume prélevé (bas débit, haut débit) ;
- Les composés à quantifier ;
- La LQ minimale à atteindre pour chaque composé ;
- La gamme de concentration attendue ;
- Le nombre d'échantillons ;
- L'incertitude analytique maximale admissible pour chaque composé ;
- Spécifier les conditions de stockage des échantillons et la durée maximale ;

- Spécifier les délais maximums admissibles pour l'extraction, l'analyse et le rendu des résultats ;
- Dans le cas d'une extraction ou analyse est groupée, préciser le nombre de filtres (uniquement valable pour les prélèvements bas débit) ou extraits à regrouper (uniquement valable pour les filtres) et indiquer lesquels précisément ;
- **Préciser le référentiel pour la réalisation des analyses (norme NF EN 15549, norme NF EN 15980, spécification technique XP CEN/TS 16645 et le guide méthodologique applicable).**

D'autres éléments doivent être demandés au laboratoire qui accompagnent les résultats de concentrations des échantillons envoyés comme :

- L'incertitude de mesure relative à chaque échantillon et composé (préciser k) ;
- La méthode d'estimation des incertitudes de mesure ;
- Les résultats des taux de récupération obtenus sur des matériaux de référence certifiés (indiquer le type de MRC) qui correspondent aux échantillons envoyés ;
- La méthode d'extraction et d'analyse utilisées ;
- Le type d'étalonnage ;
- Les taux de récupération de l'étalon de contrôle d'extraction ;
- Les résultats des 2 dernières CIL ;

7. REFERENCES

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, 2011a. Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 7 : estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}. AFNOR.

AFNOR, 2011e. NF EN 15980 - Qualité de l'air – Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et indéno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques. 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, 2014. NF EN 12341 - Qualité de l'air – Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la concentration massique MP_{10} ou $MP_{2,5}$ de matière particulaire en suspension. AFNOR.

Air Rhône Alpes, 2014a. Surveillance des HAP de sites ruraux et cartographie du benzo[a]pyrène. Action 5 : Bilan et perspective. http://www.air-rhonealpes.fr/.

Air Rhône Alpes, 2014b. Surveillance des HAP de sites ruraux et cartographie du benzo[a]pyrène. Action 4 : Modélisation phase 2 - Cartographie de l'année 2012. http://www.air-rhonealpes.fr/.

Albinet, A., 2011. Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/guide-methodologique-surveillance-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-hap-ai.

Albinet, A.,Beauchamp, M.,Harel, G. and Malherbe, L., 2012. Surveillance des HAP - Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France): cartographie et tendances sur le long terme. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/concentrations-atmospheriques-hap-niveau-national-france-cartographie-tendances-.

Albinet, A., 2012. Etude de la stabilité des échantillons de filtres HAP lors de leur stockage dans le système de prélèvement. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2012/ineris/note-etude-stabilite-echantillons-filtres-hap-lors-leur-stockage-systeme-preleve.

Albinet, A. and Balbiani, J., 2013. Mise en oeuvre d'une méthodologie d'estimation des sources de HAP par modèle récepteur. Application de la Positive Matrix Factorization (PMF). LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/mise-oeuvre-methodologie-estimation-sources-hap-modele-recepteur-application-pos.

Albinet, A. and Beauchamp, M., 2014. Contributions et corrélations HAP avec les PM : cartographie nationale (France) et tendances sur le long terme. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/contributions-correlations-hap-pm-cartographie-nationale-france-tendances-long-t.

Bessagnet, B., 2011. Quantification des apports atmosphériques de polluants aux eaux de surface. ONEMA.

Couvidat, F.,Kim, Y.,Sartelet, K.,Seigneur, C.,Marchand, N. and Sciare, J., 2013. Modeling secondary organic aerosol in an urban area: application to Paris, France. Atmospheric Chemistry and Physics 13, 983-996.

European Official Journal, 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. In *Official Journal*, 2004; Vol. L23, pp 3-16.

