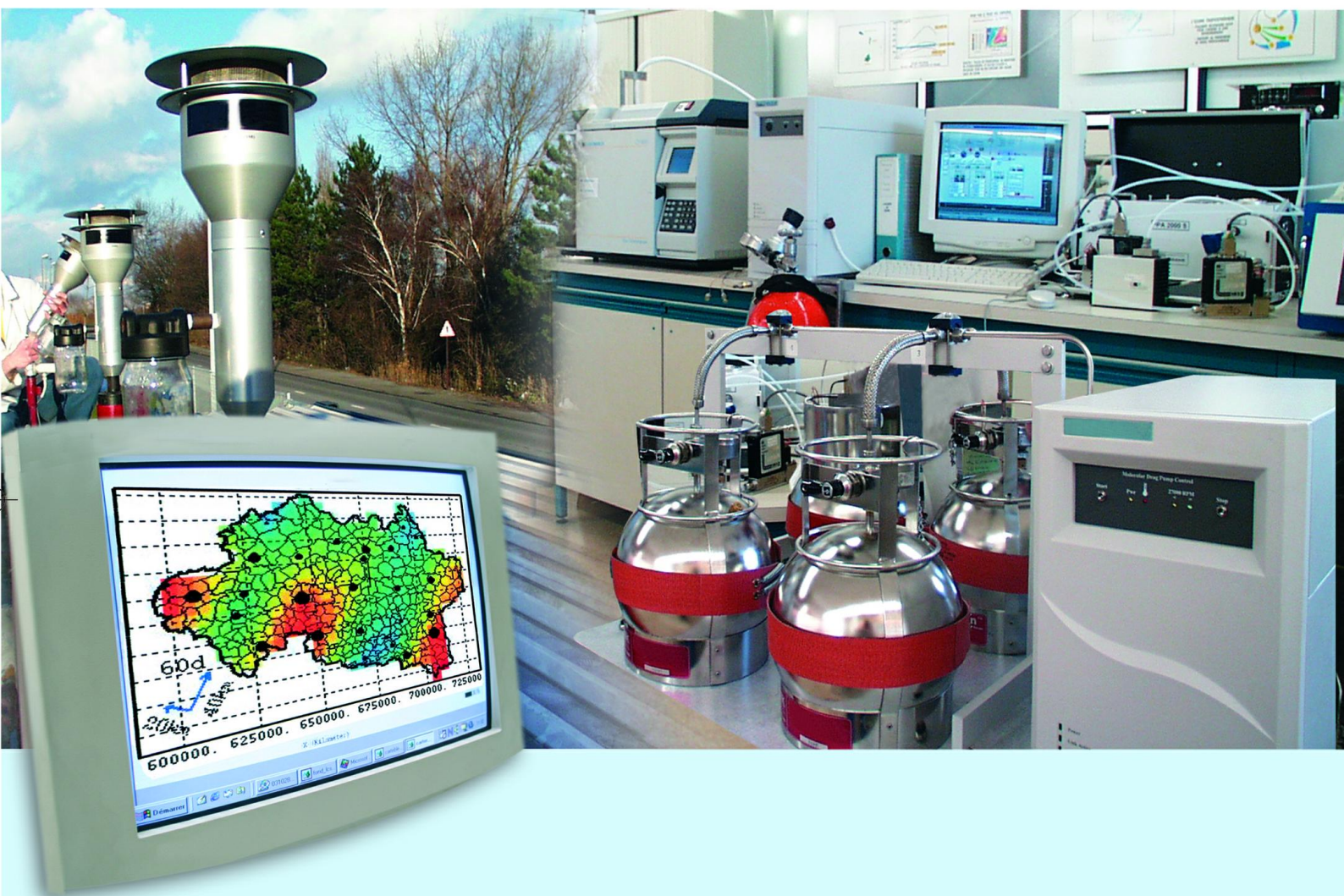




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Surveillance des HAP

**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**

Décembre 2010

Programme 2010

EVA LEOZ-GARZIANDIA





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, 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'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. 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 MEDDTL 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.

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

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Surveillance des HAP

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

2010

Eva LEOZ-GARZIANDIA

Ce document comporte 82 pages (hors couverture et annexes)

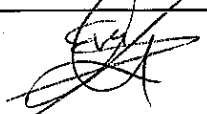
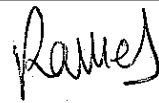
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Guillaume HAREL	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur à l'unité Chimie, Métrologie, Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Chimie, Métrologie, Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	5
RESUME/ABSTRACT	7
1. INTRODUCTION.....	8
1.1 Rappel de la méthode d'échantillonnage du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant.....	8
1.2 Problématique de la mesure du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant	8
1.3 Artefacts de mesure relatifs à la fraction particulaire	9
1.4 Contexte de l'étude.....	9
2. DENUDEURS.....	11
2.1 Principe de fonctionnement général	11
2.2 Différents types de denuder	12
2.2.1 Configurations géométriques possibles	12
2.2.2 Revêtements adsorbants utilisés	13
2.3 Performances des denuders à ozone	16
3. ETUDE DES ARTEFACTS DE PRELEVEMENT DUS A L'OZONE	19
3.1 Matériel et méthodes	19
3.1.1 Appareils de prélèvement	19
3.1.2 Méthode analytique.....	20
3.1.3 Traitement des résultats	21
3.1.3.1 Approche globale.....	21
3.1.3.2 Approche statistique	22
3.2 Campagne Chamonix 2005.....	23
3.2.1 Déroulement de la campagne de mesure	23
3.2.2 Résultats obtenus pour les HAP (non oxygénés)	24
3.2.2.1 Approche globale.....	24
3.2.2.2 Approche statistique	30
3.2.3 Résultats obtenus pour les HAP oxygénés.....	32
3.3 Campagne Gennevilliers 2005	33
3.3.1 Déroulement de la campagne de mesure	33
3.3.2 Résultats obtenus pour les HAP (non oxygénés)	33
3.3.3 Résultats obtenus pour les HAP oxygénés.....	34
3.4 Campagne Gennevilliers 2007	34
3.4.1 Déroulement de la campagne de mesure	35
3.4.2 Résultats obtenus pour les HAP (non oxygénés)	35
3.4.2.1 Approche globale.....	36

3.4.2.2	Approche statistique	40
3.4.3	Résultats obtenus pour les HAP oxygénés	41
3.5	Campagne Vénissieux 2008.....	42
3.5.1	Déroulement de la campagne de mesure	42
3.5.2	Résultats obtenus pour les HAP (non oxygénés)	43
3.5.2.1	Approche globale.....	43
3.5.2.2	Approche statistique	47
3.5.3	Résultats obtenus pour les HAP oxygénés	48
3.6	Campagne complémentaire : Gennevilliers 2004 (étude AIRPARIF)	48
3.6.1	Déroulement de la campagne de mesure	48
3.6.2	Résultats obtenus pour les HAP (non oxygénés)	49
3.6.2.1	Approche globale.....	49
3.6.2.2	Approche statistique	52
3.7	Conclusion intermédiaire	52
4.	INFLUENCE DES CONDITIONS DE PRELEVEMENT	53
4.1	Comparaison des préleveurs haut et bas débits	53
4.1.1	Approche statistique	53
4.1.2	Comparaison des Denuder Ratios entre les types de préleveurs	54
4.2	Influence des conditions environnementales	55
4.2.1	Campagne de Chamonix 2005	55
4.2.1.1	Influence des agents oxydants	56
4.2.1.2	Analyse en composantes principales	56
4.2.1.3	Modèle linéaire	59
4.2.2	Campagne Gennevilliers 2007.....	61
4.2.2.1	Influence des agents oxydants	61
4.2.2.2	Analyse en composantes principales	62
4.2.3	Modèle linéaire.....	64
4.3	Campagne Vénissieux 2008.....	64
4.4	Campagne complémentaire : Gennevilliers 2004 (étude AIRPARIF)	67
4.5	Conclusion intermédiaire	69
5.	SYNTHESE COMPARATIVE	70
5.1	Comparaisons des pertes en B[a]P évaluées.....	70
5.2	Comparaison des paramètres influents	73
5.3	Conclusion intermédiaire	75
6.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	76
	REFERENCES	78
	LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES.....	81
	LISTE DES ANNEXES.....	82

REMERCIEMENTS

Le LCSQA remercie AIR-APS, AIRPARIF, COPARLY et le LCE pour leur collaboration ainsi que l'ensemble des personnes ayant participé aux campagnes de mesure.

RESUME/ABSTRACT

Le phénomène de dégradation des HAP par les divers agents oxydants présents dans l'air ambiant peut non seulement survenir à l'échelle de l'atmosphère mais également se poursuivre lors du prélèvement. Ce constat est particulièrement vrai pour le benzo[a]pyrène (B[a]P) dont la grande réactivité avec l'ozone peut induire une sous-estimation de sa concentration dans l'air. Dès lors, afin de palier à cet artefact de mesure négatif, des dispositifs appelés « denuders » ou « scrubbers » ont été conçus pour piéger l'ozone en amont du filtre à particules.

Le présent rapport rassemble plusieurs campagnes de mesure entreprises entre 2004 et 2008 et pour lesquelles différents préleveurs traditionnels (haut et bas débit) ont fonctionné en parallèle avec et sans denuder à ozone. L'analyse des HAP par le LCSQA a été effectuée par chromatographie liquide à haute performance en phase inverse avec détection fluorimétrique.

Les campagnes de mesures ont révélé des pertes en B[a]P pour les préleveurs non muni de denuder pouvant varier de 20 % à 60 % selon les sites et les conditions de prélèvement, conformément à ce qui avait été précédemment indiqué par plusieurs études européennes. L'influence des conditions de prélèvement sur le phénomène de dégradation du B[a]P est complexe et semble faire intervenir différents paramètres tels que notamment les concentrations en ozone et en B[a]P, l'efficacité du denuder et les conditions climatiques.

Mots-clefs : HAP, oxydation du benzo[a]pyrène, denuder à ozone, conditions de prélèvement

The degradation phenomenon of PAHs by the various oxidant agents present in ambient air does not only occur at the atmospheric scale but might also continue during the sampling. This statement is particularly true for the benzo[a]pyrene (B[a]P) whose high reactivity with ozone can induce an under-estimation of its actual concentration in the air. As a result, in order to prevent this negative artifact, « denuder » or « scrubber » devices have been conceived to trap ozone before the particulate filter.

The present report is composed of several measurement campaigns undertaken between 2004 and 2008 and during which different types of samplers (low and high volume samplers) were used in parallel with and without ozone scrubber. LCSQA analysis of PAHs were performed by reverse-phase high-performance liquid chromatography coupled with fluorimetric detection.

Measurement campaigns have revealed on-filter loss of B[a]P varying from 20 % to 60 % according to the sites and the sampling conditions, in accordance with the results previously indicated by several European studies. The influence of the sampling conditions on the phenomenon of B[a]P degradation is complicated and seems to involve different parameters like ozone and B[a]P concentrations, scrubber efficiency, and meteorological conditions.

Keywords : PAHs, benzo[a]pyrene oxidation, ozone scrubber, sampling conditions

1. INTRODUCTION

1.1 RAPPEL DE LA METHODE D'ECHANTILLONNAGE DU BENZO[A]PYRENE DANS L'AIR AMBIANT

La norme NF EN 15549 [1] stipule que la mesure de la concentration en B[a]P dans l'air ambiant doit avoir lieu sur la fraction particulaire PM₁₀ avec un échantillonneur équivalent à l'un de ceux décrits par la norme NF EN 12341 [2] (conformément à la Directive européenne 2004/107/CE). Elle prescrit une durée d'échantillonnage de 24 h et une collecte des particules sur un filtre en quartz ou en fibres de verre, avec une efficacité de collecte du filtre supérieure à 99,5 % pour un aérosol d'un diamètre aérodynamique moyen de particule de 0,3 µm. Enfin, la norme est applicable dans une gamme de concentrations comprises entre 0,04 ng/m³ et 20 ng/m³.

1.2 PROBLEMATIQUE DE LA MESURE DU BENZO[A]PYRENE DANS L'AIR AMBIANT

Le phénomène d'oxydation atmosphérique des HAP par les différents agents oxydants présents dans l'air (O₃, NO_x, HO•...) est un processus aujourd'hui bien connu, qu'il s'agisse des réactions homogènes gaz/gaz (oxydation par exemple du naphthalène par le radical OH en présence d'O₂ et de NO_x [3]) ou des réactions hétérogènes gaz/solide (dégradation par exemple du B[a]P par l'ozone troposphérique [4]). Ces réactions peuvent non seulement être observées à l'échelle atmosphérique mais également se poursuivre lors du prélèvement directement après collecte, soit sur le filtre pour la fraction particulaire, soit sur le média adsorbant pour les fractions volatile et semi-volatile. Ainsi dès 1983, Brorström et al. [5] étudient le phénomène d'oxydation sur filtre du B[a]P par les gaz oxydants (et en particulier l'ozone), phénomène qui sera par la suite mis en évidence par de nombreuses études (liste non exhaustive) : Van Vaeck et Van Cauwenberghe (1984) [6] ; Creutzmacher et Huber (2002) [7] ; Tsapakis et Stephanou (2003) [8] ; Goriaux et al. (2006) [9].

Dès lors, les concentrations en HAP mesurées par les différents échantillonneurs peuvent être faussées du fait de la possible dégradation de ces derniers. Eu égard à leur grande toxicité, il apparaît donc crucial de considérer et de maîtriser ce phénomène afin d'appréhender au mieux la menace sanitaire représentée par les HAP et leurs dérivés. Ce constat est d'autant plus vrai pour le B[a]P que ce dernier présente un caractère mutagène et cancérigène (classe IARC 1) ainsi qu'une réactivité élevée avec les agents oxydants atmosphériques.

Pour rappel, l'échelle de réactivité qualitative des différents HAP établie par Hoyau en 1997 est indiquée ci-dessous :

B[a]P, Ant, Cor > B[a]A, B[ghi]P > IP, B[b]F, B[k]F, > PY, Chr, B[e]P, FL
(" > " signifie plus réactif que)

1.3 ARTEFACTS DE MESURE RELATIFS A LA FRACTION PARTICULAIRE

Parmi les artefacts pouvant survenir lors de la mesure des HAP, on distingue généralement ceux conduisant à une sous-évaluation de la concentration réelle des HAP (artefacts négatifs) de ceux conduisant à une surestimation de cette dernière (artefacts positifs) :

- Volatisation ou dégradation (par les agents oxydants, la chaleur, les UV) partielles des HAP adsorbés sur filtre : **artefact négatif**
- Adsorption de composés gazeux sur filtre, formation de composés secondaires : **artefact positif**

Ces artefacts de mesure peuvent aussi bien survenir lors du prélèvement que lors du stockage ou du traitement des échantillons.

Parmi les artefacts précédemment cités, la volatisation et la dégradation des HAP adsorbés sur filtre sont donc les deux principales causes de perte d'échantillon et donc de sous-estimation de la concentration en HAP. Le B[a]P, du fait de sa faible tension de vapeur (0.37×10^{-6} mPa à 25°C [10]) n'est que faiblement affecté par le problème de volatisation, et sa dégradation est donc majoritairement soumise à l'action des agents atmosphériques oxydants. Parmi ces derniers, l'ozone est bien souvent utilisé en tant que traceur des agents oxydants pour les raisons suivantes :

- O₃ est un puissant agent oxydant
- La concentration en O₃ dans l'air ambiant est bien plus élevée que celle en radicaux nitrés ou en hydroxyles (Atkinson et Janet, 1994 [11])
- O₃ peut être associé à de nombreux oxydants photochimiques

Durant la dernière décennie plusieurs études ont été menées afin d'évaluer l'utilisation de « denuders » (également appelés « scrubbers ») pour s'affranchir de ce phénomène d'oxydation durant la phase de prélèvement. De géométries et de densités variables, les denuders sont de surcroît imprégnés d'un revêtement chimique particulier selon l'espèce gazeuse que l'on souhaite piéger (la rétention se faisant par diffusion).

1.4 CONTEXTE DE L'ETUDE

L'ensemble des études menées sur la comparaison des concentrations mesurées pour le B[a]P entre un échantillonneur « classique » et un dispositif muni d'un denuder révèle une certaine disparité des résultats obtenus entre les différentes campagnes de prélèvement. Menichini, 2009, [12] publie une synthèse des différentes études européennes entreprises lors des deux dernières décennies et met ainsi en exergue l'importante variabilité de la perte en B[a]P (en cas de non utilisation de denuders) évaluée par les diverses études : la perte moyenne en B[a]P a été mesurée comme étant généralement comprise entre **20 %** et **55 %** (pour les campagnes d'étude dont les conditions de prélèvement sont représentatives des

conditions de prélèvements réelles), mais peut également prendre des valeurs extrêmes (avec par exemple, un minimum de 9 %, valeur médiane, et un maximum de 89 %, valeur médiane, selon les campagnes pour Goriaux et al.) ou même ne pas être observée [13].

Cette présente étude a pour premier objectif la réalisation d'un bilan des différentes actions entreprises en France en ce qui concerne l'utilisation de denuders à ozone pour la mesure du B[a]P dans l'air ambiant. Ce bilan permettra ainsi de compléter celui effectué par Menichini et de confronter les conclusions obtenues à celles ayant été établies. Ce rapport prévoit également l'étude de l'influence des conditions de prélèvement sur les pertes en B[a]P mesurées, influence dont l'importance a déjà été soulignée par Menichini.

Par ailleurs, il apparaît important de rappeler qu'à ce jour, la norme NF EN 15549 ne prévoit pas l'utilisation de denuder pour la mesure du B[a]P dans l'air ambiant. Ceci est principalement dû à :

- une validation insuffisante des résultats obtenus dans différentes conditions ambiantes ;
- l'absence sur le marché de préleveurs haut débit conformes à la norme NF EN 12341 et proposant un dispositif denuder.

La norme comprend néanmoins un chapitre d'introduction traitant de la problématique de la dégradation du B[a]P par l'ozone et rappelle la nécessité d'entreprendre des recherches complémentaires afin de palier au manque d'informations disponibles en ce qui concerne le fonctionnement des denuders selon des conditions climatiques et de prélèvement variables.

De plus, en vue de la révision de la norme (vers 2012), le TC 264 WG 21 du groupe CEN a identifié en mai 2010 deux nouveaux sujets de recherche pour :

- identifier et évaluer les avancées réalisées concernant les denuders à ozone ;
- s'intéresser au prélèvement et à l'analyse des HAP nitrés.

*Note ➤ Le programme de travail défini initialement pour l'année 2010 est fourni en **Annexe 1**. Pour information, la campagne de prélèvement prévue à l'origine pour 2010 a été décalée à 2011 afin de pouvoir intégrer les denuders des appareils bas-débit (2,3 m³/h) qui constituent actuellement les nouveaux préleveurs de référence dans la révision de la norme NF EN 12341. A la place, un bilan des travaux entrepris pour cette thématique a été effectué.*

2. DENUDEURS

2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT GENERAL

Les denuders sont utilisés pour isoler un ou plusieurs composés gazeux d'un aérosol lorsque ces derniers sont susceptibles d'interférer dans la mesure d'une ou plusieurs espèces réactives présentes. Selon l'espèce gazeuse que l'on souhaite piéger (dans notre cas l'ozone), on imposera une géométrie et une densité particulière à la structure du denuder ainsi qu'un **revêtement chimique adsorbant adapté**.

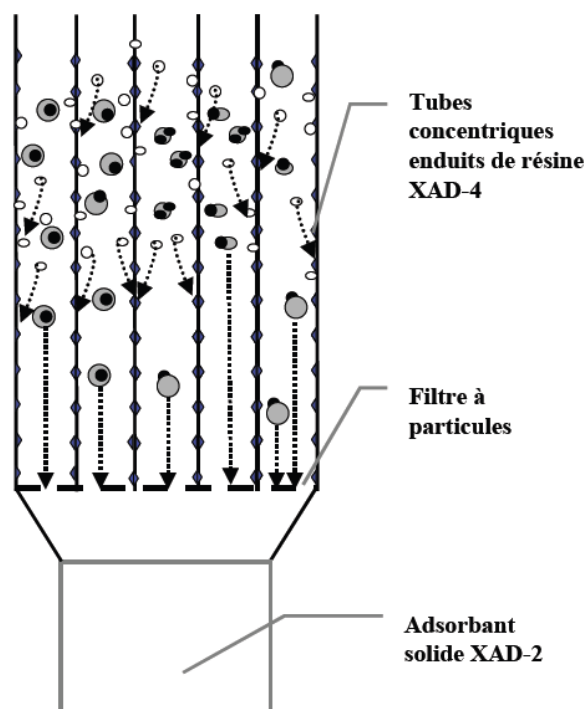
Le denuder procède dans un premier temps à une séparation de la fraction gazeuse de l'aérosol de la fraction particulaire. Le principe de séparation des phases repose sur la différence des vitesses de diffusion entre les molécules de gaz et les particules : le coefficient de diffusion (D) d'un gaz est en effet environ 10 000 fois supérieur à celui d'un liquide et 10^{25} fois supérieur à celui d'un solide (cf. **Tableau 1**).

<u>Ordres de grandeur typiques de D :</u>		
Gaz : $D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Liquide : $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Solide : $D \sim 10^{-30} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Tableau 1 : Coefficients de diffusion D pour les différentes phases [14]

Dans un deuxième temps, le denuder piège de façon spécifique l'espèce gazeuse ciblée : adsorption suivie ou non d'une dégradation par réaction chimique.

Le mécanisme d'action du dénuder est résumé dans la **Figure 1** à travers l'exemple du tube denuder utilisé pour séparer les HAP gazeux des HAP particulaires (suppression de l'artefact de mesure positif mentionné en 1.3).