Harel, G. and Leoz-Garziandia, E., 2010. Evaluation de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la détermination de la concentration en benzo[a]pyrène dans l'air ambiant : Bilan. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/evaluation-artefact-mesure-induit-ozone-determination-concentration-benzoapyrene.

Leoz-Garziandia, E., 2011. Comparaison de différentes technologies "dénuder" ozone pour la mesure des HAP dans l'air ambiant. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/note-comparaison-systemes-piegeage-ozone-type-denuder-mesure-hap-air-ambiant.

Letinois, L., 2015. Méthodes d'estimation objective de la qualité de l'air. LCSQA-INERIS.

Macé, T.,Lalere, B.,Labarraque, G.,Ravantos, C.,Leoz-Garziandia, E.,Alleman, L. and Mathé, F., 2010. Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10} (3/5) (French language). LCSQA / INERIS / LNE / EMD: http://www.lcsqa.org/system/files/guides_incertitude_partie3_lne_nov2010_v2.pdf.

Malherbe, L., 2015. Calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air. Définitions, critères et règles de calcul. LCSQA-INERIS.

Shatalov, V.,Mantseva, E.,Baart, A.,Bartlett, P.,Breivik, K.,Christensen, J.,Dutchak, S.,Kallweit, D.,Farretn, R.,Fedyunin, M.,Gongn, S.,Hansen, K. M.,Holoubek, I.,Huang, P.,Jones, K.,Matthies, M.,Petersen, G.,Prevedouros, K.,Pudykiewicz, J.,Roemera, M.,Salzmann, M.,Sheringer, M.,Stocker, J.,Strukov, B.,Suzuki, N.,Sweetman, A.,Meent, D. v. d. and Wegmann, F., 2004. POP Model Intercomparison Study Stage I. Comparison of descriptions of main processes determining POP behaviour in various environmental compartments. Meteorologival Synthesizing Centre-East (MSC-E): http://www.msceast.org/reports/1_2004.zip?00abd285a5050fb401a1aac822a594df=6bbabc123f107cde5c62ea15af773e27.

Zielinska, B., 2008. Analysis of Semi-volatile Organic Compound by GC/MS. Desert Research Institute: http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/DRISOPSVOC92408.pdf.

8. LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	Note Air Languedoc-Roussillon : correction des volumes de prélèvements avec le DA-80. Calcul des concentrations en $ng.m^{-3}$
Annexe 2	Etalonnage « manuel » du débit externe ambiant du préleveur DA-80 équipé de sonde de température externe (Grand Est)
Annexe 3	Exemple de cahier des charges à adresser aux laboratoires prestataires pour l'analyse des HAP (Atmo Picardie)

ANNEXES

ANNEXE 1

AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON
Membre agréé du réseau Atmo

MESURES DES HAP AVEC LE DA 80

Calcul des concentrations en ng/m^3

Le paragraphe IV de l'annexe IV de la directive Directive n° 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant précise :
« *Pour les substances devant être analysées dans la fraction PM10, le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes* ».

Le benzo(a)pyrène, traceur des HAP, étant analysé dans la fraction PM 10, le volume d'échantillonnage utilisé pour déterminer la concentration, doit correspondre aux conditions ambiantes.

1/ QUE DONNE LE DIGITEL DA 80 ?

Les fichiers récapitulatifs des prélèvements présentent les en-têtes suivants :

Temps /cycle [min]	P moy. [mbar]	T moy. [°C]	Pr [mbar]	Tr [°C]	Coef. Mes	cN (20°C/ 1013mbar)	cr	VM (520 l/min) [m3]	VN (20°C/1013mbar); (520 l/min) [m3]	Vr (520 l/min) [m3]

- **Temps/cycle** : durée du prélèvement en minutes ;
- **Pmoy** : pression moyenne en mbar dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge liée à l'écrasement du filtre
- T **moy** : température moyenne en °C dans le système de mesure pendant la période de collecte (à convertir en K pour les calculs)
- **Pr** : moyenne des pressions mesurées avant et après le prélèvement, turbine arrêtée.
- **Tr** : température réel estimée empiriquement par le constructeur à T moy – 3 K
- **Coef mesure (= k_m)** : facteur de correction du débit interne en fonction de Tmoy et Pmoy mesurées dans le débitmètre sur la période de collecte
- **Cn (20°C/1013 mbar)** : facteur de correction du débit en fonction de P et T standards aussi appelés Pn et Tn (ici Tn=20°C soit 293 K et Pn=1013 mbars). Tn standard peut être différente d'un appareil à l'autre, voire d'une série de prélèvements à une autre.
- **Cr** : facteur de correction du débit en fonction de Tr et Pr (estimées être représentatives des conditions ambiantes)
- **Vm (520l/min)** : volume interne en m^3 (déterminé ici à partir d'un débit de référence de 520 l/min) corrigé par le coefficient de mesure.
- **Vn (20°C/1013mbar)(520 l/min)** : volume en m^3 corrigé par le coefficient Cn (ici Tn = 20°C et Pn = 1013 mbar).
- **Vr** : volume corrigé par coefficient Cr

La température Tn servant au calcul de Vn est fixée par l'utilisateur. Elle peut donc être différente d'un appareil à l'autre, ou d'une campagne de mesures à une autre.

Le débit de référence est, dans l'exemple ci-dessus, de 520 l/min. Il est fixé lors de la calibration de l'appareil et peut donc être parfois légèrement différent (par exemple 518 l/min ou 500 l/min).

Le volume Vr n'est pas calculé pour un de nos DA 80 (bien que Tr et Pr soient indiqués dans les fichiers – problème d'export des données ?).

Jusqu'à la date de rédaction de cette note, les volumes utilisés par AIR LR pour déterminer les concentrations de benzo(a)pyrène dans l'air ambiant étaient, en fonction des données disponibles, **Vm ou Vr**. (si Vr n'était pas disponible, on utilisait Vm ; quand les 2 étaient disponibles, on utilisait soit Vm soit Vr).

2/ MODE DE CALCUL DES VOLUMES FOURNIS PAR LE DA 80

3 volumes (Vm, Vn et Vr) sont donc fournis dans les fichiers récapitulatifs.

2.1/ VOLUME Vm

Définition : volume d'air au cours de la période de collecte lié à la pression et température moyennes sur le débitmètre de débit pendant la période de collecte.

$$V_m = V_{\mathrm{Re}\,f} \times k_m = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_m}{P_m} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- **Débit de référence en m^3** : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Durée** : durée du prélèvement en min fourni par le DA 80
- **Tm en K** : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Pm en mbar** : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- **Préf** : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- **Tréf** : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

2.2/ VOLUME Vn

Définition : volume d'air au cours de la période de collecte lié à la pression et température standards fixées par l'opérateur.

$$V_n = V_{Réf} \times c_n = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_n}{P_n} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- **Débit de référence en m^3** : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Durée** : durée du prélèvement en min fourni par le DA 80
- **Tn** : température standard indiquée dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement dans les parenthèses à côte de Vn (0°C ou 15°C ou 20°C soit 273 K ou 288 K ou 293 K).
- **Pn** : pression standard indiquée dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement dans les parenthèses à côte de Vn (généralement 1013 mbar)
- **Tm en K** : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Pm en mbar** : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- **Préf** : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- **Tréf** : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

2.3/ VOLUME Vr

Définition : volume d'air au cours de la période de collecte lié à la pression atmosphérique ambiante et à la température moyenne sur le débitmètre minorée de 3K pendant la période de collecte.

$$V_r = V_{Réf} \times c_r = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_r}{P_r} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- Débit de référence en m^3 : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- Durée : durée du prélèvement en minutes fourni par le DA 80 dans les fichiers récapitulatifs
- Tr : Tm – 3K (formule empirique donnée par le constructeur)
- Pr : moyenne des pressions mesurées avant et après le prélèvement, turbine arrêtée.
- Tm en K : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement
- Pm en mbar : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- Préf : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- Tréf : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

Remarque : les DA 80 achetés avant 2003 ne fournissent que Vm et Vn. La mise à jour du logiciel interne pour avoir Vr est possible mais le coût est élevé (info DM).