Ci contre : les molécules gazeuses diffusent (courbe pointillée) vers les parois du tube denuder enduites d'un revêtement adsorbant (ici XAD-4). La diffusion se fait perpendiculairement au flux d'air entrant et les molécules de gaz ciblées (ici les HAP gazeux) se retrouvent piégées au contact de la couche adsorbante.

Les particules, du fait de leur vitesse de diffusion trop faible, ne sont pas affectées par le denuder et poursuivent leur parcours jusqu'au filtre à particules.

Figure 1 : Schéma de principe du fonctionnement d'un tube denuder [15]

Ainsi pour le prélèvement du B[a]P, l'ozone peut être piégé en adaptant un denuder approprié en aval de la tête de prélèvement et en amont du filtre à particules (cf. **Figure 2**).

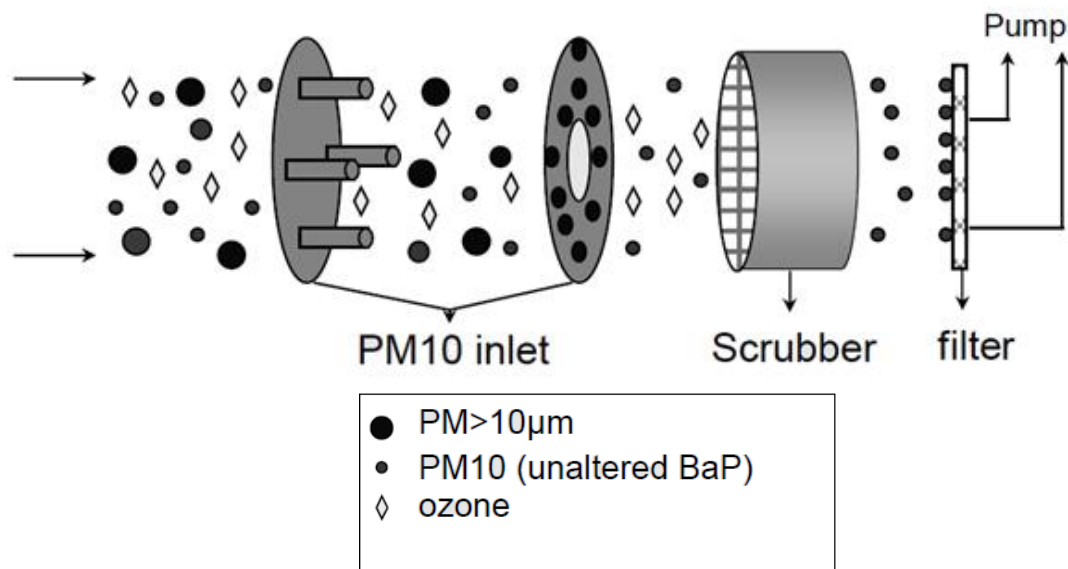


Figure 2 : Schéma de principe d'un denuder à ozone pour la mesure du B[a]P [16]

2.2 DIFFERENTS TYPES DE DENUDER

On distingue généralement les denuders selon deux caractéristiques :

- le type de surface utilisée : géométrie et densité.
- le revêtement utilisé : l'espèce chimique adsorbante.

2.2.1 CONFIGURATIONS GEOMETRIQUES POSSIBLES

Parmi les différentes géométries de denuder utilisées, on peut notamment retenir les géométries suivantes (cf. **Figure 3**) :

- rectangulaire (plaques parallèles)
- tubes cylindriques de type nids d'abeilles
- tube cylindrique annulaires ou pluri annulaires

Les géométries cylindriques (annulaire et type nids d'abeilles) présentent l'intérêt d'offrir des dispositifs denuders plus compacts (surface spécifique plus importante).

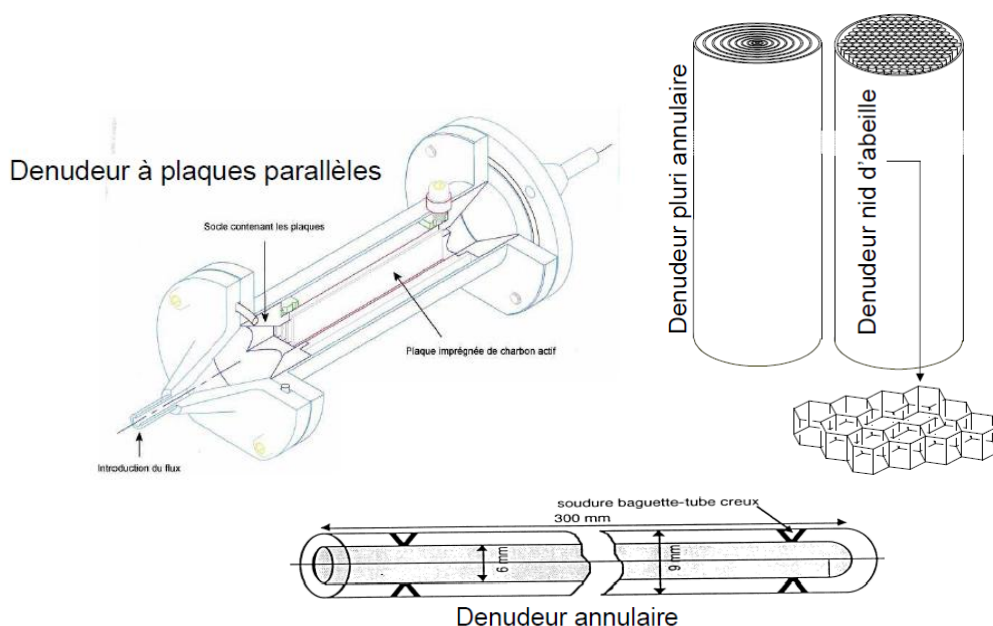


Figure 3 : Configurations géométriques possibles pour le denuder

Le revêtement adsorbant imprégnant la surface spécifique du denuder est choisi en fonction du composé gazeux que l'on souhaite piéger. Seuls ceux ayant déjà été utilisés pour piéger l'ozone lors de la mesure du B[a]P seront détaillés ci-après.

2.2.2 REVETEMENTS ADSORBANTS UTILISES

➤ Denuder « rubber cement »

Coutant et al., 1988, ont utilisé un denuder constitué de 7 tubes cylindriques en acier inoxydable (longueur = 0,67 m, diamètre interne de chaque tube = 1,5 cm) dont la surface interne a été imprégnée de 5 g de colle « rubber cement » (colle faite à partir de latex mélangé à un solvant organique) afin de piéger l'ozone (cf. **Figure 4**).

➤ Denuder charbon actif

Pour piéger l'ozone, Schauer et al., 2003, [17] ont conçu un denuder charbon actif annulaire à partir d'une enveloppe en verre Pyrex et d'un tube central cylindrique (longueur = 1 m, diamètre interne = 1 cm) avec un maillage en acier dont la surface interne était recouverte d'un revêtement dense en charbon actif (granulométrie de la poudre = 4-8 mm).

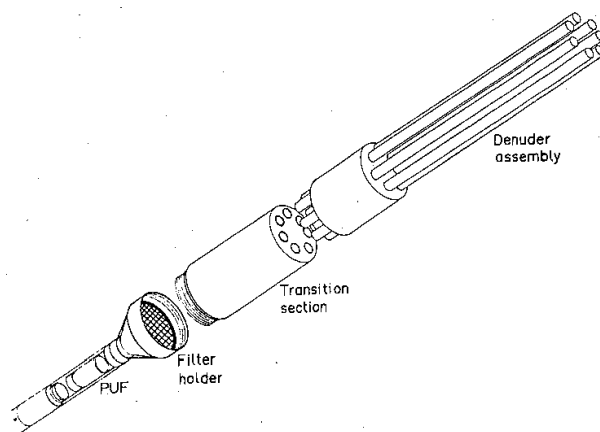


Figure 4 : Denuder utilisé par Coutant et al., 1988

➤ Denuder KNO₂

Tsapakis et Stephanou, 2003, ont utilisé un denuder cylindrique de type nids d'abeilles comprenant 841 canaux (chaque canal ayant une section carrée de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ et une hauteur de 20 cm) recouverts d'une solution de KNO₂ (dans un mélange eau/glycérol). Le denuder KNO₂ a été prévu pour piéger l'ozone ainsi que d'autres agents oxydants.

➤ Denuder XAD-4

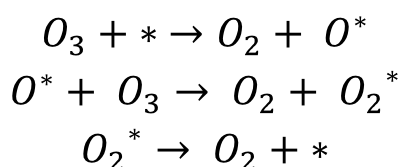
Goriaux et al., 2006 ont utilisé un denuder pluri annulaire à 8 canaux dont la surface interne était recouverte de 0,5 g de résine Amberlite XAD-4 finement broyée. Initialement prévue pour le piégeage des HAP gazeux, il a également été observé que la résine XAD-4 permet de piéger les gaz oxydants tels que l'ozone.

➤ Denuder MnO₂

Le denuder MnO₂ est le denuder à ozone actuellement le plus utilisé. Il est constitué de tubes en céramique de type nids d'abeilles, présente une section interne divisée en de nombreux canaux et recouverte d'une couche d'oxyde de manganèse. Dans la littérature, le denuder MnO₂ a été étudié pour différentes dimensions et différentes densités :

- Creutzmacher et al., 2005 ; UMEG, 2005 [18] : densités de 200, 400 et 500 cellules/cm² pour des longueurs de respectives de 81, 81 et 50 mm.
- Liu et al., 2006 [19] : 740 canaux pour une longueur de 36 mm et une section de canaux carrée de $1,2 \times 1,2 \text{ mm}^2$.

MnO₂ joue le rôle de catalyseur pour la décomposition de l'ozone, et est donc régénéré à la fin de la réaction. Le mécanisme réactionnel établi par Einaga et Futamura, 2004, [20], est reporté en page suivante. Pour le reconditionnement du denuder, une calcination à 500 °C pendant 3 heures est suffisante.



Où * représente le site catalytique de MnO₂

Auparavant, deux modèles de denuder MnO₂ étaient commercialisés pour les appareils de prélèvement généralement utilisés par les AASQA (DA-80 et Partisol à spéciation). Mais depuis que l'utilisation des denuders n'a pas été retenue par la norme NF EN 15549, DIGITEL a cessé la commercialisation du denuder MnO₂ pour le DA-80 et seul celui pour le Partisol à spéciation est donc encore disponible sur le marché. Ces modèles présentent une structure identique, seul le diamètre du cylindre diffère (cf. **Figure 5**).



Figure 5 : Denuders MnO₂ utilisés pour le DA80 (gauche) et pour le Partisol à spéciation (droite)

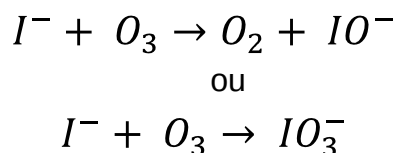
➤ Denuder Liquide ionique ([O35LUT]⁺[I]⁻)

Albinet et al., 2010, [21] veulent tirer profit des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et mettent en œuvre un revêtement pour denuder à ozone à partir d'iodure de 1-octyl-3,5-diméthylpyridinium ([O35LUT]⁺[I]⁻). Les liquides ioniques sont une catégorie de sels organiques dont le point de fusion est inférieur à 100°C et sont généralement composés de cations organiques et d'anions organiques ou inorganiques. Ils présentent une tension de vapeur très faible à température ambiante, une grande stabilité thermique et chimique ainsi qu'une polarité variable et une miscibilité variable en fonction des solvants. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent être ajustées en changeant la structure des ions.

Pour cette étude, Albinet et al. ont avant tout cherché à tirer profit de la faible hygroscopie du liquide ionique utilisé ainsi que de son immiscibilité avec l'eau (les performances des denuders à ozone pouvant être considérablement amoindries dans des conditions atmosphériques humides, cf. 2.3). 30 g de ([O35LUT]⁺[I]⁻) ont été dissouts dans 550 mL d'acétonitrile, et le revêtement ainsi préparé a été appliqué à la surface d'un denuder cylindrique composé de tubes en céramique de type nids d'abeilles (longueur = 100 mm, diamètre interne = 89 mm, densité = 300

cellules/cm²). La céramique a ensuite été successivement séchée sous un courant d'azote à 60°C pendant 1 h et ensuite placée dans un four pendant 2 h à une température d'environ 80°C.

Le mécanisme exacte de dégradation de l'ozone par le denuder ([O₃LUT]⁺[I⁻]) n'a pas encore été déterminé mais se ferait vraisemblablement selon les réactions suivantes :



Le seul désavantage que présente ce type de denuder est qu'il ne peut être régénéré. Son reconditionnement implique la préparation du liquide ionique ainsi que l'application et le séchage sur la structure du denuder.

➤ Autres denuders

De nombreux revêtements ont été utilisés pour les denuder à ozone dans un cadre de mesure autre que celui des HAP. Helmig, 1997, [22] a rédigé une synthèse des différentes espèces chimiques utilisées en tant que denuder à ozone pour la mesure des COV. On peut notamment citer :

- Na₂S₂O₃, MnO₂, K₂CO₃, MgSO₄, KI, Ni : mesure des COV.
- KI, CuO, NO, Na₂S₂O₃ : mesure spécifique des composés carbonylés.
- Na₂CO₃, KOH, NaOH, KI, Polyéthylène, coton : mesure spécifique du diméthylsulfure (DMS).
- MnO₂, NO, Na₂S₂O₃ : mesure spécifique des monoterpènes.

2.3 PERFORMANCES DES DENUDERS A OZONE

L'efficacité expérimentale des différents types de revêtement à piéger l'ozone a été évaluée en laboratoire selon le dispositif simple décrit en **Figure 6** (le dispositif peut varier entre les études mais le principe de détermination demeure identique).

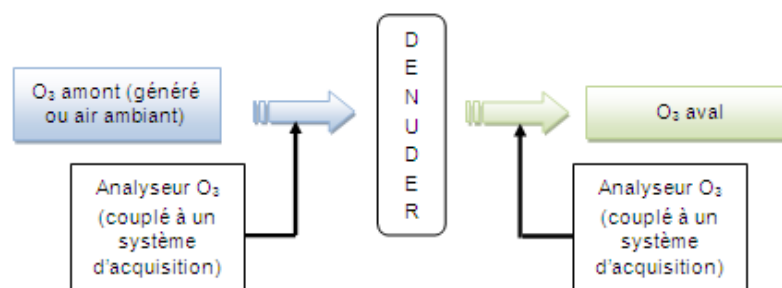


Figure 6 : Principe de détermination de l'efficacité du denuder : mesure en amont et en aval de la concentration en ozone

Les efficacités mesurées sont reportées dans le **Tableau 2**.

Revêtement	Etude	Efficacité mesurée (%)	Conditions d'évaluation	Remarques
« Rubber cement »	Coutant et al., 1988	91, chute à 85 après 24 h	$[O_3] = 375 \mu g/m^3$	Efficacité mesurée sur naphthalène : 89 %
Charbon actif	Schauer et al., 2003	> 90	Non précisées	* Efficacité similaire mesurée pour NO_2 * Perte de particules de diamètre > 50 nm (mobilité électrique) < 10%
KNO_2	Tsapakis et Stephanou, 2003	≈ 90	Débit (O_3) = 30 m^3/h	Efficacité qui décroît de 98% à 60% pour un débit en O_3 variant respectivement de 0,1 à 1,2 m^3/min
XAD 4	Goriaux et al., 2006	Non reportée de manière quantitative	Débit (O_3) : 1 à 3 m^3/h $[O_3] : 200 \text{ à } 700 \mu g/m^3$	Efficacité significativement quantitative jusqu'à un seuil de 100 -150 μmol d' O_3
MnO_2	Creutzmacher et al., 2005	100	Non précisées	Pertes en PM_{10} mesurées à 6 %, 7 %, et 9 % pour les denuders de densité 200, 400 et 500 cellules/ cm^2 (respectivement) et de longueur 81, 81 et 50 mm (respectivement)
	Liu et al., 2006	> 99	Débit (O_3) : 0,3 à 1,2 m^3/h $[O_3]_{max} = 600 \mu g/m^3$	Pas de pertes significatives des particules de diamètre compris entre 0,02 et 3 μm
	INERIS - LCSQA, 2004 [23]	≈ 99	Débit (O_3) : 1 m^3/h $[O_3] : 190, 385, 770 \mu g/m^3$	Efficacité évaluée pour le système (cartouche ChemComb + denuder MnO_2)
	INERIS - LCSQA, 2007 [24]	Non reportée de manière quantitative, décroît avec $[O_3]$ et humidité élevées	Débit (O_3) = 30 m^3/h $[O_3]_{moyen} = 50 \text{ à } 100 \mu g/m^3$	Efficacité évaluée en continu pendant 7 jours, selon des conditions climatiques variables
Liquide ionique ($[O35LUT]^+[I]^-$)	Albinet et al., 2010	97 ± 2 (stable pendant 6 jours)	Débit (O_3) = 30 m^3/h $[O_3] : 110 \text{ à } 450 \mu g/m^3$	Denuder évalué dans différentes conditions climatiques (air sec et air humide)

Tableau 2 : Efficacités expérimentales des revêtements utilisés en tant que denuders à ozone

En ce qui concerne l'efficacité du revêtement MnO₂, plusieurs études soulignent déjà une efficacité variable selon les conditions de prélèvement. Le groupe CEN TC 264 WG 21 a notamment signalé des problèmes d'efficacité pour les denuders MnO₂ conçus pour les échantillonneurs hauts débits : baisse de l'efficacité après 3 à 4 jours d'utilisation et incapacité à piéger l'ozone pour des conditions atmosphériques humides [21,25].

Remarque : L'efficacité théorique d'un denuder peut être calculée en utilisant l'équation de Davies [26] reportée ci-dessous :

$$\frac{C}{C_0} = 0,819 * \exp(-14,6272 * \delta) + 0,0976 * \exp(-89,22 * \delta) + 0,01896 * \exp(-212 * \delta)$$

Avec :

$$\delta = \pi * \frac{D * L}{4 * Q}$$

C : concentration de gaz en aval du denuder (µg/m³)

C₀ : concentration du gaz en amont du denuder (µg/m³)

D : coefficient de diffusion du gaz (cm²/s)

L : longueur du denuder (cm)

Q : débit du gaz par canal (cm³/s)

3. ETUDE DES ARTEFACTS DE PRELEVEMENT DUS A L'OZONE

Plusieurs campagnes d'études ont été effectuées entre 2004 et 2008 en France, sur différents sites de prélèvement, afin de comparer les résultats obtenus entre les mesures HAP avec et sans dispositif dénuder. Ce chapitre se concentre essentiellement sur l'évaluation des pertes en HAP (et en particulier en B[a]P) occasionnées par un échantillonnage sans dénuder. L'influence des conditions de prélèvement (débit de prélèvement et conditions environnementales) sera abordée dans un chapitre ultérieur.

3.1 MATERIEL ET METHODES

Le matériel et les méthodes mises en œuvre sont globalement les mêmes pour chacune des campagnes de prélèvements entreprises par le LCSQA et les AASQA. Seule la campagne complémentaire d'AIRPARIF sur le site de Gennevilliers présente des singularités qui seront détaillées dans le sous-chapitre consacré.

3.1.1 APPAREILS DE PRELEVEMENT

Les différentes campagnes de terrain ont fait intervenir les préleveurs haut et bas débit couramment utilisés par les AASQA. Les caractéristiques techniques des échantillonneurs utilisés sont rappelées ci-dessous :

- Préleveur haut débit **DA-80** (DIGITEL) : prélèvement possible en simultanée des phases gazeuses (sur mousse PUF) et particulaires (sur filtre en fibres de quartz) des HAP. L'appareil était équipé d'une tête PM₁₀ et fonctionnait à un débit de 30 m³/h.
- Préleveur bas débit **Partisol à spéciation** : celui-ci possède 12 canaux de prélèvement et permet de réaliser 4 prélèvements en parallèle sur des cartouches équipées de composantes différentes. Dans notre cas, 2 cartouches sont munies d'un dénuder à ozone, et les 2 autres restantes fonctionnent dans leur configuration normale. Les cartouches utilisées sont les cartouches ChemComb (modèle 3500). Le corps principal de la cartouche ChemComb contient un porte filtre et une mousse PUF, et peut également comprendre, selon la configuration souhaitée, un dénuder à ozone en amont du porte filtre (cf. **Figure 7**). Elles permettent donc la collecte simultanée des phases particulaire et gazeuse. Elles étaient équipées de leur tête de prélèvement PM₁₀ et le débit de prélèvement de chaque canal était fixé à 1 m³/h. Le dénuder pouvant être inclus dans la cartouche ChemComb est un dénuder cylindrique en céramique de type nids d'abeilles. Il comprend 450 canaux, présente une longueur et un diamètre de respectivement 80 mm et 39 mm. Il utilise un revêtement MnO₂ pour piéger l'ozone.

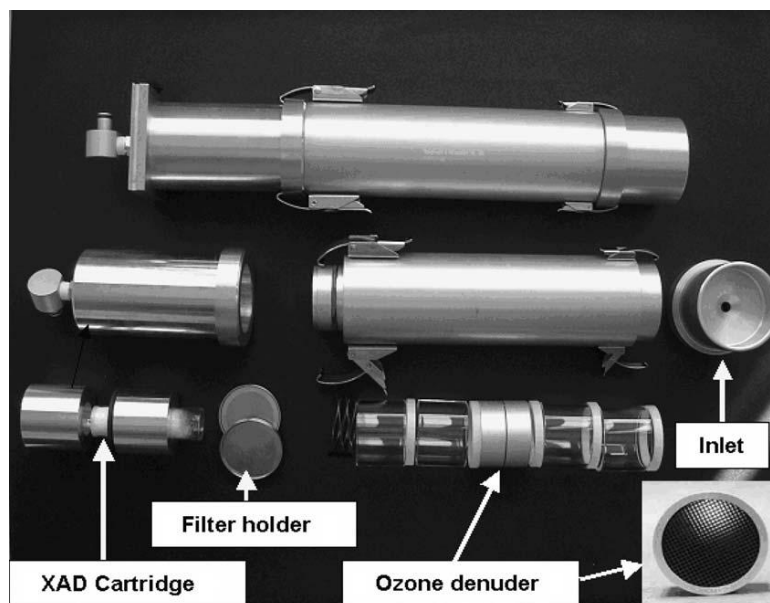


Figure 7 : Structure de la cartouche ChemComb [19]

3.1.2 METHODE ANALYTIQUE

La méthode analytique mise en œuvre par le LCSQA lors de chacune des campagnes pour la détermination de la concentration des HAP est détaillée en **Annexe 2**. Le **Tableau 3** résume les principales informations de la chaîne analytique.