En théorie, le volume qui « se rapproche le plus » des conditions ambiantes est Vr. Ce paramètre n'est calculé automatiquement que pour 1 des 2 DA 80 qu'utilise AIR LR pour la mesure des HAP.

3/ COMPARAISON DES PARAMETRES Pr ET Tr DU DA 80 AVEC CEUX DE METEO FRANCE

A Prés d'Arènes, le DA 80 est à l'intérieur de la station de mesure. La température de la station, différente de la température extérieure, est susceptible d'influencer la température de l'air prélevé. Le tableau suivant compare, pour plusieurs séries de prélèvements, les paramètres Pr et Tr censés être représentatifs des conditions ambiantes et donnés par le DA 80 situé dans la cabine de mesure de Montpellier Prés d'Arènes avec les paramètres mesurés sur la station Météo France de Mauguio

	T en °C		**P en mbar**	
	DA 80 (Tr)	**Météo France Mauguio** (Moyenne journalière)	**DA 80 (Pr)**	**Météo France Mauguio** (Moyenne journalière)
24/11/2008	14,5	7,4	999	997
25/11/2008	13,1	5,7	1007	1008
26/11/2008	12,6	4,5	1020	1022
27/11/2008	12,5	4,6	1017	1020
28/11/2008	13,3	5,3	1005	1002
29/11/2008	13	5,5	996	994
30/11/2008	14,8	6,9	994	995
26/01/2009	12,1	5,7	996	998
27/01/2009	13,6	7,3	1005	1007
28/01/2009	12,9	5,7	1011	1011
29/01/2009	11,8	4,3	1013	1014
30/01/2009	12,1	4,5	1013	1015
31/01/2009	12,8	6,9	1007	1008
01/02/2009	13,7	8,0	998	999
20/04/2009	17,4	14,2	1020	1017
21/04/2009	20	17,2	1020	1015
22/04/2009	22,6	19,5	1020	1016
23/04/2009	22,4	18,2	1017	1015
24/04/2009	18,9	14,8	1015	1015
25/04/2009	18,5	15,7	1013	1013
26/04/2009	16,4	13,4	1011	1007
15/06/2009	24,9	-	1020	-
16/06/2009	26,1	25,6	1020	1019
17/06/2009	27	24,4	1020	1019
18/06/2009	27,3	24,6	1020	1019
19/06/2009	26,9	24,9	1020	1016
17/08/2009	27,8	25,3	1017	1015
18/08/2009	29,6	27,1	1015	1016
19/08/2009	28,2	25,6	1017	1018
20/08/2009	28,2	25,7	1020	1019
21/08/2009	28,8	26,9	1020	1018
22/08/2009	29,2	27,2	1017	1017
23/08/2009	27,8	25,4	1015	1014

Pression : la pression Pr fournie par le DA 80 est équivalente à celle mesurée par Météo France

Température : la température Tr est systématiquement supérieure à la température fournie par Météo France. L'écart est faible en été (quelques degrés). Il peut être très important en hiver (Tr peut être plus de 2 fois supérieure à la température de Météo France).

4/ EXEMPLE SUR LES PRELEVEMENTS REALISES A PRES D'ARENES

4.1/ VOLUMES

Les volumes de prélèvement ont été calculés avec les paramètres ambiants (température et pression) mesurés sur la station Météo France de Mauguio selon la formule suivante :

$$V_a = V_{Réf} \times c_a = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_a}{P_a} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- Débit de référence en m^3 : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- Durée : durée du prélèvement en minutes fourni par le DA 80 dans les fichiers récapitulatifs
- Ta : température moyenne sur la période de prélèvement mesurée par Météo France à Mauguio (à mettre en K)
- Pa : pression moyenne en mbar sur la période de prélèvement mesurée par Météo France à Mauguio
- Tm en K : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- Pm en mbar : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- Préf : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- Tréf : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

Les volumes Va sont comparés aux volumes Vm et Vr fournis parle DA 80 :

	Vm en m^3	Vr en m^3	Va en m^3
24/11/2008	752	698	682
25/11/2008	746	694	676
26/11/2008	740	690	669
27/11/2008	740	692	671
28/11/2008	748	694	677
29/11/2008	751	697	680
30/11/2008	753	701	681
26/01/2009	751	695	678
27/01/2009	750	693	677
28/01/2009	746	691	673
29/01/2009	744	689	670
30/01/2009	745	689	669
31/01/2009	747	692	678
01/02/2009	752	696	682
20/04/2009	776	718	713
21/04/2009	780	721	717
22/04/2009	783	724	719
23/04/2009	784	725	716
24/04/2009	777	724	714
25/04/2009	777	724	718
26/04/2009	776	722	717

	Vm en m^3	Vr en m^3	Va en m^3
15/06/2009	787	726	
16/06/2009	781	735	734
17/06/2009	790	729	723
18/06/2009	789	730	724
19/06/2009	789	729	727
17/08/2009	793	730	726
18/08/2009	795	733	727
19/08/2009	791	732	725
20/08/2009	791	730	725
21/08/2009	792	731	728
22/08/2009	793	733	728
23/08/2009	793	731	726

Le volume Va est systématiquement inférieur à Vr (ce qui est logique, vu que Tr est systématiquement supérieure à Ta)

L'écart est plus important en hiver (car Tr est nettement supérieure à Ta en hiver).

4.2/ CONCENTRATIONS DE BENZO(A)PYRENE

Le tableau suivant présente les concentrations de benzo(a)pyrène dans l'air ambiant calculées à partir des volumes Vm, Vr et Va.

Date	Concentrations de benzo(a)pyrène				Ratio concentration avec Vm / concentration avec Va	Ratio concentration avec Vr / concentration avec Va
	ng/filtre	ng/m^3				
		avec Vm	avec Vr	avec Va		
24/11/2008	121	0,161	0,173	0,177	0,907	0,978
25/11/2008	215	0,288	0,310	0,318	0,906	0,973
26/11/2008	372	0,503	0,539	0,556	0,904	0,970
27/11/2008	245	0,331	0,354	0,365	0,907	0,970
28/11/2008	1759	2,352	2,533	2,597	0,906	0,975
29/11/2008	573	0,763	0,823	0,843	0,905	0,976
30/11/2008	762	1,011	1,088	1,119	0,904	0,972
26/01/2009	123	0,164	0,177	0,181	0,904	0,976
27/01/2009	87	0,116	0,125	0,129	0,903	0,976
28/01/2009	201	0,269	0,291	0,299	0,902	0,975
29/01/2009	782	1,051	1,135	1,167	0,901	0,973
30/01/2009	1156	1,552	1,679	1,728	0,898	0,972
31/01/2009	651	0,871	0,940	0,961	0,907	0,979
01/02/2009	309	0,411	0,444	0,453	0,906	0,979
20/04/2009	29	0,037	0,040	0,041	0,918	0,992
21/04/2009	26	0,033	0,036	0,036	0,920	0,996
22/04/2009	43	0,055	0,059	0,060	0,918	0,994
23/04/2009	22	0,028	0,030	0,031	0,914	0,988
24/04/2009	18	0,023	0,025	0,025	0,919	0,986
25/04/2009	29	0,037	0,040	0,040	0,923	0,991
26/04/2009	19	0,024	0,026	0,026	0,924	0,994
15/06/2009	55	0,070	0,076			
16/06/2009	17	0,022	0,023	0,023	0,940	0,999
17/06/2009	12	0,015	0,016	0,017	0,916	0,992
18/06/2009	12	0,015	0,016	0,017	0,916	0,992
19/06/2009	33	0,042	0,045	0,045	0,922	0,997
	Moyenne	0,39	0,42	0,45	0,91	0,98