	Extraction	Analyse		Limites de quantification
		Technique analytique	Nombre de HAP analysés	
HAP	ASE avec du dichlorométhane	HPLC en phase inverse avec détection fluorimétrique	Entre 17 et 19 selon les campagnes de mesure	Entre 1 à 10 ng/mL selon les campagnes et les HAP soit 0,04 à 0,40 ng/m ³ pour le Partisol (pour un volume de reprise de 1 mL)
HAP oxygénés		HPLC en phase inverse avec détection UV	4	De l'ordre de 20 ng/mL soit 0,83 ng/m ³ pour le Partisol (pour un volume de reprise d'1 mL)

Tableau 3 : Méthode analytique utilisée par le LCSQA pour la mesure des HAP et des HAP oxygénés

3.1.3 TRAITEMENT DES RESULTATS

Le traitement des résultats obtenus pour chacune des campagnes d'étude a été effectué selon deux approches complémentaires : une approche globale descriptive et une approche statistique.

3.1.3.1 APPROCHE GLOBALE

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, seuls quelques HAP particuliers ont été ciblés séparément pour le traitement des données de prélèvement. Ainsi, le B[a]P, le B[ghi]P ou le B[a]A ont notamment été retenus du fait de leur grande réactivité avec l'ozone (selon l'échelle de réactivité d'Hoyau). Le B[e]P a quant à lui été ciblé pour sa stabilité et sa très faible réactivité. La somme des HAP particuliers et la somme des HAP gazeux (retranchée du naphthalène dont la grande volatilité est problématique pour l'analyse) ont également été pris en compte afin d'étudier l'influence de l'artefact de mesure sur le comportement global des HAP.

Pour l'appareil Partisol à spéciation, l'utilisation de 2 cartouches pour chaque configuration (avec et sans denuder) permet d'évaluer la répétabilité du préleveur. Pour ce faire, l'écart-type de répétabilité relative (w) a été calculé pour chaque configuration et chaque HAP ciblés. Par souci de simplicité, les HAP particuliers et gazeux seront respectivement notés « part » et « gaz » dans les tableaux et figures de ce chapitre.

$$w_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{i,1} - y_{i,2})^2}{\bar{y}_i^2}}{2n_j}$$

Avec :

$y_{i,1}$ et $y_{i,2}$: résultats des mesures en parallèle des deux cartouches fonctionnant dans la même configuration pour le jour i

$\bar{y}_i$ = moyenne des résultats des mesures en parallèle pour la journée i

n_j = nombre de mesures

Afin d'évaluer au mieux les différences de concentrations observées entre les dispositifs avec et sans denuder, il est utile de calculer les Denuder Ratios (DR) de chaque espèce pour les différents préleveurs mis en œuvre.

$$DR_x = \frac{[x]}{[x]_D}$$

Avec :

$[x]$: Concentration de l'espèce x pour le dispositif sans denuder

$[x]_D$: Concentration de l'espèce x pour le dispositif avec denuder

Ainsi, plus le Denuder Ratio est proche de 0, plus l'efficacité du denuder est importante. Au contraire, un Denuder Ratio supérieur à 1 indique que les concentrations mesurées sont plus importantes pour le dispositif sans dénuder.

3.1.3.2 APPROCHE STATISTIQUE

Une attention particulière a été portée au traitement statistique des données afin de pouvoir déterminer avec certitude si oui ou non des différences statistiquement significatives sont observées entre les configurations avec denuder et sans denuder. Pour ce faire, des tests de Student appariés (bilatéraux et unilatéraux) ont été effectués entre les 2 configurations pour chaque appareil et chaque HAP ciblé. Lorsque le Denuder Ratio moyen pour une espèce était supérieur à 0,93 (perte de HAP inférieure à 7%), il a été arbitrairement choisi d'effectuer le test de Student apparié bilatéral. Dans le cas contraire, le test de Student apparié unilatéral a été préféré.

Pour rappel, si l'on appelle x la première série et y la seconde série, le test de Student apparié porte sur la moyenne des valeurs x - y. En notant m cette moyenne, on peut tester :

- $H_0 : m = 0$ contre $H_1 : m \neq 0$ (cas Bilatéral : « les valeurs x et y sont elles différentes ? »)
- $H_0 : m \leq 0$ contre $H_1 : m > 0$ (cas unilatéral différence > 0 : « les valeurs x sont elles plus grandes que les valeurs y ? »)

Pour les résultats des tests de Student, il a été choisi de reporter la P-value ainsi que les valeurs de t et m. t et m représentent respectivement la valeur critique du test de Student calculée (voir ci-dessous) et la moyenne des écarts observés entre les 2 séries comparées. Pour éviter toute confusion liée aux signes de ces 2 valeurs, les valeurs absolues de ces dernières ont été retenues pour les tests bilatéraux.

$$t = (\bar{X} - \bar{Y}) \sqrt{\frac{n(n-1)}{\sum_{i=1}^n (\hat{X}_i - \hat{Y}_i)^2}} \quad \begin{aligned} \hat{X}_i &= (X_i - \bar{X}) \\ \hat{Y}_i &= (Y_i - \bar{Y}) \end{aligned}$$

La P-value évalue la probabilité d'erreur que l'on commet en rejetant l'hypothèse H_0 (ou autrement dit en acceptant H_1). Elle a été calculée pour un seuil de confiance de 95 %. **Dans le cas où la P-value est supérieure à 5 % (seuil d'erreur) on ne peut pas conclure quant à l'efficacité du système denuder (les valeurs avec et sans denuder ne sont pas statistiquement différentes).** Dans le cas contraire, on peut affirmer que le denuder à une action statistiquement significative sur la mesure du HAP ciblé, à savoir :

- Soit les concentrations obtenues avec denuder sont supérieures à celles obtenues sans denuder (cas unilatéral positif),
- Soit les concentrations obtenues avec denuder sont différentes (supérieures et/ou inférieures) de celles obtenues sans denuder (cas bilatéral).

3.2 CAMPAGNE CHAMONIX 2005

La campagne de prélèvement a eu lieu en février 2005 à Chamonix sur le site appelé « Clos de l'ours » et a été conjointement entreprise par le LCSQA-INERIS et le LCE (Laboratoire Chimie et Environnement de l'université de Provence).

3.2.1 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE

La campagne a eu lieu sur le site de prélèvement nommé « Clos de l'ours » appartenant au CNRS de Grenoble. Il s'agit d'un chalet situé à une altitude de 1000m, à 2km en aval du centre ville de Chamonix, apparenté à une zone suburbaine.

Elle s'est déroulée entre le 21 et le 27 février, sur une période de temps très ensoleillé.

Les préleveurs ont été installés dans le jardin privé situé à l'arrière du chalet (cf. **Figure 8**).

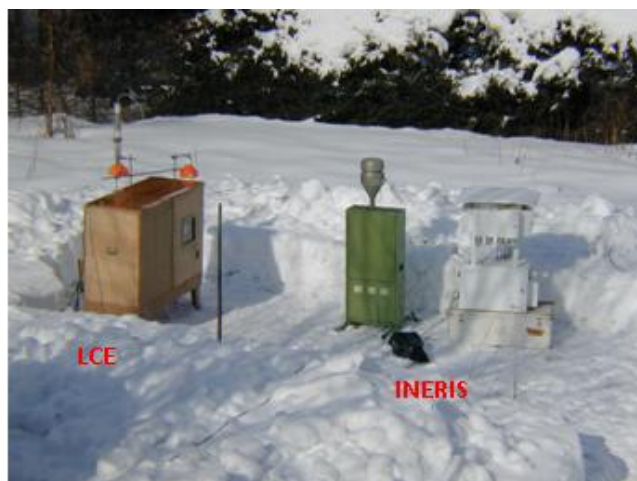


Figure 8 : Prélèvementeurs utilisés par le LCSQA et le LCE sur le site « Clos de l'ours »

La liste des échantillonneurs utilisés pour cette campagne est détaillée ci-dessous :

- Un préleveur haut débit DA-80 sans denuder (prélèvement sur filtres et mousses PUF) ;
- Un préleveur bas débit Partisol à spéciation (prélèvement sur filtres et mousses PUF) permettant un échantillonnage simultané sur 4 cartouches (deux avec denuder et deux sans) ;
- Deux préleveurs conçus par le LCE, l'un muni d'un denuder pluri-annulaire XAD-4 décrit en 2.2.2., et l'autre fonctionnant dans sa configuration classique (prélèvement sur filtres uniquement). Les deux appareils ont fonctionné à un débit compris entre 1,9 et 3,5 m³/h et sans tête de prélèvement.

Pour cette étude, la durée d'échantillonnage a été fixée à 12 h afin de pouvoir travailler à un pas de temps identique à celui du LCE.

En parallèle des prélèvements HAP :

- l'ozone a été mesuré en continue par l'analyseur O₃41M Environnement SA, placé dans un camion climatisé devant la propriété ;
- NO et NO₂ ont été mesurés par AIR-APS qui possède une station au centre ville de Chamonix.

Remarque : Le LCE s'est chargé de l'analyse de ses échantillons filtres. La méthode analytique mise en œuvre par le LCE pour l'analyse des HAP sur filtre est la suivante : extraction aux ultrasons avec du dichlorométhane suivie d'une analyse par HPLC en phase inverse avec détection fluorimétrique. Les HAP particuliers analysés étaient au nombre de 10. Pour information, le LCE avait participé à la campagne d'intercomparaison organisée par l'INERIS en 2003. Les écarts les plus importants entre le LCE et l'INERIS étaient de 20-30%, lesquels étaient obtenus pour des concentrations très faibles.

3.2.2 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP (NON OXYGENES)

Les résultats de cette étude ont déjà été publiés dans un précédent rapport [27] et une partie de ces derniers ont également fait l'objet d'une publication [9]. Les résultats ont été réélaborés pour le soin de cette étude, et peuvent donc légèrement différer de ceux précédemment publiés.

Il est également à noter que le traitement des résultats est uniquement orienté selon l'axe thématique des artefacts dus à l'ozone, et par conséquent il ne traite pas de l'aspect « caractérisation du site ».

*Note ➤ **ATTENTION : La méthode analytique utilisée par l'INERIS pour cette campagne de prélèvement a été mise en défaut lors des essais de comparaison inter-laboratoires du CEN en 2005. Le problème concernait uniquement la phase d'extraction des filtres 47 mm du Partisol à Spéciation.***

Les concentrations en B[a]P pour le Partisol présentées dans cette partie 3.2.2 sont sous-estimées. Cette sous estimation ne présente en soi pas d'influence sur la comparaison des concentrations obtenues avec et sans dénuder (hormis les problèmes éventuels liés aux limites de quantification) puisque la même méthode analytique été appliquée aux deux configurations. En revanche, à cause de cette sous-estimation, les résultats obtenus pour les Partisol ne pourront pas être comparés à ceux obtenus pour le DA-80 ou les préleveurs du LCE.

3.2.2.1 APPROCHE GLOBALE

En ce qui concerne l'appareil Partisol à spéciation, l'écart-type de répétabilité relative (w) a pu être calculé pour chaque configuration et chaque HAP ciblés. Les écart-types correspondants sont reportés dans le **Tableau 4**.

	w (%)				
	part	gaz	B[a]P	B[ghi]P	B[e]P
Avec denuder	13,2	27,7	40,1	12,1	9,9
Sans denuder	18,3	21,3	32,8	19,8	17,7

Tableau 4 : Ecart-types de répétabilité relative des HAP pour le Partisol

Les écart-types de répétabilité observés sont tout à fait acceptables, excepté pour le B[a]P qui présente des valeurs élevées mais ceci est en grande partie dû aux très faibles concentrations mesurées par le Partisol (causées par le faible débit et le pas de temps de 12 h) et sont peu représentatives des écarts observés entre les cartouches d'une même configuration. La meilleure répétabilité a été obtenue pour le B[e]P, ce qui demeure logique si l'on considère sa stabilité, suivi ensuite par les HAP particuliers et le B[ghi]P. On remarque que pour les HAP présents sous forme particulière, une meilleure répétabilité est observée avec la configuration denuder, excepté pour le B[a]P mais pour ce dernier, le constat est encore une fois faussé par des concentrations trop faibles. Ainsi, les artefacts de prélèvement auraient un impact moins marqué dans le cas de l'utilisation du denuder MnO₂.

En revanche, pour les HAP gazeux, on observe l'effet inverse : une répétabilité légèrement plus faible est obtenue, ceci pouvant signifier que l'utilisation d'un denuder induit un artefact de mesure supplémentaire pour la fraction gazeuse de l'aérosol. Ce constat reste logique si l'on considère les phénomènes diffusionnels mis en jeu par le denuder.

Pour la suite de l'étude, les paires de résultats obtenues pour chaque configuration du Partisol ont été moyennées : le terme « PS M » correspond aux valeurs moyennées pour le Partisol dans sa configuration classique, et le terme « PSD M » renvoie aux valeurs moyennées pour le Partisol dans sa configuration denuder. De même, les termes « LCED » et « LCE » renvoient respectivement au préleveur avec et au préleveur sans denuder utilisés par le LCE. Les distributions statistiques obtenues pour les concentrations en HAP mesurées lors de la campagne pour chaque appareil et dans chaque configuration sont reportées dans les boîtes de dispersions ci-dessous (**Figures 9, 10, 11, 12, 13**). Les HAP gazeux et le B[e]P n'ont pas été mesurés par le LCE.

Les résultats indiqués pour le DA-80 sont ici uniquement donnés à titre d'information, ils ne peuvent être utilisés pour l'étude de l'influence du denuder puisque ce dernier a seulement fonctionné dans sa configuration classique.

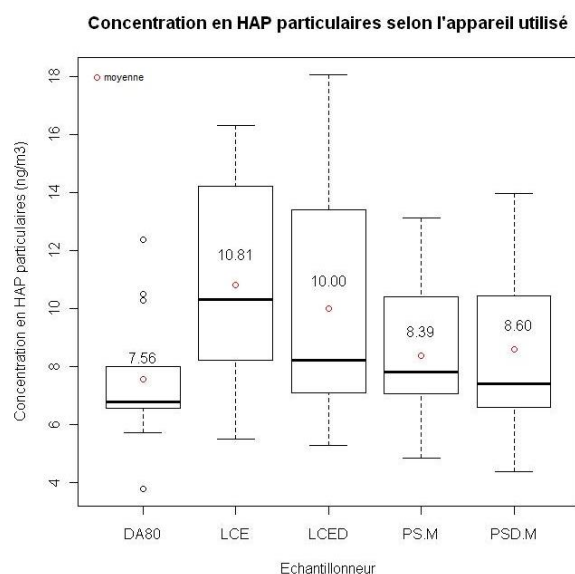


Figure 9 : Distributions statistiques des HAP particulaires

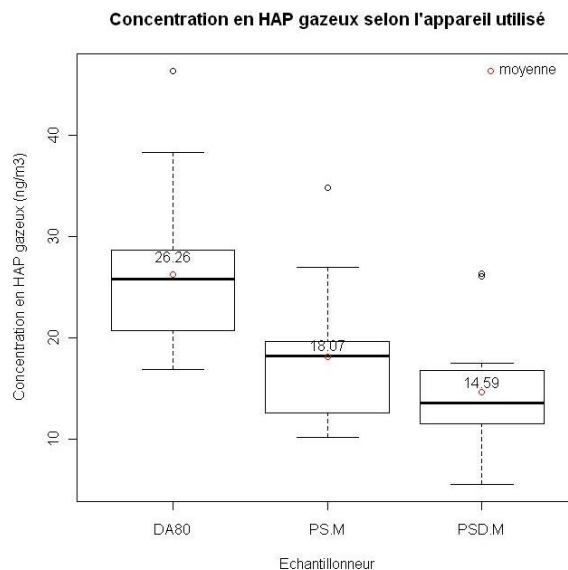


Figure 10 : Distributions statistiques des HAP gazeux

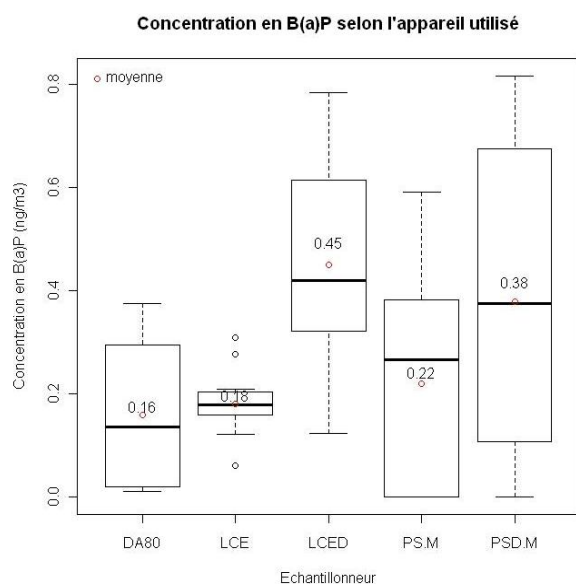


Figure 11 : Distributions statistiques du B[a]P

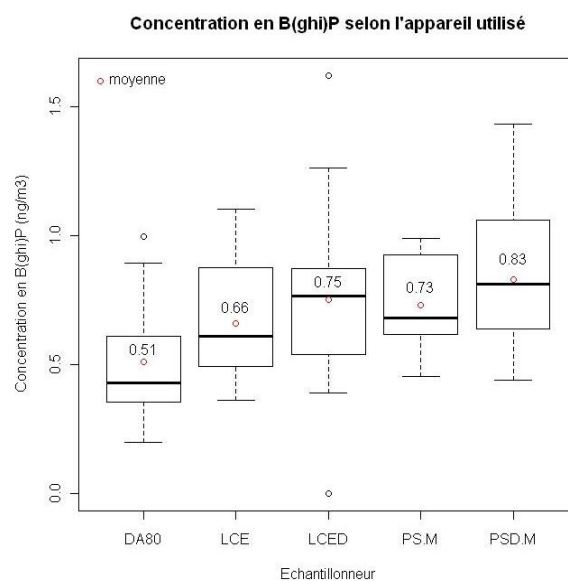


Figure 12 : Distributions statistiques du B[ghi]P

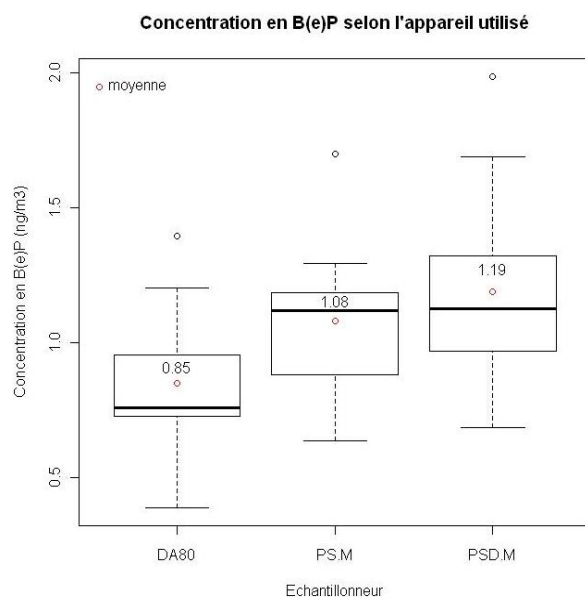


Figure 13 : Distribution statistique du B[e]P

Les différences obtenues entre les distributions statistiques pour les configurations denuder et sans denuder (aussi bien pour le Partisol que pour le préleveur LCE) sont peu marquées pour le B[ghi]P, le B[e]P et les HAP particuliers. On peut tout de même noter des concentrations moyennes légèrement plus élevées dans la configuration denuder pour le B[ghi]P et le B[e]P.

Au contraire, les distributions statistiques indiquées pour le B[a]P révèlent des différences importantes selon la configuration utilisée, ce constat étant particulièrement vrai pour le préleveur LCE. Les concentrations en B[a]P mesurées dans la configuration denuder sont significativement supérieures à celles obtenues dans la configuration sans denuder. Les distributions statistiques du B[a]P indiquent donc un artefact de mesure négatif dû à l'ozone.

Les distributions statistiques des HAP gazeux, quant à elles, mettent en avant une diminution de la concentration en HAP gazeux pour le Partisol lorsque celui-ci est équipé d'un denuder. Celui-ci pourrait donc être responsable d'une rétention partielle des HAP gazeux, et pourrait ainsi représenter un artefact de mesure négatif vis-à-vis de ces derniers.

Afin d'évaluer au mieux les différences de concentrations observées entre les dispositifs avec et sans denuder, il est nécessaire de calculer les « Denuder ratios » (DR) de chaque espèce pour le Partisol et le préleveur LCE (notés respectivement DRPS et DRLCE).

L'évolution du Denuder Ratio observée pendant la campagne de prélèvement pour chaque espèce est représentée en **Figure 14** pour le Partisol (DRPS) et en **Figure 15** pour le préleveur LCE (DRLCE).

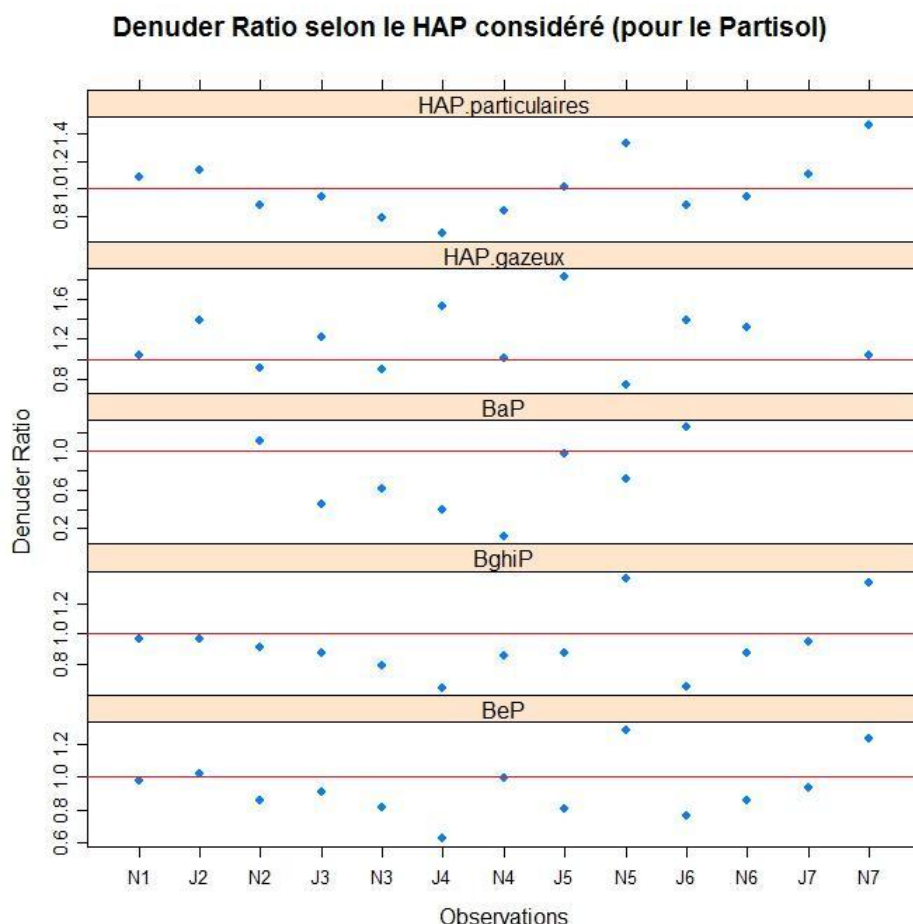


Figure 14 : Denuder Ratios calculés pour le Partisol entre le 21 et le 27 février (« J » correspond à un prélèvement effectué en journée et « N » à un effectué la nuit »)

En ce qui concerne le Partisol, les DRs observés pour le B[a]P, le B[ghi]P est le B[e]P sont globalement inférieurs à 1, les valeurs les plus faibles étant obtenues pour le B[a]P. Pour le B[a]P seules 8 valeurs représentatives ont pu être utilisées du fait des concentrations extrêmement faibles mesurées par le Partisol. Les DRs calculés pour l'ensemble des HAP partiques sont globalement de l'ordre 1 et ceux calculés pour les HAP gazeux supérieurs à 1. Les DRs calculés confirment donc les premières conclusions précédemment établies.

Denuder Ratio selon le HAP considéré (pour le préleveur LCE)

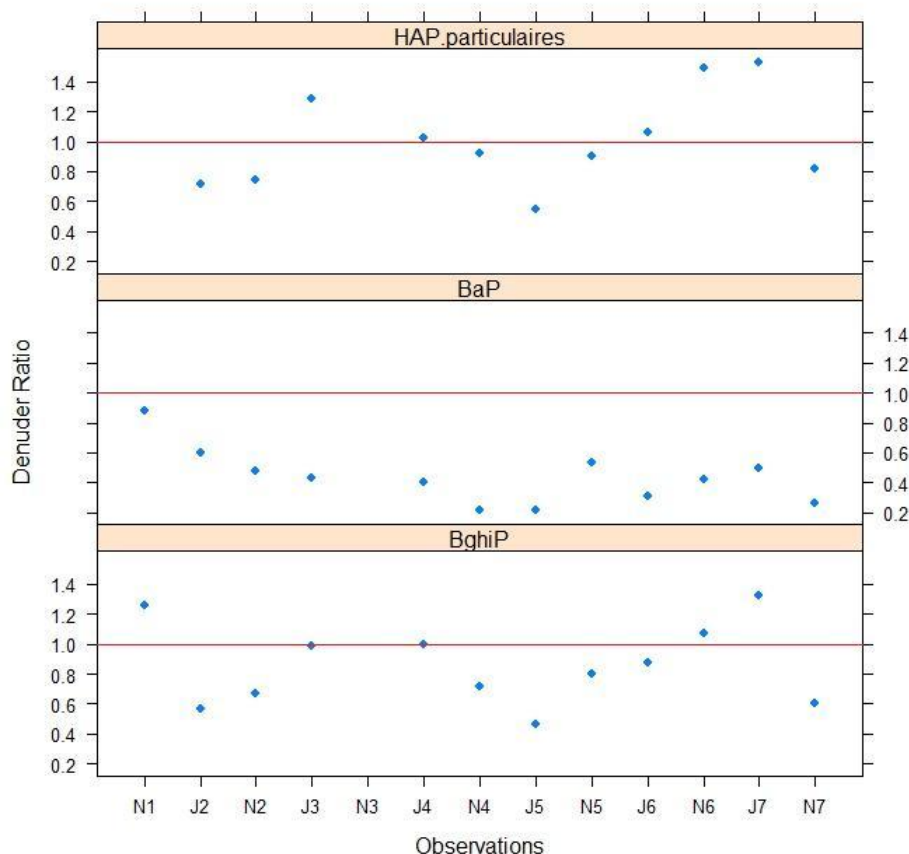


Figure 15 : Denuder Ratios calculés pour le préleveur LCE entre le 21 et le 27 février

Les mêmes observations et conclusions peuvent être faites pour le préleveur LCE : DR_{part} fluctue autour de 1, $DR_{B[ghi]P}$ globalement inférieur à 1 et $DR_{B[a]P}$ particulièrement bas (globalement inférieur à 0,6).

A titre indicatif, l'ensemble des résultats moyennés (concentrations moyennes et DRs moyens) est résumé dans le **Tableau 5**.

		Moyenne (ng/m ³)	Ecart-type (ng/m ³)	Nombre de résultats considérés
B[a]P	DA80	0,16	0,14	13
	DRLCE	0,44	0,19	12
	DRPS	0,70	0,39	8
	LCE	0,18	0,06	13
	LCED	0,45	0,20	12
	PSM	0,22	0,21	13
	PSDM	0,38	0,32	13
B[e]P	DA80	0,85	0,26	13
	DRPS	0,93	0,18	13
	PSM	1,08	0,27	13
	PSDM	1,19	0,36	13
B[ghi]P	DA80	0,51	0,24	13
	DRLCE	0,86	0,27	12
	DRPS	0,93	0,21	13
	LCE	0,66	0,23	13
	LCED	0,75	0,41	13
	PSM	0,73	0,17	13
	PSDM	0,83	0,28	13
HAP gazeux	DA80	26,26	8,54	13
	DRPS	1,19	0,31	12
	PSM	18,07	6,90	13
	PSDM	14,59	6,03	13
HAP particulaires	DA80	7,56	2,28	13
	DRLCE	1,00	0,32	11
	DRPS	1,01	0,22	13
	LCE	10,81	3,64	13
	LCED	10,00	3,96	13
	PSM	8,39	2,33	13
	PSDM	8,60	2,70	13

Tableau 5 : Valeurs moyennes obtenues pour les HAP lors de la campagne de prélèvement de Chamonix 2005

3.2.2.2 APPROCHE STATISTIQUE

Les résultats des tests de Student appariés pour les HAP particuliers, les HAP gazeux, le B[a]P, le B[ghi]P, et le B[e]P sont reportés dans le **Tableau 6**.

Pour faciliter la lecture du **Tableau 6**, les tests à caractère bilatéral ont été soulignés et les P-values inférieures à 5 % ont été surlignées.

	HAP particulaires		HAP gazeux		B[a]P		B[ghi]P		B[e]P	
	LCED - LCE	PS M - PSDM	LCED - LCE	PS M - PSDM	LCED - LCE	PS M - PSDM	LCED - LCE	PS M - PSDM	LCED - LCE	PS M - PSDM
l t l (Student)	<u>0,649</u>	<u>0,413</u>		<u>2,508</u>	5,082	2,499	2,057	1,826		1,821
P value	<u>0,529</u>	<u>0,687</u>		<u>0,028</u>	<u>1,77E-04</u>	<u>0,014</u>	<u>0,032</u>	<u>0,046</u>		<u>0,047</u>
l m l (ng/m ³)	<u>0,803</u>	<u>0,207</u>		<u>3,473</u>	0,278	0,159	0,161	0,099		0,114

Tableau 6 : Tests de Student appariés pour la campagne de Chamonix 2005

- HAP particulaires : Les P-values obtenues pour le Partisol et le préleveur LCE sont toutes deux très élevées (> 50 %). On conclut donc à une influence nulle des deux denuders utilisés pour la mesure de la fraction particulaire totale.
- HAP gazeux : Avec une P-value de l'ordre de 3 %, on peut affirmer que les concentrations mesurées par le Partisol avec denuder sont statistiquement différentes de celles obtenues en absence de denuder pour le même appareil. On peut d'ailleurs affirmer que les concentrations obtenues dans la configuration sans denuder sont nettement supérieures ($m = 3,473 \text{ ng/m}^3$ soit une perte moyenne de 29 %). On conclut donc ici à une sous estimation de la fraction gazeuse en HAP par le Partisol muni du denuder MnO_2 .
- B[a]P : Les P-values obtenues pour le B[a]P sont les plus faibles : 0,17 % pour le LCE et 1,4% pour l'INERIS (on peut déjà noter une significativité du denuder différente entre les préleveurs LCE et le Partisol). Les concentrations en B[a]P sont statistiquement et significativement supérieures dans la configuration avec denuder. Avec les DRs moyens précédemment calculés ($\text{DRPS} = 0,70$ et $\text{DRLCE} = 0,44$), on peut conclure que les pertes en B[a]P induites par un prélèvement sans denuder sont comprises entre 30 % (INERIS) et 56% (LCE).
- B[ghi]P : Les P-values (< 5%) indiquent également une sous estimations des concentrations en B[ghi]P par les dispositifs sans denuder. Néanmoins cette sous estimation est relativement faible, puisque les pertes en B[ghi]P estimées à partir des DRs sont de l'ordre de 10 %.
- B[e]P : Avec une P-value de l'ordre de 5%, on peut conclure à une légère sous estimation du B[e]P par le Partisol à spéciation classique (perte estimée de l'ordre de 7 %).

En conclusion, on peut affirmer que lors de cette campagne, la non utilisation de denuders induit une sous-estimation en B[a]P pouvant aller de 30 à 56 %. On peut également noter le caractère variable de cette perte selon l'appareil et selon le denuder utilisé. Etant donné que les préleveurs du LCE et le Partisol ont fonctionné à des débits similaires, il est raisonnable d'attribuer davantage cette variabilité à l'utilisation de denuders différents. Enfin, l'utilisation du denuder MnO_2 pour le Partisol semble introduire un artefact de mesure négatif pour le prélèvement des

HAP gazeux. Cet artefact sera donc à confirmer à la lumière des autres résultats obtenus pour les campagnes suivantes.

3.2.3 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP OXYGENES

Afin d'évaluer l'artefact de prélèvement dû à l'ozone, il apparaît également intéressant de comparer les concentrations en HAP oxygénés mesurées par un préleveur fonctionnant dans les deux configurations (avec et sans denuder). L'origine des HAP oxygénés peut en effet également être primaire ou secondaire du fait des réactions entre les HAP et les agents oxydants.

Les données relatives aux HAP oxygénés en phase gazeuse demeurent inexploitable du fait des très faibles concentrations et des limites de détection du Partisol à spéciation.

En ce qui concerne les HAP oxygénés particuliers, les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 7** (les résultats du DA-80 sont donnés à titre de comparaison).

(ng/m ³)	DA-80	PS M	PSD M
N1	3,85	2,50	1,25
J2	2,21	1,24	Nd
N2	3,74	nd	1,25
J3	2,31	1,25	Nd
N3	3,45	2,50	Nd
J4	3,45	2,49	Nd
N4	3,92	2,50	1,25
J5	3,61	2,50	Nd
N5	3,23	3,75	Nd
J6	4,09	4,99	Nd
N6	4,38	4,99	2,50
J7	2,76	2,50	Nd
N7	6,09	3,93	Nd
Moyenne	3,62	2,93	1,56

Tableau 7 : Concentrations en HAP oxygénés particuliers (Nd : non détecté)

Même si un traitement statistique ne peut être appliqué ici en raison du faible nombre de valeurs exploitables pour la configuration PSD M, on peut tout même affirmer que les concentrations mesurées par le Partisol sans denuder sont nettement supérieures à celles mesurées dans la configuration denuder. Ceci confirme donc l'origine secondaire des HAP oxygénés formés durant le prélèvement et met en avant l'efficacité du dispositif denuder.

A titre d'information, les écarts-types de répétabilité relative pour les HAP oxygénés calculés pour le Partisol sont indiqués dans le **Tableau 8**. Les écarts importants sont dus aux très faibles concentrations ou au manque de données exploitables (seulement 4 pour le Partisol avec denuder).

w (%) pour les HAP oxygénés	
Avec denuder	66,7
Sans denuder	68,4

Tableau 8 : Ecart-types de répétabilité relative des HAP oxygénés pour le Partisol

3.3 CAMPAGNE GENNEVILLIERS 2005

3.3.1 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE

Contrairement à la campagne de Chamonix, celle-ci a été effectuée en période estivale et le temps de prélèvement de 24 h a cette fois-ci été respecté. Les prélèvements ont eu lieu pendant 7 jours en Ile de France, entre le 12 juillet et le 26 juillet, sur le site de Gennevilliers situé en zone urbaine de fond.

A l'instar de la campagne de Chamonix, le LCSQA a utilisé en parallèle :

- Un préleveur haut débit DA-80 sans denuder (prélèvement sur filtres et mousses PUF) ;
- Un préleveur bas débit Partisol à spéciation (prélèvement sur filtres et mousses PUF) permettant un échantillonnage simultané sur 4 cartouches (deux avec denuder et deux sans);

En parallèle des prélèvements HAP, la station fixe d'AIRPARIF située sur le site de Gennevilliers a assuré la mesure de l'ozone, et de la température.

3.3.2 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP (NON OXYGENES)

Les résultats de cette étude ont déjà été publiés dans un précédent rapport [23]. Malheureusement, seule une très faible partie des résultats de cette étude est exploitable pour l'étude de l'influence du denuder. Par exemple, seule une valeur pour le B[a]P a pu être déterminée pour le Partisol fonctionnant dans sa configuration normale. Cela souligne une fois de plus les problèmes liés aux limites de quantification relativement élevées pour les appareils bas débit, problème d'autant plus marqué en période estivale où les niveaux de concentration en B[a]P sont particulièrement bas.

Ainsi, seules les données relatives à la fraction gazeuse des HAP ont pu être exploitées. Pour le Partisol à spéciation, la répétabilité des deux configurations a été une nouvelle fois évaluée (cf. **Tableau 9**).

w (%) pour les HAP gazeux	
Avec denuder	3,5
Sans denuder	5,8

Tableau 9 : Ecart-type de répétabilité relative des HAP gazeux pour le Partisol

Les écart-types de répétabilité mesurés sont très faibles, aussi bien pour la configuration dénuder que pour la configuration classique. Les résultats ont donc été moyennés pour chaque paire de cartouches. Les résultats journaliers sont présentés dans le **Tableau 10** (les valeurs pour le DA-80 sont données à titre indicatif).

	DA-80 (ng/m ³)	PS M (ng/m ³)	PSD M (ng/m ³)	DR
J1	9,66	14,41	11,20	1,29
J2	4,68	7,92	6,22	1,27
J3	4,29	6,38	3,68	1,73
J4	4,98	7,32	5,48	1,33
J5	8,66	12,63	7,26	1,74
J6	5,50	6,24	5,33	1,17
J7	26,23	38,55	29,53	1,31
Moyenne	9,14	13,35	9,82	1,41
Ecart-type	7,81	11,56	9,00	0,23

Tableau 10 : Concentrations journalières mesurées pour les HAP gazeux

A l'instar de la campagne de Chamonix 2005, on observe des concentrations en HAP gazeux plus élevées pour la configuration classique. Avec un DR moyen de 1.41, on peut estimer une perte en HAP gazeux induite par l'utilisation du dénuder de l'ordre de 29 %. La différence de concentration observée est statistiquement significative : $t = 3,322$, $P\text{-value} = 0,016$ (test de Student apparié, cas bilatéral).

La campagne de Gennevilliers 2005 aura donc permis de confirmer l'existence d'un artefact négatif induit par le dénuder MnO₂ pour la mesure des HAP gazeux par le Partisol.

3.3.3 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP OXYGENES

Les résultats pour les HAP oxygénés particuliers mesurés demeurent également inexploitable. Aucune valeur significative n'a pu être retenue pour les filtres de l'appareil Partisol. Compte tenu des conditions estivales rencontrées durant la campagne, les HAP oxygénés se trouvaient majoritairement en phase gazeuse.

3.4 CAMPAGNE GENNEVILLIERS 2007

Initialement, la campagne de prélèvement avait été programmée du 02 au 13 juillet à Chamonix. Néanmoins, après 7 jours de pluie ininterrompue il a été décidé d'annuler la campagne de mesure. L'INERIS s'est alors rapprochée en urgence d'AIRPARIF et a sollicité leur collaboration pour la réalisation de la campagne sur le site de Gennevilliers. AIRPARIF a répondu positivement et a participé à cette étude en mettant à disposition sur le site de Gennevilliers, deux DA-80 ainsi que son personnel durant tout le mois d'août. Le personnel INERIS a pris le relais durant la première quinzaine du mois de septembre.

3.4.1 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE

La campagne de prélèvement a eu lieu sur le site de Gennevilliers (zone urbaine de fond) sur une période de 22 jours allant du 6 août au 13 septembre.

Pour cette campagne de mesure, le LCSQA et AIRPARIF ont utilisé en parallèle :

- Un préleveur haut débit DA-80 sans denuder (prélèvement sur filtres uniquement) ;
- Un préleveur haut débit DA-80 avec un denuder MnO_2 de structure identique à celui utilisé dans les précédentes campagnes pour le Partisol (prélèvement sur filtres uniquement). Une tête de prélèvement PM_{10} spécifique a été utilisée afin de pouvoir adapter le dispositif denuder (cf. **Figure 16**) ;
- Un préleveur bas débit Partisol à spéciation (prélèvement sur filtres uniquement) permettant un échantillonnage simultané sur 4 cartouches (deux avec denuder et deux sans).

Les prélèvements ont été effectués avec un pas de temps classique de 24 h et seule la phase particulaire des HAP a été collectée. Il est à noter que les niveaux de concentrations en HAP de cette campagne d'étude étaient nettement supérieurs à ceux observés lors de la campagne de Gennevilliers 2005.

En parallèle des prélèvements HAP, la concentration en ozone et en PM_{10} a été mesurée par la station fixe d'AIRPARIF située à Gennevilliers.

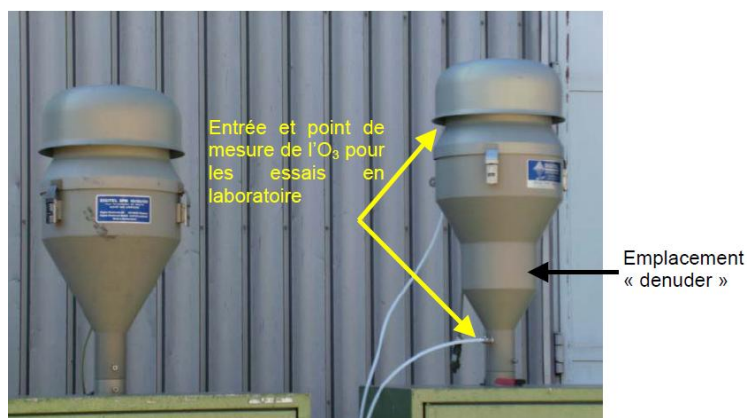


Figure 16 : DA-80 utilisés dans leur différente configuration

Etant donnée la période de prélèvement extrêmement longue, le denuder à ozone du DA-80 a été remplacé tous les 15 jours par un denuder nouvellement conditionné.

3.4.2 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP (NON OXYGENES)

Les résultats de cette étude ont déjà été publiés dans un précédent rapport [24]. L'ensemble des résultats a été réélaboré pour le soin de cette étude, et ces derniers peuvent donc légèrement différer de ceux précédemment publiés.

3.4.2.1 APPROCHE GLOBALE

De même que pour la campagne de Chamonix 2005, certains HAP particuliers ont été ciblés séparément afin de mieux apprécier l'influence du denuder à ozone. Le B[a]P et le B[a]A ont été choisis pour leur grande réactivité (selon Hoyau toujours) et le B[e]P à lui au contraire été sélectionné pour sa grande stabilité.