Si l'on se réfère à la directive européenne du 15 décembre 2004, les concentrations de benzo(a)pyrène devraient être exprimées en utilisant le volume **Va déterminé à partir des conditions ambiantes.**

L'utilisation des volumes Vm ou Vr entraîne une sous-estimation des concentrations de benzo(a)pyrène de l'ordre de 9 % avec Vm et de 2 % avec Vr. Si la sous-estimation avec Vr pourrait être « acceptable », celle occasionnée par l'utilisation Vm peut être préjudiciable dans l'interprétation des résultats et les comparaisons aux seuils d'évaluation et à la valeur cible.

5/ PRECONISATIONS INTERNES A AIR LR (OCTOBRE 2009)

Le volume Vm ne doit pas être utilisé, en raison de la nette sous-estimation qu'il entraîne dans les concentrations de benzo(a)pyrène.

L'utilisation du volume Vr, calculé à partir des paramètres Tr et Vr fournis par le DA 80 et censés être représentatifs des conditions ambiantes, entraîne une sous-estimation « acceptable » (environ 2%). Néanmoins, ce volume n'est pas calculé automatiquement pour 1 des 2 DA 80 utilisés par AIR LR (problème de configuration ?) bien que les paramètres nécessaires à son calcul soient indiqués dans les fichiers récapitulatifs. Par conséquent, si l'on doit refaire un calcul, autant le faire avec les « vraies » conditions ambiantes.

Donc, en l'absence du calcul systématique de Vr, il serait souhaitable, lors de chaque prélèvement, de recalculer le volume prélevé à partir :

- des données de température et pression de la station Météo France la plus proche
- des données de prélèvements indiquées dans les fichiers récapitulatifs issus du DA 80

en utilisant l'équation suivante :

$$V_a = V_{Réf} \times c_a = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_a}{P_a} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Les paramètres fournis dans les fichiers récapitulatifs du DA 80 sont :

- **Débit de référence en m^3** : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min
- **Durée** : durée du prélèvement en minutes
- **Tm**: température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fournie en °C et donc à mettre en K)
- **Pm** : pression moyenne en mbar dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- **Préf** : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- **Tréf** : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

Les paramètres fournis par Météo France sont :

- **Ta** : température moyenne sur la période de prélèvement mesurée par la station Météo France la plus proche (à mettre en K)
- **Pa** : pression moyenne en mbar sur la période de prélèvement mesurée par la station Météo France la plus proche

6/ BILAN (MAI 2010)

En terme de volume à utiliser :

- Soit calculer "manuellement" V_a (avec paramètres Météo France proches, voire mesures de l'AASQA si réalisées sur le site de mesure des HAP)

- Soit utiliser V_r (qui sous-estime légèrement les concentrations) fourni maintenant par tous les DA80 *(sur DA 80 "anciens", antérieurs à 2003 environ : demander à Mégatec de remplacer l'EPROM)*

Evolution des préleveurs :

- Sur les DA80 très récents, il y a des capteurs T et p ambiants, ce qui répond exactement aux exigences de la Directive : « vrai Va » *(apparemment appelé Vr… pour simplifier les choses !)*

- DA80 plus anciens : Mégatec propose d'ajouter kit de mise à jour (payant), comprenant ces capteurs des conditions ambiantes.

ANNEXE 2

Etalonnage « manuel » du débit externe ambiant

du préleveur DA 80 équipé de sonde de température externe

Cette procédure a été développée dans le cadre du comité technique du grand EST.
Elle est à mettre en place dans le cas où l'étalon débit utilisé pour l'étalonnage en débit est différent de celui recommandé par le manuel d'utilisation du DA80 fourni par le constructeur et que l'étalonnage débit du DA 80 est réalisé non plus en mode « automatique » mais en mode « manuel ».

1. **Matériel nécessaire** :
   - 1 étalon Débit raccordé
   - 1 étalon Température raccordé
   - 1 étalon Pression raccordé

2. **Mode opératoire :**

- Placer l'étalon débit à la place de la tête ainsi que l'étalon de température à proximité de l'entrée d'air de l'étalon débit.
- Attendre le temps nécessaire pour la stabilisation de la sonde de température étalon à la température ambiante.
- Mettre en place un filtre vierge et démarrer un échantillonnage.
- Attendre le temps nécessaire pour la stabilisation de la régulation du débit.
- Relever, le **débit étalon affiché** sur l'étalon débit, **la température ambiante $T_{étal}$** sur l'étalon température et **la pression ambiante $P_{étal}$** sur l'étalon pression.
- Relever également **la température interne $T_{int\ étal}$** et **la pression $P_{int\ étal}$ du DA80.**
- Calculer du débit étalon corrigé pour les conditions ambiantes $T_{étal}$ et $P_{étal}$

$$\boldsymbol{Q_{ext\ étalon}} = \text{Débit étalon } affiché \times corr_{racc} \times \frac{P_{racc} \times (273{,}15 + T_{étal})}{(273{,}15 + T_{racc}) P_{étal}}$$

Où $Q_{ext\ étalon}$: Débit externe étalon àTétal et Pétal

$Corr_{racc}$: correction définie lors de l'exploitation du certificat d'étalonnage de l'étalon débit (peut être égal à 1 si aucune correction n'est réalisée)

T_{racc} : les conditions de température lors du raccordement de l'étalon cf Certificat d'étalonnage.

P_{racc} : les conditions de pression lors du raccordement de l'étalon cf Certificat d'étalonnage.

- Calcul de l'écart entre le débit de consigne de régulation au niveau de la tête (500l/min) et le Débit externe étalon àTétal et Pétal

Ecart absolue : $\Delta abso = 500 - Q_{ext\ étalon}$

Ecart relatif : $\Delta rel = \left(\frac{500 - Q_{ext\,étalon}}{Q_{ext\,étalon}}\right) \times 100$

- En fonction de l'écart obtenu, ajuster ou non la position de la cellule optique de régulation du débit pour corriger l'écart.

- Calculer le **débit interne d'étalonnage** au niveau du débitmètre dans les conditions de l'étalonnage à $T_{int\,étal}$ et $P_{int\,étal}$ relevées précédemment :

On applique la loi des gaz parfait pour définir la relation entre le débit externe d'étalonnage et le débit interne d'étalonnage

$$Q_{int\,étal} = Q_{ext\,étalon} \times C \times \frac{P_{étal} \times (273{,}15 + T_{int\,étal})}{(273{,}15 + T_{étal}) \times P_{int\,étal}}$$

Où C coefficient de correction d'étalonnage

3. Exploitation et utilisation de l'étalonnage pour le calcul des volumes de prélèvements sur le terrain

On a : $Va = Qa \times ts$ à T*r* et P*r*

Avec :
Va : volume ambiant externe (au niveau de la tête)
Qa : débit ambiant externe
ts : temps du prélèvement
T*r* : Température externe ambiante moyenne sur la tête lors du prélèvement
P*r* : Pression externe ambiante moyenne sur la tête lors du prélèvement

Où $Qa = \frac{T_r \times P_{moy/cycle}}{P_r \times T_{moy/cycle}} \times Q_{int\,éch}$

Et $Q_{int\,éch} = Q_{int\,étal} \times \sqrt{\frac{P_{int\,étal} \times T_{moy/cycle}}{T_{int\,étal} \times P_{moy/cycle}}}$

Avec :
$Q_{int\,éch}$: Débit au niveau du débitmètre de l'échantillonnage
$T_{moy/cycle}$: Température moyenne interne sur la période de la séquence
$P_{moy/cycle}$: Pression moyenne interne sur la période de la séquence