A nouveau, la répétabilité du Partisol a été évaluée pour les deux configurations. Les écart-types de répétabilité relative sont présentés dans le **Tableau 11**.

	w (%)			
	part	B[a]P	B[a]A	B[e]P
Avec denuder	12,6	22,7	11,5	15,1
Sans denuder	15,5	26,2	14,6	21,4

Tableau 11 : Ecart-types de répétabilité relative pour le Partisol

Quel que soit le HAP considéré ici, on observe les écart-types de répétabilité relative les plus faibles pour la configuration avec denuder. Ceci traduit une nouvelle fois une moins grande sensibilité aux artefacts de prélèvement du Partisol équipé d'un denuder MnO₂. Le B[a]P présente les écart-types les plus élevés, suivi ensuite par le B[e]P et le B[a]A. Ainsi, si l'ordre de réactivité est bien conservé pour le B[a]P, il est en revanche non respecté pour le B[e]P et le B[a]A.

Les résultats du Partisol ont été moyennés et les termes « PS M » et « PSD M » renvoient respectivement aux concentrations moyennes mesurées pour les configurations avec et sans denuder. Les termes « DA80 » et « DA80D » renvoient quant à eux respectivement au DA-80 classique et au DA-80 avec denuder. Les distributions statistiques pour chaque HAP ciblé et chaque appareil sont représentés en **Figures 17, 18, 19, 20**.

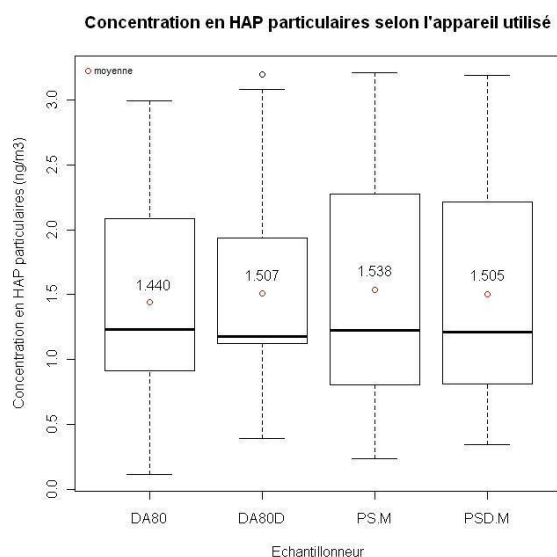


Figure 17 : Distributions statistiques des HAP particulières

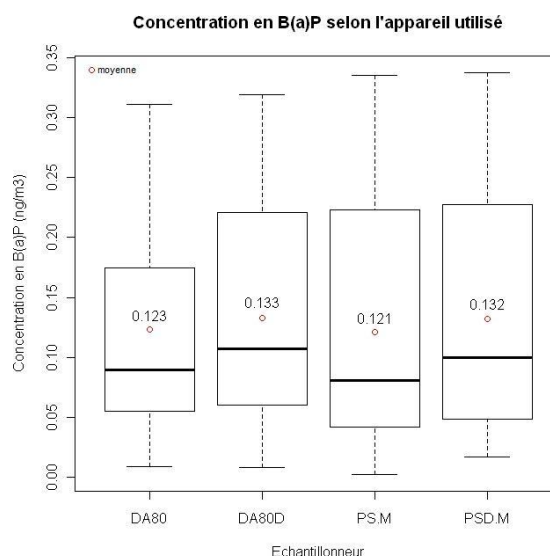


Figure 18 : Distributions statistiques du B[a]P

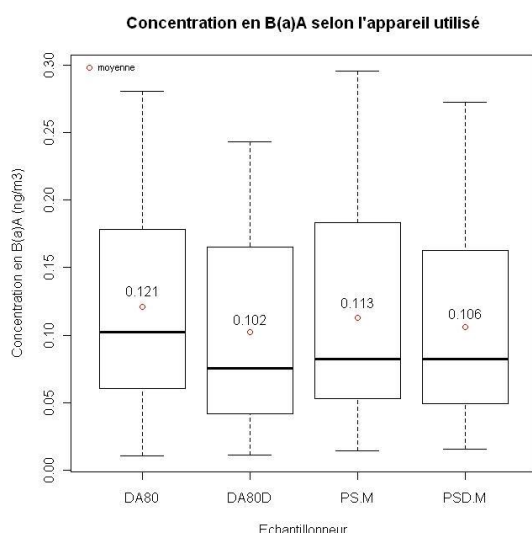


Figure 19 : Distributions statistiques du B[a]A

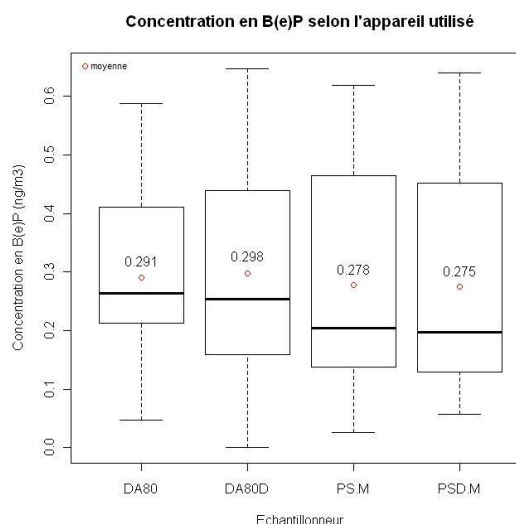


Figure 20 : Distributions statistiques du B[e]P

Les distributions statistiques indiquent des concentrations très faibles en HAP particulières mais représentatives d'un site de zone urbaine de fond en période estivale. Malgré que des concentrations légèrement supérieures peuvent être observées pour le B[a]P pour le DA-80 et le Partisol munis du denuder MnO_2 , dans l'ensemble aucun écart significatif entre les dispositifs avec et sans denuders ne semble être observé (les moyennes et médianes sont même supérieures dans la configuration sans denuder pour le B[a]A). Du fait des concentrations extrêmement faibles mesurées, aucune conclusion ne peut être ici tirée sans au préalable avoir calculé les Denuder Ratios et effectué une étude statistique.

L'évolution du Denuder Ratio observée pendant la campagne de prélèvement pour chaque HAP ciblé est représentée en **Figure 21** pour le Partisol (DRPS) et en **Figure 22** pour le DA-80 (DRDA80).

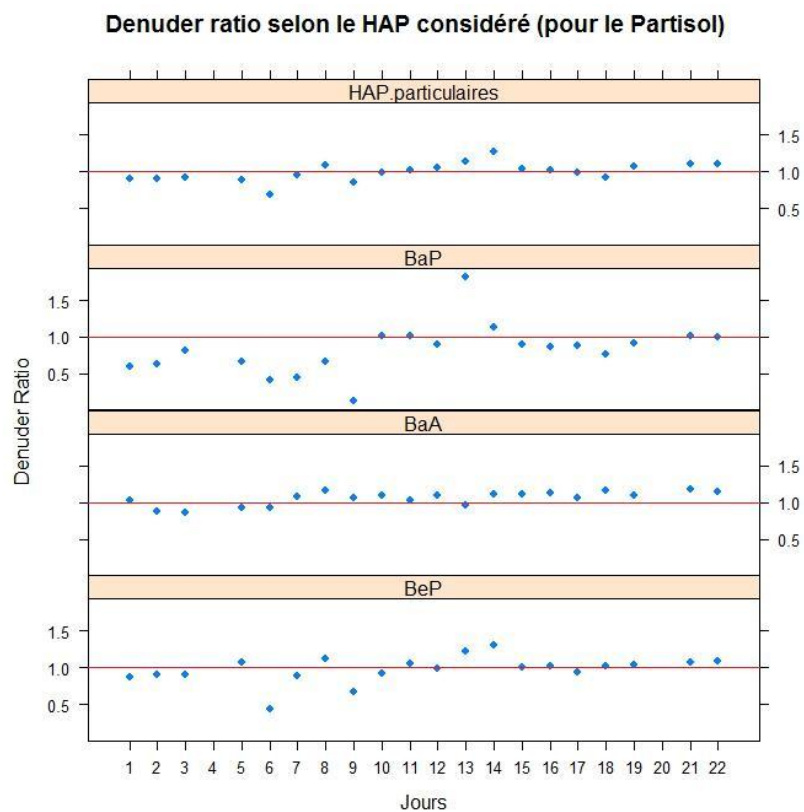


Figure 21 : Denuder Ratios calculés pour le Partisol entre le 6 aout et le 13 septembre

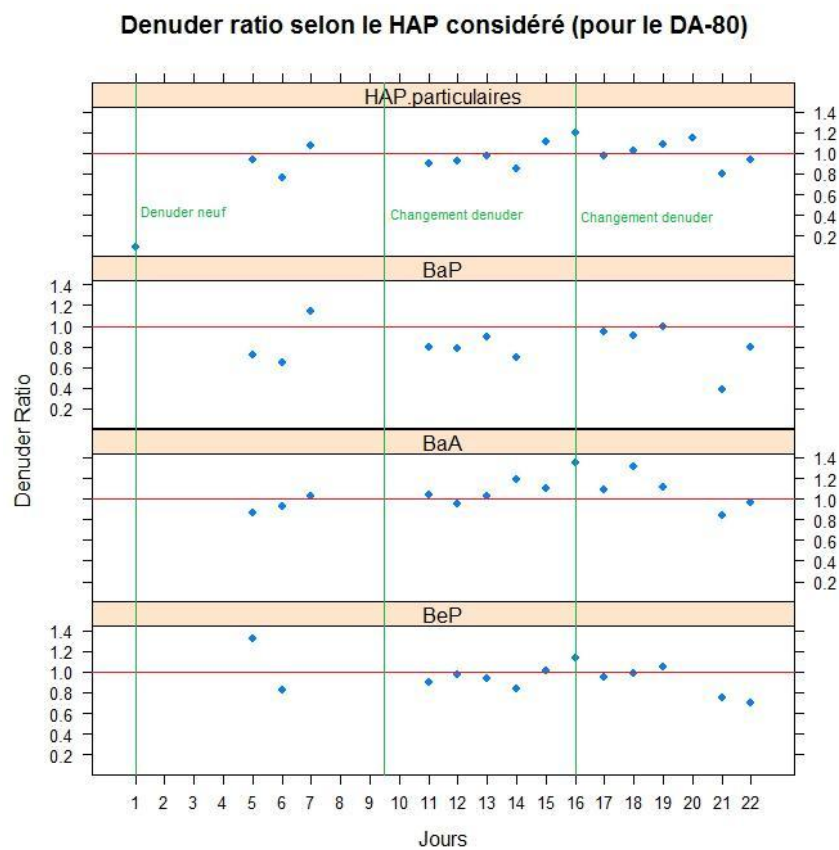


Figure 22 : Denuder Ratios calculés pour le DA-80 entre le 6 aout et le 13 septembre

En ce qui concerne les 2 préleveurs, les DRs pour les HAP particuliers, le B[e]P et le B[a]A fluctuent de façon modérée autour de 1 et traduisent donc une non influence du denuder pour la détermination de leur concentration. Dans l'ensemble, les DRs calculés pour le B[a]P sont inférieurs à 1 mais présentent des fluctuations plus importantes (en accord avec sa réactivité théorique) : une sous estimation du B[a]P par les dispositifs sans denuder a donc bien été également observée lors de cette campagne.

En ce qui concerne le DA-80 seul, il est à noter qu'un nombre de valeurs plus restreint a été utilisé en raison des problèmes techniques ayant été rencontrés lors des prélèvements (problème de lecture de carte lors des trois premiers jours) et des niveaux de concentrations en HAP particulièrement bas. Malgré le peu de valeurs, on peut tout même affirmer que le reconditionnement du denuder a eu peu d'influence sur le DR calculé. De ce fait, si les performances du denuder se sont dégradées au cours du prélèvement, alors cela signifie que d'autres paramètres de prélèvement plus influents sont à mettre en cause.

A titre indicatif, l'ensemble des résultats moyennés (concentrations moyennes et DRs moyens) est résumé dans le **Tableau 12**.

		Moyenne (ng/m ³)	Ecart-type (ng/m ³)	Nombre de résultats considérés
B[a]A	DA80	0,121	0,083	15
	DA.80.D	0,102	0,074	15
	DRDA80	1,057	0,150	14
	DRPS	1,053	0,096	20
	PS.M	0,113	0,081	20
	PSD.M	0,106	0,073	20
B[a]P	DA80	0,123	0,097	13
	DA.80.D	0,133	0,104	13
	DRDA80	0,809	0,193	12
	DRPS	0,831	0,339	20
	PS.M	0,121	0,107	20
	PSD.M	0,132	0,106	20
B[e]P	DA80	0,291	0,159	14
	DA.80.D	0,298	0,200	15
	DRDA80	0,952	0,164	13
	DRPS	0,979	0,185	20
	PS.M	0,278	0,199	20
	PSD.M	0,275	0,195	20
HAP particuliers	DA80	1,440	0,857	16
	DA.80.D	1,507	0,868	17
	DRDA80	0,924	0,253	16
	DRPS	0,997	0,125	20
	PS.M	1,538	0,992	20
	PSD.M	1,505	0,934	20

Tableau 12 : Valeurs moyennes obtenues pour les HAP lors de la campagne de prélèvement de Gennevilliers 2007

3.4.2.2 APPROCHE STATISTIQUE

Les résultats des tests de Student appariés (seuil de confiance de 95%) pour les HAP particuliers, le B[a]P, le B[a]A et le B[e]P sont reportés dans le **Tableau 13**.

	HAP particuliers		B[a]P		B[a]A		B[e]P	
	DA80 – DA80D	PS M – PSD M	DA80 – DA80D	PS M – PSD M	DA80 – DA80D	PS M – PSD M	DA80 – DA80D	PS M – PSD M
l t l (Student)	1,416	<u>1,086</u>	2,262	2,783	<u>0,824</u>	<u>2,651</u>	<u>1,282</u>	<u>0,575</u>
P value	0,089	0,291	0,022	5,92E-03	0,425	0,016	0,222	0,572
l m l (ng/m ³)	0,117	<u>0,033</u>	0,033	0,011	<u>0,003</u>	<u>0,007</u>	<u>0,022</u>	<u>0,004</u>

Tableau 13 : Tests de Student appariés pour la campagne de Gennevilliers 2007

Pour faciliter la lecture du **Tableau 13**, on rappelle que les tests à caractère bilatéral ont été soulignés et les P-values inférieures à 5 % ont été surlignées.

- HAP particuliers et B[e]P : les P-values mesurées sont toutes supérieures à 5% pour le Partisol et le DA-80. On conclut donc à une non significativité statistique des écarts observés entre les configurations pour ces derniers.
- B[a]A : La P-value indiquée pour l'appareil Partisol est inférieure à 2% et traduit donc un écart statistique entre les deux configurations. Néanmoins cet écart demeure non significatif : avec une moyenne des différences de l'ordre de 0,007 ng/m³ (soit 6 %) il faut conclure à une non significativité des différences de concentrations mesurées entre les 2 dispositifs. En ce qui concerne le DA-80, on observe une influence nulle de l'utilisation d'un denuder pour la mesure du B[a]A.
- B[a]P : Avec des P-values respectives de 2,2 % et 0,59 % pour le DA-80 et le Partisol, on peut affirmer que les concentrations sont statistiquement supérieures dans la configuration denuder. On conclut à une sous estimation des concentrations en B[a]P par les préleveurs classiques de l'ordre de 19 % pour le DA-80 (DRDA80 = 0.81 %) et de 17 % pour le Partisol (DRPS = 0.83 %).

En conclusion, la non utilisation du denuder MnO₂ pour les préleveurs haut et bas débit induit, pour cette campagne de prélèvement, une sous estimation en B[a]P de l'ordre de 20 %. Cette perte estimée demeure inférieure à celle mis en évidence par la campagne de Chamonix 2005 qui s'était déroulée dans des conditions de prélèvement et des conditions climatiques différentes.

3.4.3 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP OXYGENES

Les concentrations en HAP oxygénés particulaires ont été mesurées sur les filtres à particules des DA-80 avec et sans denuder. Les résultats journaliers correspondants sont reportés dans le **Tableau 14**.

Dates	DA80 (ng/m ³)	DA80D (ng/m ³)
06/08/07	0,062	0,219
07/08/07	Nd	Nd
08/08/07	Nd	Nd
09/08/07	Nd	Nd
13/08/07	0,144	0,068
14/08/07	Nd	0,076
16/08/07	0,206	Nd
20/08/07	Nd	0,388
21/08/07	0,074	0,099
22/08/07	0,202	Nd
23/08/07	0,245	0,204
27/08/07	0,328	0,140
29/08/07	0,549	0,144
30/08/07	0,279	0,101
03/09/07	0,620	0,217
04/09/07	0,663	0,238
05/09/07	0,486	0,456
06/09/07	0,406	0,197
10/09/07	0,747	0,447
11/09/07	Nd	Nd
12/09/07	0,777	0,532
13/09/07	1,039	0,653
Moyenne		0,427
Ecart-type		0,261

Tableau 14 : Concentrations en HAP oxygénés particulaires (Nd : non détecté)

Les concentrations en HAP oxygénés particulaires mesurées par le DA-80 sans denuder sont globalement supérieures à celle mesurées dans sa configuration avec denuder. D'un point de vue statistique, cela a été confirmé par un test de Student apparié à caractère unilatéral (P-value de 0,08 %). Avec une moyenne des différences de 0,193 ng/m³, on peut estimer cette supériorité à 45 %. Ainsi l'origine secondaire de ces composés a de nouveau été confirmée lors de cette campagne.

3.5 CAMPAGNE VENISSIEUX 2008

La dernière campagne de prélèvement INERIS a eu lieu en région Rhône-Alpes, dans la commune de Vénissieux, lors de l'été 2008. Elle a été conjointement entreprise par l'INERIS et COPARLY.

3.5.1 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE

La campagne de mesure s'est déroulée pendant deux mois, du 4 juillet au 3 septembre, sur le site de Vénissieux (Vénissieux Village), zone sous influence industrielle. L'échantillonnage a été effectué dans un parc, à proximité d'une école (cf. **Figure 23**).

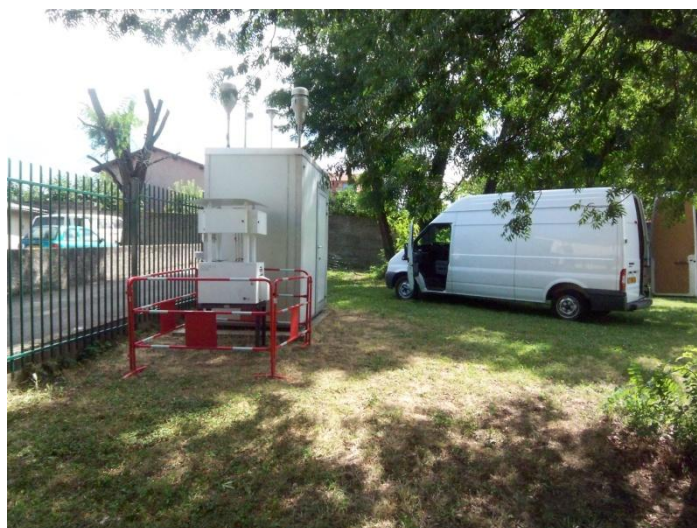


Figure 23 : Zone d'échantillonnage (site de Vénissieux)

COPARLY et le LCSQA ont utilisé en parallèle deux types d'échantillonneurs (haut et bas débit), avec un pas de prélèvement de 24 h :

- Un préleveur haut débit DA-80 sans denuder mis à disposition par COPARLY (prélèvement sur filtres et mousses PUF) ;
- Un préleveur haut débit DA-80 avec un denuder MnO_2 (prélèvement sur filtres uniquement) muni d'une tête de prélèvement PM_{10} spécifique ;
- Un préleveur bas débit Partisol à spéciation (prélèvement sur filtres uniquement) permettant un échantillonnage simultané sur 4 cartouches (deux avec denuder et deux sans).

Le prélèvement des HAP gazeux a uniquement été effectué sur le DA-80 non muni du denuder. Les résultats relatifs à la fraction gazeuse ne seront pas reportés ci-après car ils ne présentent pas d'intérêt pour l'étude de l'artefact de prélèvement dû à l'ozone (impossibilité de comparer les 2 configurations).

Les prélèvements de 24 h ont été effectués de façon journalière entre le 3 et le 11 juillet (prise en charge par le LCSQA) puis 1 fois tous les 3 jours jusqu'à la fin de la campagne (prise en charge par COPARLY). Pour le DA-80, le denuder MnO_2 a été changé tous les 15 jours.

3.5.2 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP (NON OXYGENES)

3.5.2.1 APPROCHE GLOBALE

De même que pour les précédentes campagnes, certains HAP particuliers ont été ciblés séparément afin de mieux apprécier l'influence du denuder à ozone : B[a]P, B[ghi]P et B[e]P ont ainsi été retenus.

Pour cet étude, la répétabilité du Partisol a à nouveau été évaluée. Les écart-types de répétabilité relative pour le Partisol selon le HAP considéré sont présentés dans le **Tableau 15**.

	w (%)			
	part	B[a]P	B[ghi]P	B[e]P
Avec denuder	10,6	3,9	4,1	4,8
Sans denuder	18,5	7,7	5,4	6,7

Tableau 15 : Ecart-types de répétabilité relative pour le Partisol

Les écart-types de répétabilité observés pour les deux configurations sont tous très faibles (maximum de 18,5 % obtenu pour la somme des HAP particuliers mesurée dans la configuration sans denuder). Malgré les écarts de réactivité théorique entre le B[a]P, le B[ghi]P et le B[e]P, peu de différences ont été observées pour ces HAP ciblés du point de vue de la répétabilité.

Il est à noter, qu'une fois encore, les écart-types de répétabilité mesurés dans la configuration denuder sont inférieurs à ceux mesurés dans la configuration classique. Ce constat traduit à nouveau une dépendance moindre des dispositifs denuders aux artefacts de prélèvement. Par ailleurs, on peut également souligner une diminution progressive des écart-types de répétabilité relative au fil des campagnes de prélèvements. Ceci traduit une amélioration de l'expertise métrologique du LCSQA au fur et à mesure des années, tant du point de vue du prélèvement que de l'analyse des HAP.

Les résultats du Partisol ont été moyennés et les termes « PS M » et « PSD M » renvoient respectivement aux concentrations moyennes mesurées pour les configurations avec et sans denuder. Les termes « DA80 COPARLY » et « DA80D INERIS » renvoient quant à eux respectivement au DA-80 classique de COPARLY et au DA-80 avec denuder de l'INERIS. Les distributions statistiques pour chaque HAP ciblé et chaque appareil sont représentées en **Figures 24, 25, 26, 27**.

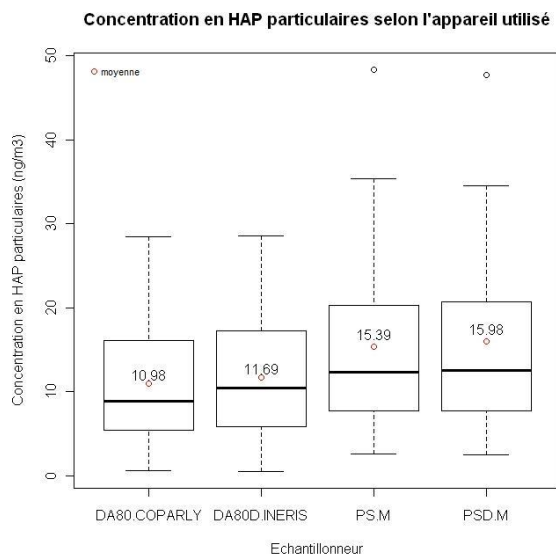


Figure 24 : Distributions statistiques des HAP particulières

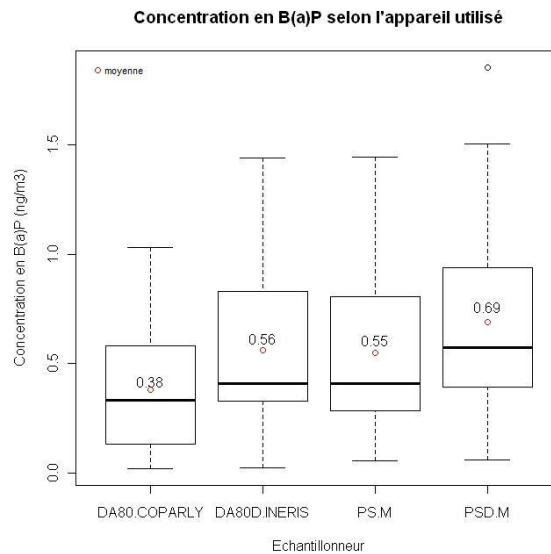


Figure 25 : Distributions statistiques du B[a]P

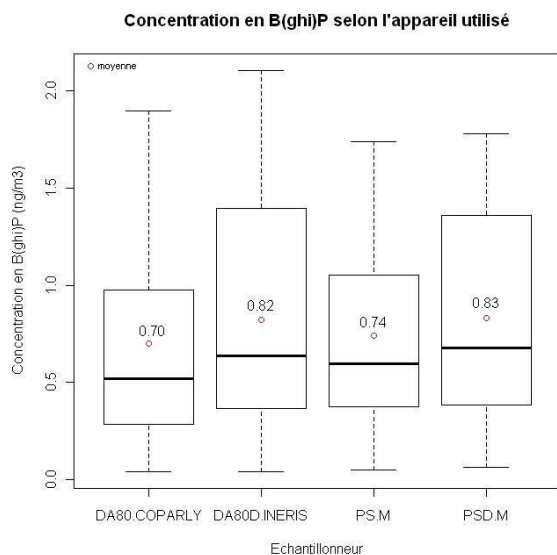


Figure 26 : Distributions statistiques du B[ghi]P

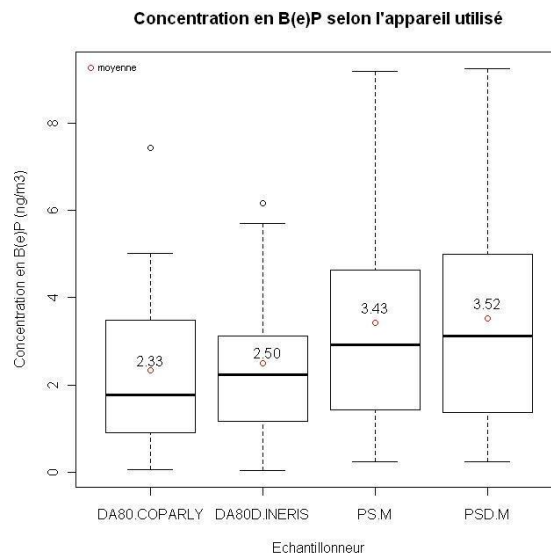


Figure 27 : Distributions statistiques du B[e]P

Les distributions statistiques calculées pour la somme des HAP particulières, le B[ghi]P et le B[e]P présentent peu de différences entre les deux configurations et ne permettent donc pas d'affirmer que les concentrations sont supérieures dans le cas de l'utilisation du denuder MnO₂.

En ce qui concerne le B[a]P les écarts sont plus marqués entre les distributions statistiques des deux configurations. On observe ainsi des concentrations légèrement plus élevées (moyennes et médianes supérieures) en B[a]P pour les préleveurs muni du denuder MnO₂.

L'évolution du Denuder Ratio observée pendant la campagne de prélèvement pour chaque HAP ciblé est représentée en **Figure 28** pour le Partisol (DRPS) et en **Figure 29** pour le DA-80 (DRDA80).

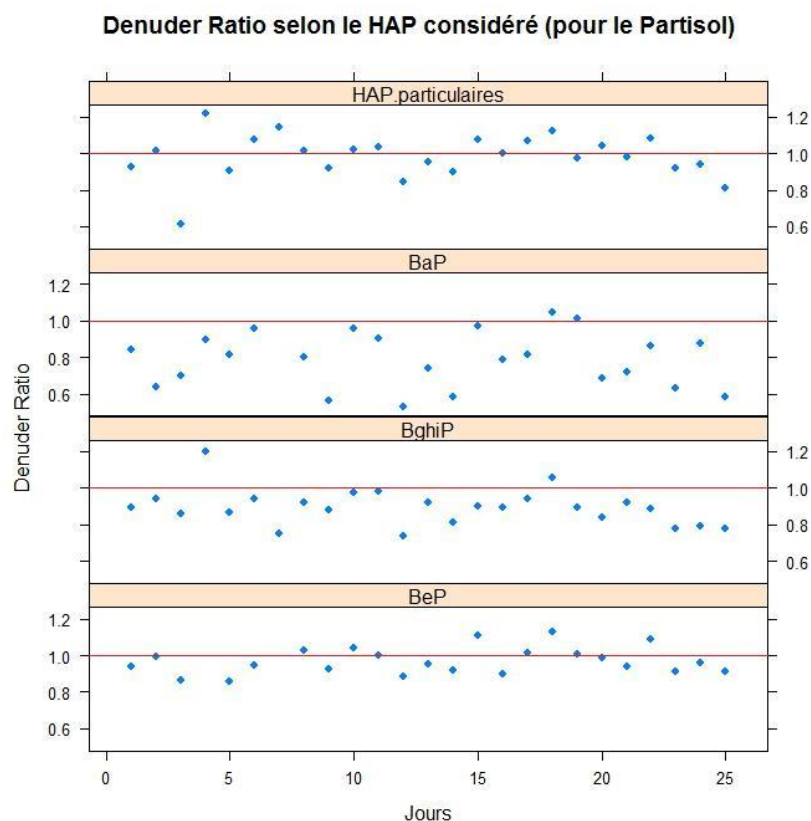


Figure 28 : Denuder Ratios calculés pour le Partisol entre le 4 juillet et le 3 septembre

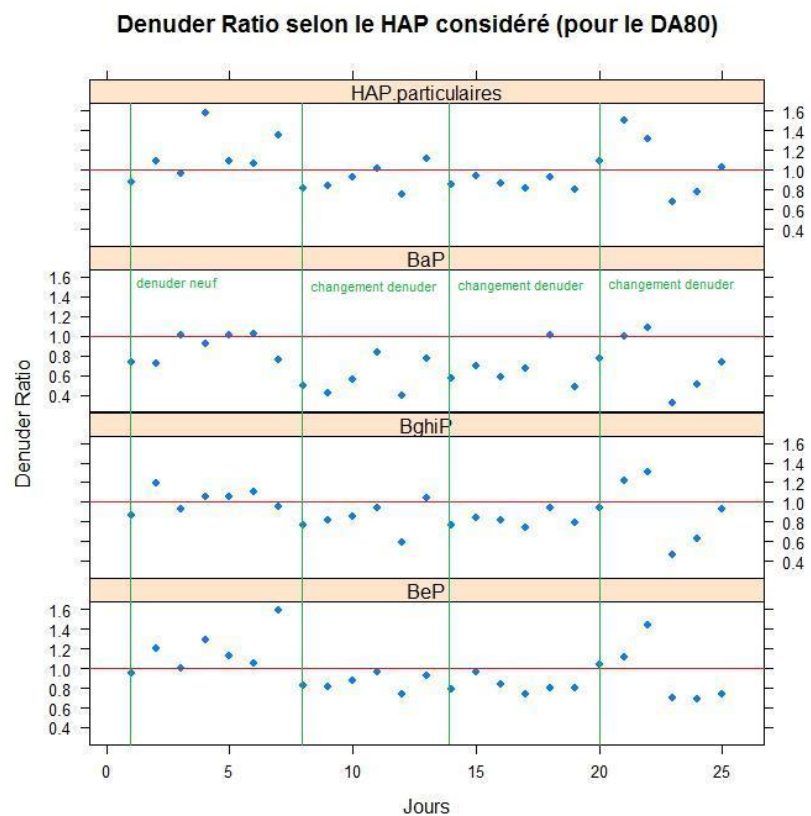


Figure 29 : Denuder Ratios calculés pour le DA-80 entre le 4 juillet et le 3 septembre

Les DRs calculés pour le Partisol et le DA-80 présentent des tendances similaires :

- En ce qui concerne la somme des HAP particuliers et le B[e]P, les DRs présentent des fluctuations modérées autour de 1 : le denuder ne semble pas avoir d'influence sur la détermination de leur concentration.
- Le B[ghi]P présente globalement des DRs inférieurs à 1, avec de légères fluctuations : l'utilisation du denuder induit une légère augmentation des concentrations mesurées en B[ghi]P.
- Les DRs pour le B[a]P présentent des variations plus marquées (en accord avec sa réactivité) et des valeurs significativement inférieures à 1. La sous-estimation des concentrations en B[a]P par les dispositifs sans denuder est donc à nouveau confirmée.

En ce qui concerne le DA-80, le reconditionnement bimensuel du denuder semble avoir eu une influence sur son efficacité : en effet une légère augmentation du Denuder Ratio pour le B[a]P peut être observée entre deux changements de denuder, excepté peut être pour la période de temps s'étendant au delà du 20^{ème} jour de prélèvement.

A titre indicatif, l'ensemble des résultats moyennés (concentrations moyennes et DRs moyens) est résumé dans le **Tableau 16**.

		Moyenne (ng/m ³)	Ecart-type (ng/m ³)	Nombre de résultats considérés
B[ghi]P	DA80.COPARLY	0,70	0,50	25
	DA.80.D.INERIS	0,82	0,61	25
	DRDA80	0,90	0,20	25
	DRPS	0,90	0,10	25
	PS.M	0,74	0,49	25
	PSD.M	0,83	0,55	25
B[a]P	DA80.COPARLY	0,38	0,28	25
	DA.80.D.INERIS	0,56	0,44	25
	DRDA80	0,72	0,22	25
	DRPS	0,79	0,15	24
	PS.M	0,55	0,40	24
	PSD.M	0,69	0,46	24
B[e]P	DA80.COPARLY	2,33	1,84	25
	DA.80.D.INERIS	2,50	1,89	25
	DRDA80	0,96	0,23	25
	DRPS	0,97	0,07	23
	PS.M	3,43	2,46	23
	PSD.M	3,52	2,44	23
HAP particulaires	DA80.COPARLY	10,98	7,74	25
	DA.80.D.INERIS	11,69	8,46	25
	DRDA80	1,00	0,23	25
	DRPS	0,98	0,12	25
	PS.M	15,39	11,11	25
	PSD.M	15,98	11,60	25

Tableau 16 : Valeurs moyennes obtenues pour les HAP lors de la campagne de prélèvement de Vénissieux 2008

3.5.2.2 APPROCHE STATISTIQUE

Les résultats des tests de Student appariés (seuil de confiance de 95%) pour les HAP particuliers, le B[a]P, le B[ghi]P et le B[e]P sont reportés dans le **Tableau 17**.

	HAP particuliers		B[a]P		B[ghi]P		B[e]P	
	DA80 – DA80D	PS M – PSD M	DA80 – DA80D	PS M – PSD M	DA80 – DA80D	PS M – PSD M	DA80 – DA80D	PS M – PSD M
ItI (Student)	<u>1,432</u>	<u>1,039</u>	3,896	4,663	2,160	5,186	<u>1,479</u>	<u>1,599</u>
P value	<u>0,165</u>	<u>0,309</u>	3,43E-04	5,40E-05	0,020	1,30E-05	<u>0,152</u>	<u>0,124</u>
ImI (ng/m ³)	<u>0,704</u>	<u>0,588</u>	0,186	0,141	0,122	0,096	<u>0,174</u>	<u>0,091</u>

Tableau 17 : Tests de Student appariés pour la campagne de Venissieux 2008

Les tests de Student confirment les premières conclusions précédemment établies par les DRs. Aucun écart statistiquement significatif n'est observé pour la somme des HAP particulaires et le B[e]P entre les préleveurs avec et sans denuder.

Les concentrations en B[ghi]P et B[a]P sont statistiquement supérieures pour le Partisol et le DA-80 dans leur configuration denuder. En ce qui concerne le B[ghi]P, avec un DR moyen de 0,90 pour les 2 préleveurs, on peut conclure à une sous estimation moyenne de sa concentration par les préleveurs traditionnels de l'ordre 10 %. Pour le B[a]P, cette sous estimation est significative, puisqu'elle est estimée à 28 % pour le DA-80 ($DR_{DA80} = 0,72$) et à 21 % pour le Partisol ($DR_{PS} = 0,79$).

3.5.3 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP OXYGENES

Les niveaux de concentrations mesurés pour les HAP oxygénés particuliers étaient particulièrement bas et globalement inférieurs aux limites de quantification (et ceci même pour le DA-80). Compte tenu des conditions estivales rencontrées durant la campagne, les HAP oxygénés se trouvaient majoritairement en phase gazeuse. Par conséquent, trop peu de valeurs sont exploitables pour l'étude des artefacts de mesure dus à l'ozone.

3.6 CAMPAGNE COMPLEMENTAIRE : GENNEVILLIERS 2004 (ETUDE AIRPARIF)

Une campagne de prélèvement a été entreprise par AIRPARIF en 2004 afin de comparer les concentrations mesurées par différents préleveurs dont un Partisol muni d'une tête PM_{10} , et un Partisol à spéciation équipé du denuder MnO_2 . AIRPARIF a mis à disposition du LCSQA les données obtenues lors de cette campagne afin de les intégrer à la réflexion nationale sur l'utilisation des denuders pour la mesure des HAP.

3.6.1 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE

La campagne de prélèvement a eu lieu pendant 6 mois, du 10 janvier au 26 juillet, à raison d'un prélèvement tous les 6 jours. Les appareils ont été installés en toiture sur le site de Gennevilliers, site apparenté à une zone urbaine de fond (cf. **Figure 30**).



Figure 30 : Prélèvementeurs utilisés par AIRPARIF sur le site de Gennevilliers

D'un point de vue analytique, les HAP ont été extraits au dichlorométhane à l'ASE puis analysés par HPLC.

Pour le soin de notre étude, seules ont été retenues les données relatives au Partisol à spéciation (muni de sa cartouche ChemComb avec denuder MnO_2 et de sa tête de prélèvement PM_{10}) et au Partisol équipée de sa tête de prélèvement PM_{10} . Les prélèvements ont été effectués avec un pas de temps de prélèvement de 24 h et à un débit de $1 \text{ m}^3/\text{h}$.

3.6.2 RESULTATS OBTENUS POUR LES HAP (NON OXYGENES)

L'ensemble des résultats présentés ci-après a été réélaboré à partir des données transmises par AIR-PARIF. **Il est important de préciser que pour cette campagne, les concentrations indiquées pour les HAP correspondent au cumul des concentrations mesurées pour la fraction particulaire et la fraction volatile.** La concentration en HAP totaux a été calculée à partir des 12 HAP mesurés : phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[e]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[ah]anthracène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd] pyrène.

3.6.2.1 APPROCHE GLOBALE

A l'instar des précédentes campagnes de mesure, les distributions statistiques (**Figures 31, 32, 33**) et l'évolution des Denuder Ratios (**Figure 34**) ont été calculées pour la somme des HAP, le B[a]P et le B[ghi]P (le B[e]P n'a pas été analysé). Les termes « PS » et « PSD » renvoient respectivement au Partisol classique avec sa tête de prélèvement PM_{10} et au Partisol à spéciation muni du denuder MnO_2 .

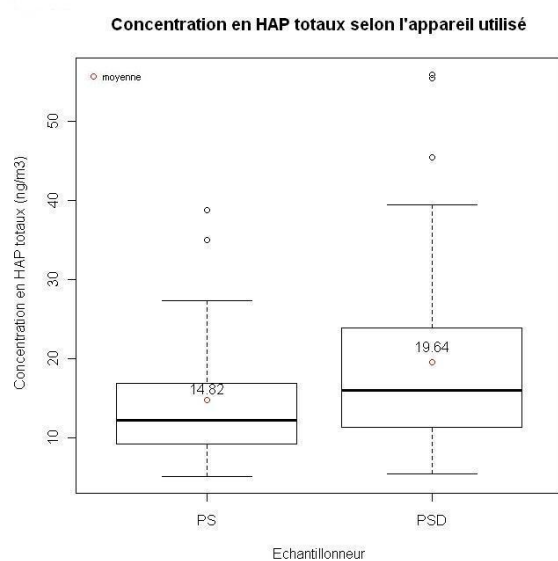


Figure 31 : Distributions statistiques pour les HAP totaux

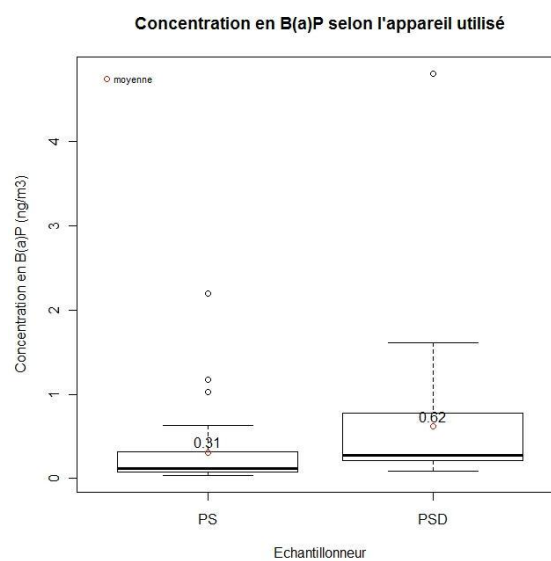


Figure 32 : Distributions statistiques du B[a]P

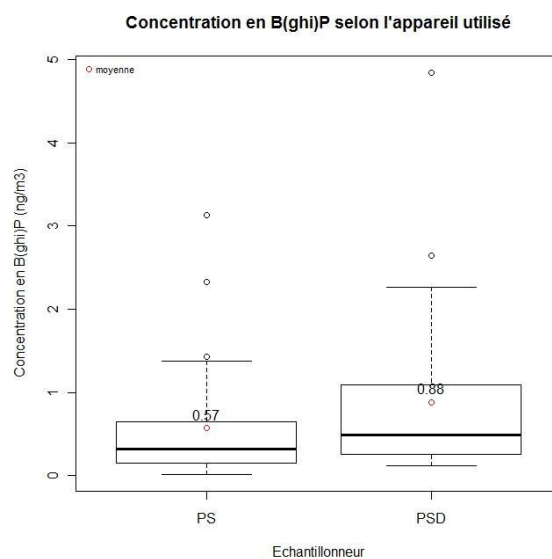


Figure 33 : Distributions statistiques du B[ghi]P

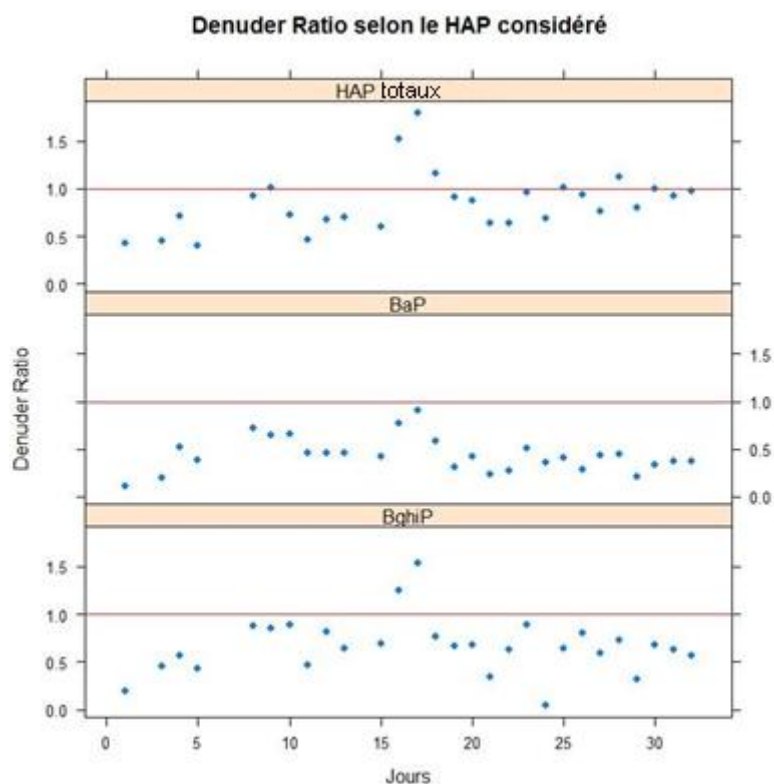


Figure 34 : Denuder Ratios calculés pour le Partisol entre le 10 janvier et le 26 juillet

Les DRs mesurés pour les HAP totaux, le B[a]P et le B[ghi]P sont dans l'ensemble nettement inférieurs à 1 et traduisent donc une sous estimations de leur concentration par le Partisol classique sans denuder. On peut également noter que la variabilité des DRs selon les HAP ciblés est en accord avec leur ordre de réactivité : $DR_{B[a]P} > DR_{B[ghi]P} > DR_{HAP\ totaux}$ (phénomène de compensation entre les HAP les plus réactifs et les moins réactifs)

A titre indicatif, l'ensemble des résultats moyennés (concentrations moyennes et DRs moyens) est résumé dans le **Tableau 18**.