Après simplifications on obtient :

$$\boldsymbol{Va = t_s \times Q_{int\,étal} \times \frac{T_r}{P_r} \times \sqrt{\frac{P_{int\,étal} \times P_{moy/cycle}}{T_{int\,étal} \times T_{moy/cycle}}}}$$

ANNEXE 3

Cahier des charges sous-traitance prestation analyse

Nom du Responsable de cette sous-traitance : Benoit ROCQ **Date : 01 septembre 2011**

Division : MET/EXP **Visa :**

Désignation de la prestation Analyse :

Analyse Benzo(a)Pyrène

CARACTERISTIQUES TECHNIQUES ET PERFORMANCES

Définition précise de la prestation :

- Analyse du B(a)P dans la fraction PM10 d'un prélèvement par haut volume de l'air ambiant.
- Sous-traitance de l'année 2012.

Matrice :

- Air ambiant

Type de support :

- Filtre en Fibre de Verre de 150 mm monté sur support de prélèvement ;

Performances : (LD, LQ, Domaine de mesure, Incertitudes)

- LD < 9 ng/filtre ;
- LQ < 27 ng/filtre ;
- Domaine de mesure : 9 < Qa < 4000 ng/filtre ;
- Incertitude < 15 % de la masse finale sur le filtre (spécifier les différentes contributions avec leur valeur)
- Spécifier les 2 derniers résultats d'efficacité de la récupération, à quelle date, avec quel matériau et quelle masse ;

Quantité et date prévisionnelle :

- Entre 200 et 250 Echantillons par an en 13 envois également répartis au cours de l'année 2012

Assurance Qualité : (Accréditation, Résultats E.I.L)

- Accréditation COFRAC selon la norme NF EN 15549 (préciser la date de la première accréditation et si il y eu suspension de celle-ci ou non) ;
- Spécifier vos méthodes d'extraction (appareils et solvant) et d'analyse ;
- Spécifier la méthode d'étalonnage (Interne ou Externe) ;
- Spécifier l'utilisation ou non d'étalon de capacité d'extraction (si utilisation, spécifié le matériau et les résultats pour chaque échantillon devront être accompagnés du taux de récupération) ;
-Fournir les résultats des 2 derniers E.I.Ls.

Cahier des charges sous-traitance prestation analyse

CRITERES LIES AU FOURNISSEUR

Exigences relatives l'offre commerciale :

Date limite de réponse : 30 Septembre 2011

Transmission de la proposition : ☐ Courrier ☐ Fax ☒ email (adresse : brocq@atmo-picardie.com)

Exigences relatives au contenu de l'offre de prestation :

Délais de rendu des résultats : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Délais de retour des supports de prélèvement : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Coût de prise en charge des échantillons : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Coût par paramètre : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Coût de transport retour des supports : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Coût de reconditionnement des supports de prélèvement : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non

Exigences relatives au service après vente de la prestation :

Interlocuteur commercial : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Interlocuteur technique : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Modèle de rapport d'essai : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Modalité d'envoi des supports : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Modalité d'envoi des résultats : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Modalité de contrôle à réception des supports : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non
Accord pour audit du prestataire par le client : à préciser dans l'offre :	☒ Oui	☐ Non

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES

Les échantillons sont transportés dans un contenant réfrigéré avec suivi de température. Le laboratoire doit s'engager à vérifier que la température est restée dans les tolérances d'Atmo Picardie (indication visuelle) et spécifier dans l'accusé de réception des échantillons si les spécifications de température ont été respectées ou non.

Dans la proposition commerciale, le laboratoire doit reprendre toutes les spécifications énoncées dans ce cahier des charges, indiquer son accord ou non et préciser ses propres spécifications.

Achat soumis aux dispositions du code des marchés publics et du Cahier des Clauses Administratives Générales Fournitures courantes et Services.

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