		Moyenne (ng/m ³)	Ecart-type (ng/m ³)	Nombre de résultats considérés
HAP totaux	Partisol à spéciation	19,64	12,35	31
	Partisol PM ₁₀	14,82	8,38	29
	DRPS	0,85	0,31	28
B[a]P	Partisol à spéciation	0,62	0,87	31
	Partisol PM ₁₀	0,31	0,46	29
	DRPS	0,44	0,18	28
B[ghi]P	Partisol à spéciation	0,88	1,01	31
	Partisol PM ₁₀	0,57	0,71	29
	DRPS	0,67	0,30	28

Tableau 18 : Valeurs moyennes obtenues pour les HAP lors de la campagne de prélèvement de Gennevilliers 2004

3.6.2.2 APPROCHE STATISTIQUE

Le même traitement statistique des données que pour les précédentes campagnes de mesure a été ici appliqué. Les résultats des tests de Student appariés (seuil de confiance de 95%) pour les HAP totaux, le B[a]P, et le B[ghi]P sont reportés dans le **Tableau 19**.

	HAP totaux	B[a]P	B[ghi]P
	PS – PSD	PS – PSD	PS – PSD
I t l (Student)	3,126	3,468	3,381
P value	2,11E-03	8,86E-04	1,11E-03
I m l (ng/m ³)	3,760	0,326	0,293

Tableau 19 : Tests de Student appariés pour la campagne de Gennevilliers 2004

Avec des P-value de l'ordre de 0,1 %, on est en mesure d'affirmer que les concentrations mesurées par le Partisol à spéciation muni du denuder MnO₂ sont statistiquement et significativement supérieures à celles indiquées par un Partisol fonctionnant dans sa configuration classique. Les écarts de concentrations entre les deux dispositifs sont non seulement très marqués pour le B[a]P mais également (contrairement aux précédentes études) pour le B[ghi]P et la somme des HAP.

Les pertes en B[a]P, en B[ghi]P et en HAP totaux estimées à partir des DRs sont respectivement de l'ordre de 56%, 33% et 15%.

3.7 CONCLUSION INTERMEDIAIRE

Les campagnes de mesure ont révélé une certaine disparité des résultats.

Les pertes en B[a]P évaluées ont varié de 17 % (campagne de Gennevilliers 2007) à 56 % (campagnes de Gennevilliers 2004 et Chamonix 2005) et ceci donc notamment pour un même site de prélèvement.

Hormis pour la campagne de Gennevilliers 2004, les pertes en B[ghi]P, en B[e]P et en HAP particuliers totaux sont globalement peu significatives (inférieures dans l'ensemble à 10%) et ne correspondent pas ou peu à l'ordre de réactivité théorique prévu par Hoyau.

En ce qui concerne le reconditionnement des denuder pour le DA-80, les deux seules études disponibles présentent des résultats contradictoires : la campagne de Venissieux 2008 indique une influence du reconditionnement du denuder sur son efficacité alors que la campagne de Gennevilliers 2007 a révélée une influence nulle.

En revanche, le même artefact négatif de mesure pour les HAP gazeux a été mis en avant par les campagnes de Chamonix 2005 Gennevilliers 2005.

Une étude de l'influence des conditions de prélèvement a de ce fait été réalisée afin d'essayer de comprendre la variabilité des résultats précédemment observée.

4. INFLUENCE DES CONDITIONS DE PRELEVEMENT

Pour ce chapitre, seul le B[a]P sera considéré pour l'évaluation de l'influence des conditions de prélèvement. Parmi les conditions de prélèvement, on distinguera les conditions de prélèvement propres aux préleveurs (comparaison des appareils haut et bas débit) de celles induites par les conditions atmosphériques et climatiques.

4.1 COMPARAISON DES PRELEVEURS HAUT ET BAS DEBITS

4.1.1 APPROCHE STATISTIQUE

Dans un premier temps, on cherche à savoir si les concentrations en B[a]P mesurées par les deux types de préleveurs dans des configurations identiques (avec et sans denuder) sont différentes. Pour cela des tests de Student appariés à caractère bilatéral ont été effectués, avec un seuil de confiance de 95 %. Les résultats de ces tests sont résumés dans le **Tableau 20**.

	Chamonix 2005				Gennevilliers 2007		Venissieux 2008	
	DA80 – PS M	DA80D – PSD M	DA80 - LCE	PS M - LCE	DA80 – PS M	DA80D – PSD M	DA80 – PS M	DA80D – PSD M
I t I (Student)	Valeurs Partisol erronées	Configuration denuder non testée	<u>0,537</u>	Valeurs Partisol erronées	<u>1,798</u>	<u>0,197</u>	<u>4,090</u>	<u>3,630</u>
P value			<u>0,601</u>		<u>0,097</u>	<u>0,847</u>	<u>4,49E-04</u>	<u>1,40E-03</u>
I m I (ng/m ³)			<u>0,020</u>		<u>0,026</u>	<u>1,19E-03</u>	<u>0,157</u>	<u>0,104</u>

Tableau 20 : Tests de Student appariés pour la comparaison des types de préleveurs

En ce qui concerne les campagnes de Chamonix 2005 et Gennevilliers 2007, l'ensemble des P-value calculés sont supérieures à 9 % et indiquent donc une non différence statistique entre les concentrations mesurées par les différents préleveurs. L'influence du débit de prélèvement n'a donc ici pas été mise en avant et ceci aussi bien pour les configurations avec que sans denuder.

Néanmoins, pour la campagne de Venissieux 2008, des résultats contraires ont été observés : les configurations avec et sans denuder indiquent toutes deux d'importants écarts entre les appareils haut et bas débit (P-values inférieures à 0,2%) et ceci souligne donc une influence significative du débit de prélèvement sur la concentration mesurée en B[a]P. On aurait pu penser que l'utilisation d'un denuder aurait permis de réduire les écarts observés entre les deux types de préleveurs et ainsi conduire à des résultats non statistiquement différents. On peut néanmoins noter une diminution des écarts pour la configuration avec denuder (*I_m*) et P-values inférieures dans le cas denuder). Etant donné que l'efficacité du denuder MnO₂ du DA-80 a diminuée entre deux changements (cf. 3.5.2.1), il apparaît intéressant d'étudier l'évolution des écarts de concentration mesurés entre le DA-80 et le Partisol

dans leur configuration denuder. Pour cela le rapport des concentrations en B[a]P mesuré par les deux préleveurs a été représenté sur la **Figure 35**.

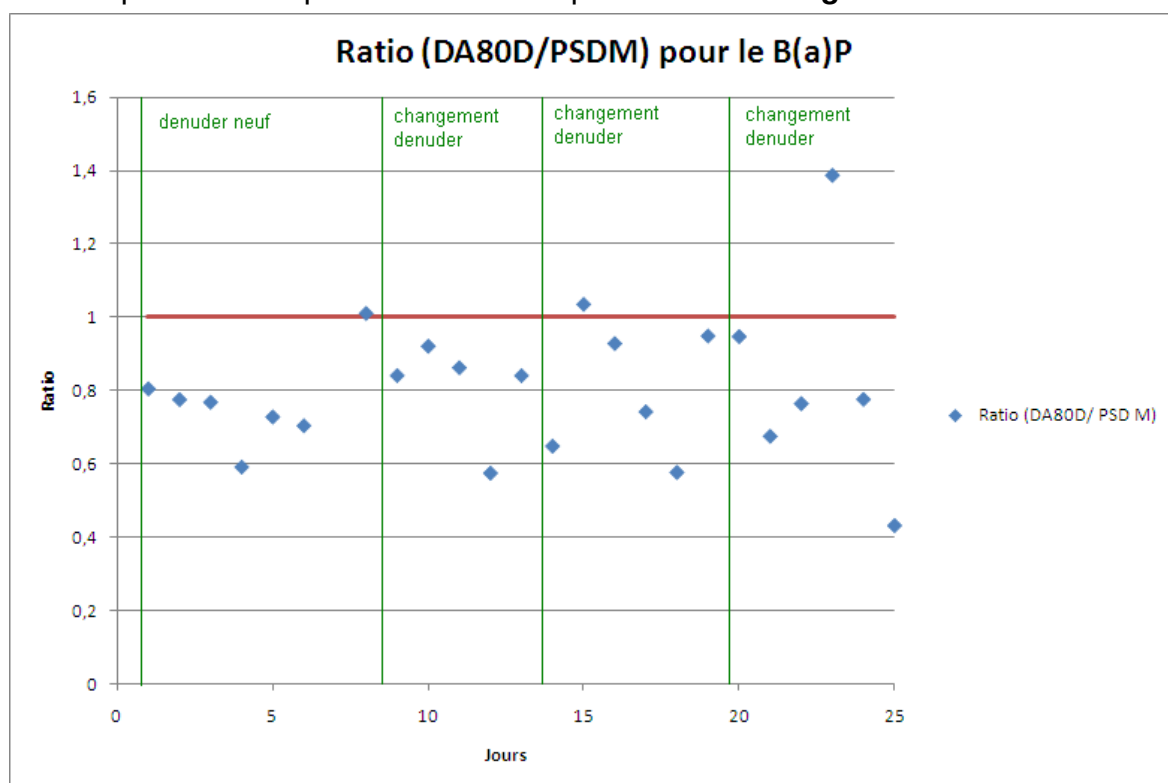


Figure 35 : Ratio (DA80D/PSDM) pour la campagne de Vénissieux 2008

Dans l'ensemble, le ratio DA80D/PSDM tend à s'éloigner de 1 au fil des jours séparant deux changements de denuder et semble donc sensible à la diminution de l'efficacité du DA-80. Ainsi, l'écart important observé entre les concentrations mesurées par le DA-80 et le Partisol dans leur configuration denuder peut en partie être justifié par l'efficacité variable du denuder utilisé pour l'appareil haut débit. Ce problème avait été mis en évidence par le WG 21 du CEN et c'est une des raisons pour lesquelles l'utilisation des denuders n'a pas été conservée dans la norme NF EN 15544.

En conclusion, il est à noter que les écarts observés entre les types de préleveurs ont donc varié selon les campagnes de prélèvement. Il serait raisonnable d'attribuer ces variations aux conditions environnementales différentes selon les sites et selon les saisons et à une sensibilité à ces dernières plus marquée pour l'un des préleveurs. L'utilisation d'un denuder n'a en revanche nullement modifié les écarts entre les deux types de préleveurs.

4.1.2 COMPARAISON DES DENUDER RATIOS ENTRE LES TYPES DE PRELEVEURS

Etant donné que le DA-80 fonctionne à un débit de 30 m³/h, le filtre à particule de ce dernier est « traversé » par un volume de gaz (et donc d'ozone) 30 fois plus important que pour celui du Partisol, tout deux fonctionnant dans leur configuration classique. Il est donc logique de penser que le phénomène de dégradation du B[a]P

sur filtre sera accentué pour le DA-80 et donc que le Denuder Ratio propre à celui-ci soit plus petit que celui du Partisol. Le **Tableau 21** compare les différents DRs obtenus pour le B[a]P pour le DA-80 et le Partisol lors des campagnes de prélèvement de Gennevilliers 2007 et Vénissieux 2008.

DRs	Gennevilliers 2007	Vénissieux 2008
DRDA80	0,81	0,72
DRPS	0,83	0,79

Tableau 21 : DRs obtenus pour le B[a]P selon l'échantillonneur utilisé

Contrairement à ce qui était attendu, les DRs calculés pour le DA-80 ne sont que très légèrement inférieurs à ceux du Partisol. Plusieurs hypothèses peuvent néanmoins être avancées pour justifier ce constat :

- La réaction d'oxydation des HAP a lieu uniquement pour les HAP « accessibles » à la surface des particules et non pour ceux piégés au sein de ces dernières (« protection physique » des particules empêchant l'oxydation) : la dégradation du B[a]P ne peut alors avoir lieu ultérieurement, par un flux d'ozone répété.
- Le phénomène de dégradation du B[a]P est relativement plus important mais l'efficacité moindre du denuder du DA-80 compense cette différence.

Trop peu de données sont actuellement disponibles pour conclure quant à la différence ou à la non différence des pertes en B[a]P entre un appareil haut et bas débit.

4.2 INFLUENCE DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

On a souhaité étudier l'influence de différents paramètres environnementaux sur l'artefact de prélèvement dû à l'ozone. Pour cela, l'évolution du Denuder Ratio a été comparée à plusieurs paramètres tels que la concentration dans l'air ambiant en O₃, en NO_x, en B[a]P, la température et l'humidité relative. Selon les différentes campagnes, les données disponibles peuvent varier.

4.2.1 CAMPAGNE DE CHAMONIX 2005

Pour cette campagne, l'ozone a été mesuré en parallèle par un analyseur, les données NO_x ont été fournies par AIR-APS qui possède une station fixe dans le centre de Chamonix située à environ 2 km du site, et les conditions météorologiques ont été mesurées par le DA-80.

Etant donné que la campagne de prélèvement comprend un nombre restreint de mesures disponibles (8 DRPS et 13 DRLCE), les conclusions tirées des outils statistiques utilisés sont à prendre avec précaution.

4.2.1.1 INFLUENCE DES AGENTS OXYDANTS

Les évolutions du DRPS et du DRLCE (pour le B[a]P) sont représentées conjointement avec les variations d'ozone et de NO_x sur le graphique ci-dessous (cf. **Figure 36**).

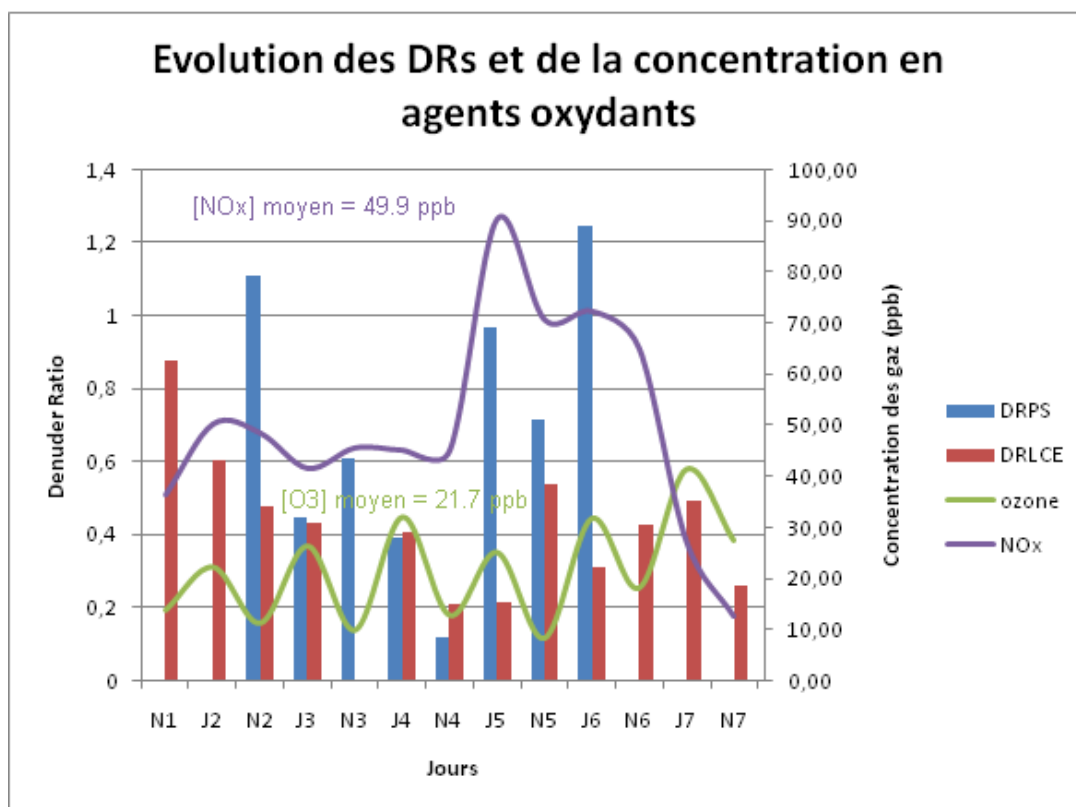


Figure 36 : Evolutions des Denuder Ratios relatifs au B[a]P et de la concentration en agents oxydants

Le graphique met en évidence une variabilité jour nuit pour les concentrations en ozone. On peut noter une forte augmentation des NO_x à partir de la journée 5 qui peut être attribuée à une augmentation du trafic automobile durant le weekend. Cette augmentation se caractérise en parallèle par une forte augmentation du Denuder Ratio (et donc une diminution des pertes mesurées en B[a]P) pour le Partisol. Néanmoins le manque de valeurs au delà de la journée 6 pour le Partisol ne nous permet pas de conclure quant à l'influence éventuelle de la concentration en NO_x sur l'efficacité du denuder MnO₂.

Il est à noter qu'aucune relation ne semble être observée entre les Denuder Ratios et la concentration en ozone.

4.2.1.2 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

L'analyse par composantes principales (ACP) permet d'établir un lien graphique entre plusieurs variables quantitatives. L'ACP est donc un outil judicieux

pour l'étude de l'influence simultanée des paramètres environnementaux sur l'évolution du Denuder Ratio.

➤ Partisol (denuder MnO_2)

L'ACP effectuée pour le Denuder Ratio du Partisol est présentée en **Figures 37 et 38**. La concentration réelle en B[a]P dans l'air ambiant considérée est celle correspondante à la mesure avec denuder.

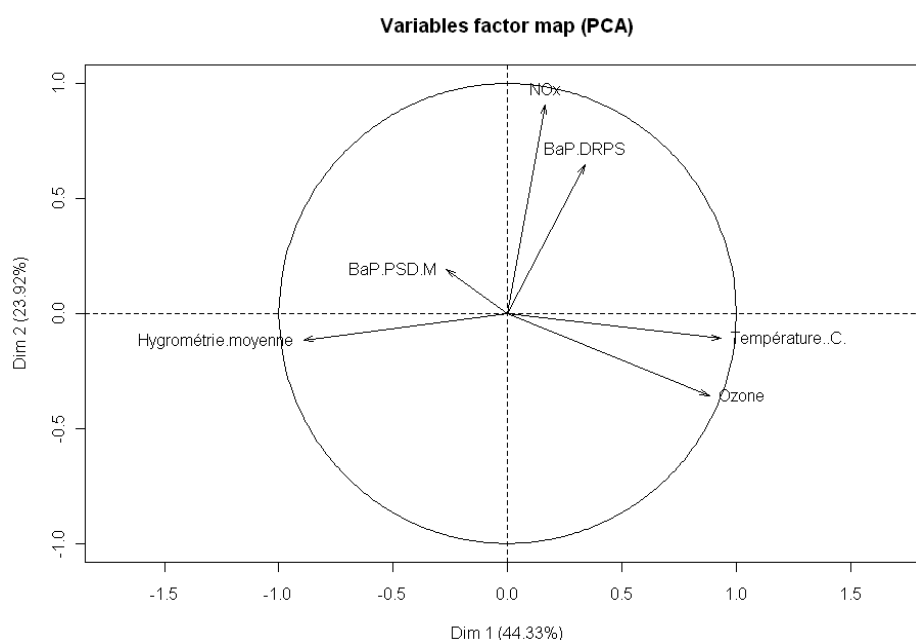


Figure 37 : Plan factoriel 1 pour le DRPS

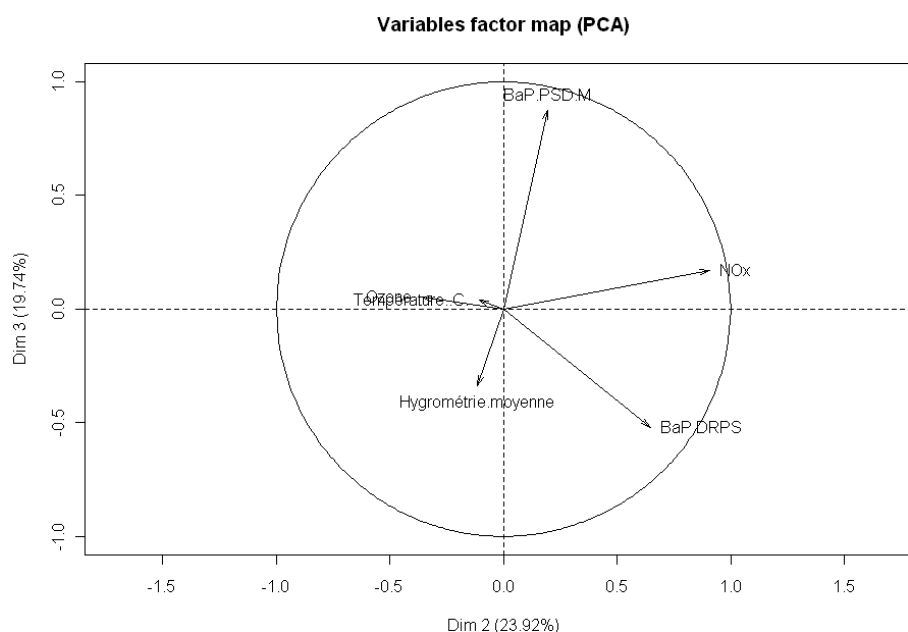


Figure 38 : Plan factoriel 2 pour le DRPS

Les 2 plans factoriels contiennent ensemble $(44 + 24 + 20) = 88 \%$ de l'information totale. Les axes 1, 2 et 3 indiquent des informations contradictoires pour l'évolution du DRPS selon l'humidité relative, la concentration en ozone et la

température et ne permettent donc pas de conclure quant à l'influence de ces paramètres. En revanche, les DRPS élevés (pertes en B[a]P mesurées faibles) sont obtenus pour des concentrations en B[a]P faibles selon les axes 1 et 3, et pour des concentrations en NO_x élevées selon les axes 1 et 2.

➤ Préleveur LCE (denuder XAD-4)

L'ACP effectuée pour le Denuder Ratio du préleveur LCE est présentée en **Figures 39 et 40**. La concentration réelle en B[a]P dans l'air ambiant considérée est celle correspondante à la mesure avec denuder.

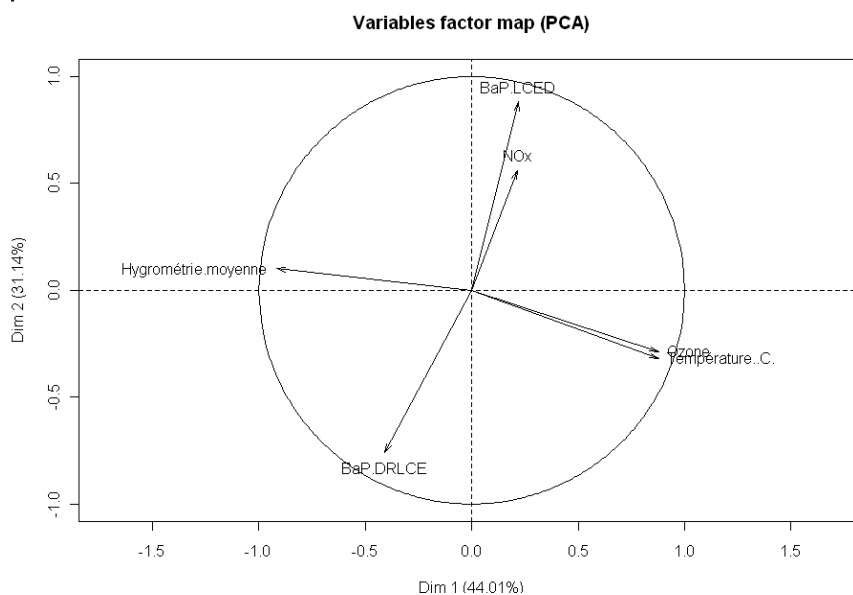


Figure 39 : Plan factoriel 1 pour le DRLCE

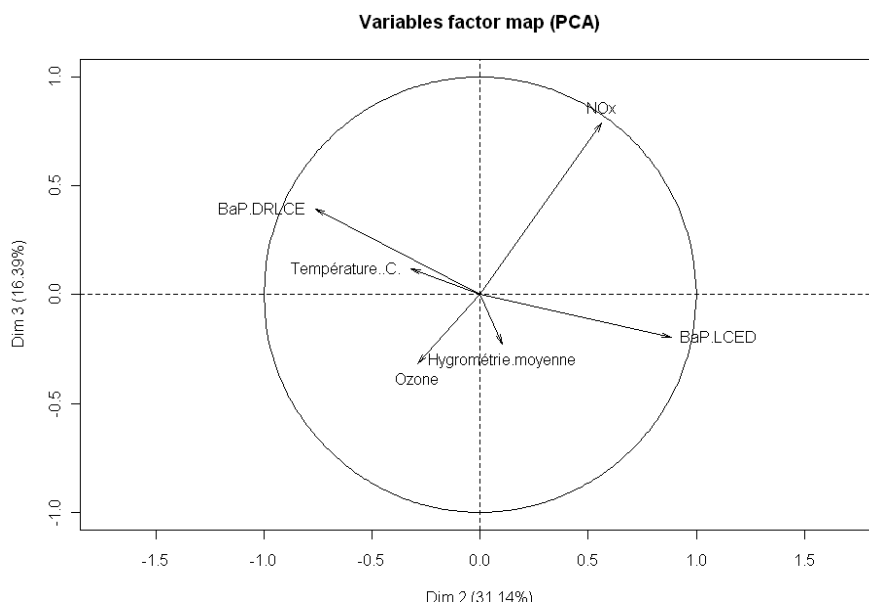


Figure 40 : Plan Factoriel 2 pour le DRLCE

Les 2 plans factoriels contiennent ensemble $(44 + 31 + 16) = 91 \%$ de l'information totale. Les axes 1, 2 et 3 réunis n'indiquent pas d'informations concordantes en ce qui concerne l'évolution du DRLCE selon l'humidité relative, la

température, la concentration en ozone et NO_x et ne permettent donc pas de conclure quant à l'influence de ces paramètres. En revanche, les DRPS élevés (pertes en B[a]P mesurées faibles) sont également obtenus pour des concentrations en B[a]P faibles selon les axes 1, 2 et 3.

4.2.1.3 MODELE LINEAIRE

Deux études [7,17] ont trouvé une corrélation négative significative entre les Denuder Ratios et la concentration en ozone. Ainsi afin d'étudier l'hypothèse de l'existence d'une relation linéaire entre le DR et certains paramètres environnementaux, le meilleur modèle linéaire possible a été construit à partir des informations disponibles.

➤ Partisol

Le meilleur modèle obtenu pour le DRPS du B[a]P est le suivant :

$$\text{DRPS} \approx 1,19 - 1,42 [\text{BaP}] + 0,006[\text{NO}_x] \quad (\text{R}^2 \text{ ajusté} : 0,72)$$

Le **Tableau 22** résume les informations relatives au modèle linéaire construit :

	Coefficient	Erreur Type	t (Student)	P-value (> t)
Intersection	1,188	0,456	2,604	0,048
BaP.PSD.M	-1,422	0,434	-3,277	0,022
NOx	0,006	0,005	1,302	0,2496

Tableau 22 : Pertinence des variables dans le modèle

La P-value (intervalle de confiance de 95 %) évalue ici la pertinence d'une variable dans le modèle ou autrement dit si le coefficient devant la variable est significativement non nul. Si la P-value est inférieure à 5 % on conclut que le coefficient est significativement non nul.

Etant donné que la P-value relative au coefficient des NO_x est élevée, il a été choisi d'écarter cette variable du modèle linéaire proposé.

On obtient ainsi une régression linéaire classique entre le DRPS et la concentration en B[a]P (cf. **Figure 41**).

Avec un coefficient R^2 de 0,73, on peut affirmer qu'une corrélation négative significative a été observée lors de cette campagne, pour le Partisol, entre le Denuder Ratio et la concentration en B[a]P dans l'air ambiant.

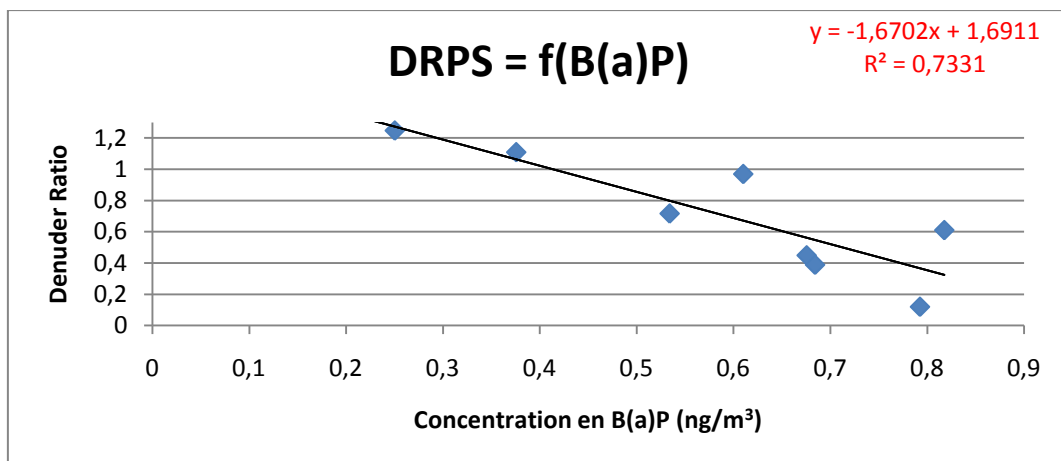


Figure 41 : Régression linéaire calculée entre le DRPS et la concentration en B[a]P

➤ Préleveur LCE (denuder XAD 4)

Une corrélation négative relativement significative ($R^2 = 0,53$) a également été observée entre le Denuder Ratio du préleveur LCE et la concentration en B[a]P dans l'air ambiant (cf. **Figure 42**). Initialement le meilleur modèle linéaire calculé faisait également intervenir la concentration en ozone, mais étant donné que le coefficient devant cette variable était peu pertinent (P-value = 0,26), ce modèle n'a pas été retenu.

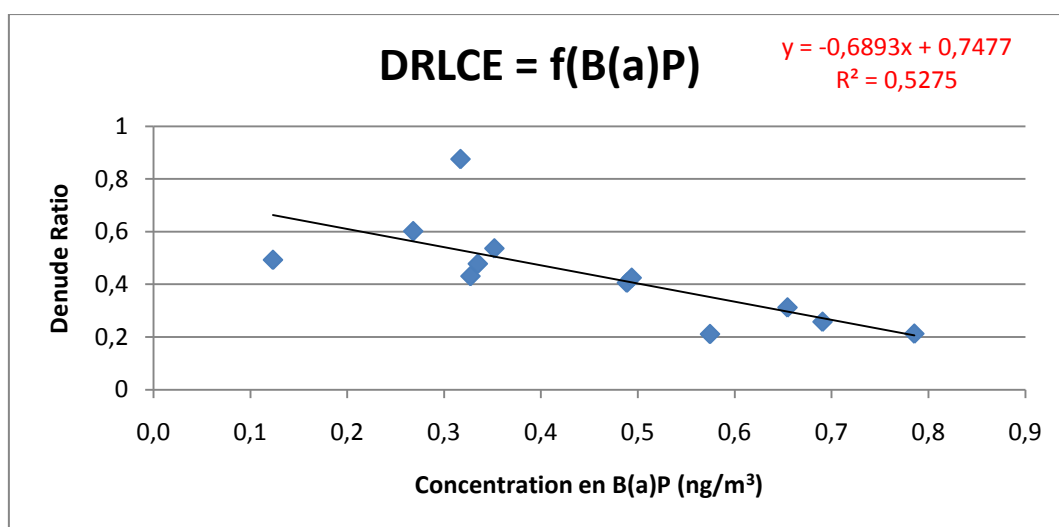


Figure 42 : Régression linéaire calculée entre le DRLCE et la concentration en B[a]P

Le faible nombre de données disponibles pour les Denuder Ratios (12 valeurs pour le préleveur LCE et seulement 8 valeurs pour le Partisol) nous oblige à considérer les précédentes informations avec prudence. Cette corrélation sera à reconsidérer à la lumière des résultats des autres campagnes.

4.2.2 CAMPAGNE GENNEVILLIERS 2007

Pour la campagne de Gennevilliers 2007, en parallèle des prélèvements HAP, les concentrations en ozone, en NO_x et en PM_{10} ont été mesurées par la station fixe d'AIRPARIF. Les données relatives à la température et à l'humidité ne sont pas disponibles.

4.2.2.1 INFLUENCE DES AGENTS OXYDANTS

L'évolution des concentrations en ozone et NO_x ainsi que les DRs calculés pour le B[a]P sont représentés dans le graphique ci-dessous (cf. **Figure 43**).

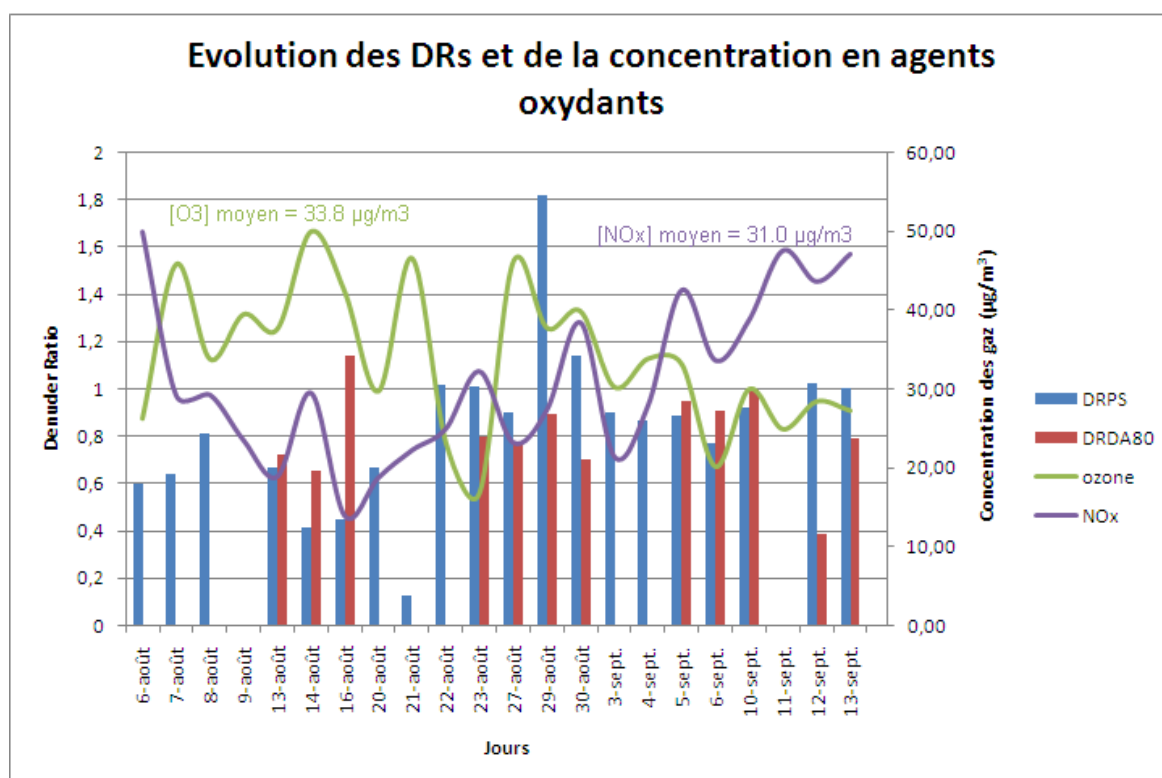


Figure 43 : Evolutions des Denuder Ratios relatifs au B[a]P et de la concentration en agents oxydants

Le graphique met en évidence une évolution opposée des concentrations en ozone et en NO_x . Ce constat n'a rien de surprenant si l'on considère le cycle de formation/destruction de l'ozone avec les NO_x . Globalement, les DRs mesurés pour le Partisol et le DA-80 varient peu selon les jours de prélèvement et ne semblent pas suivre les fluctuations observées pour l'ozone ou les NO_x .

4.2.2.2 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

➤ Partisol (denuder MnO_2)

L'ACP effectuée pour le Denuder Ratio du Partisol est présentée en **Figures 44 et 45**. La concentration réelle en B[a]P dans l'air ambiant considérée est celle correspondante à la mesure avec denuder.

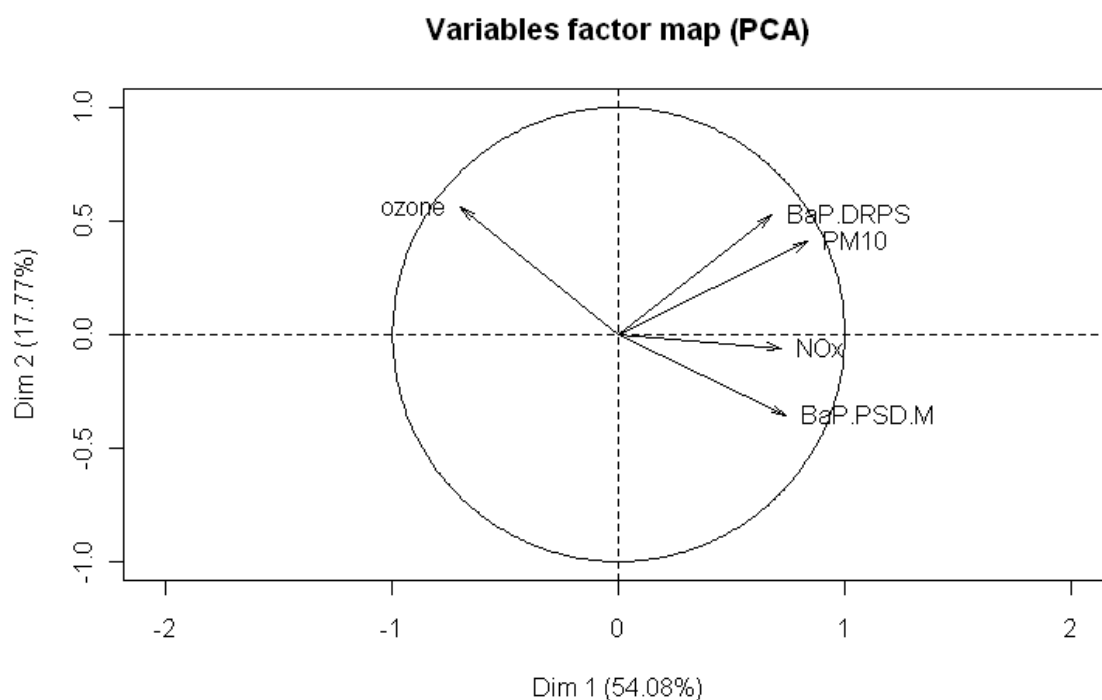


Figure 44 : Plan factoriel 1 pour le DRPS

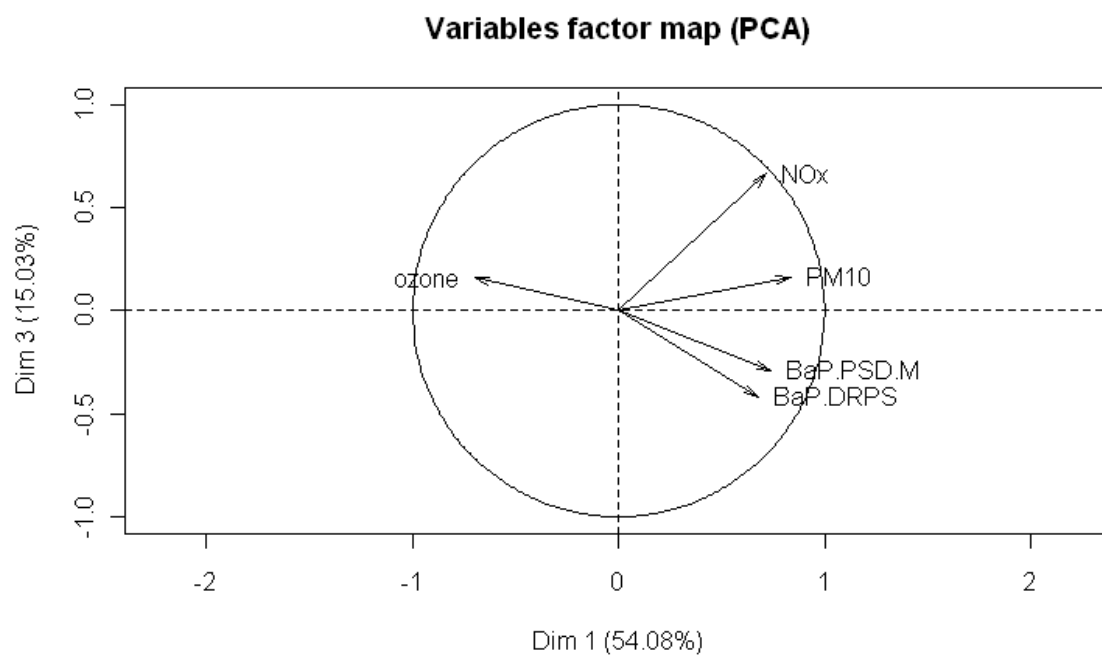


Figure 45 : Plan factoriel 2 pour le DRPS

Les 2 plans factoriels contiennent ensemble $(54 + 18 + 15) = 87 \%$ de l'information totale. Les axes 1, 2 et 3 réunis n'indiquent pas d'informations concordantes en ce qui concerne l'évolution du DRPS selon les concentrations en B[a]P et en NO_x et ne permettent donc pas de conclure quant à l'influence de ces paramètres. En revanche, le DRPS évolue de façon opposée à l'ozone selon les axes 1 et 3 et de façon identique à la concentration en PM_{10} selon les axes 1 et 2. Ceci signifie que les DRPS élevés (pertes mesurées en B[a]P faibles) sont globalement obtenus pour des concentrations en ozone faibles et des teneurs en PM_{10} élevées.

➤ DA-80 (denuder MnO_2)

L'ACP effectuée pour le Denuder Ratio du DA-80 est présentée en **Figures 46 et 47**. La concentration réelle en B[a]P dans l'air ambiant considérée est celle correspondante à la mesure avec denuder.

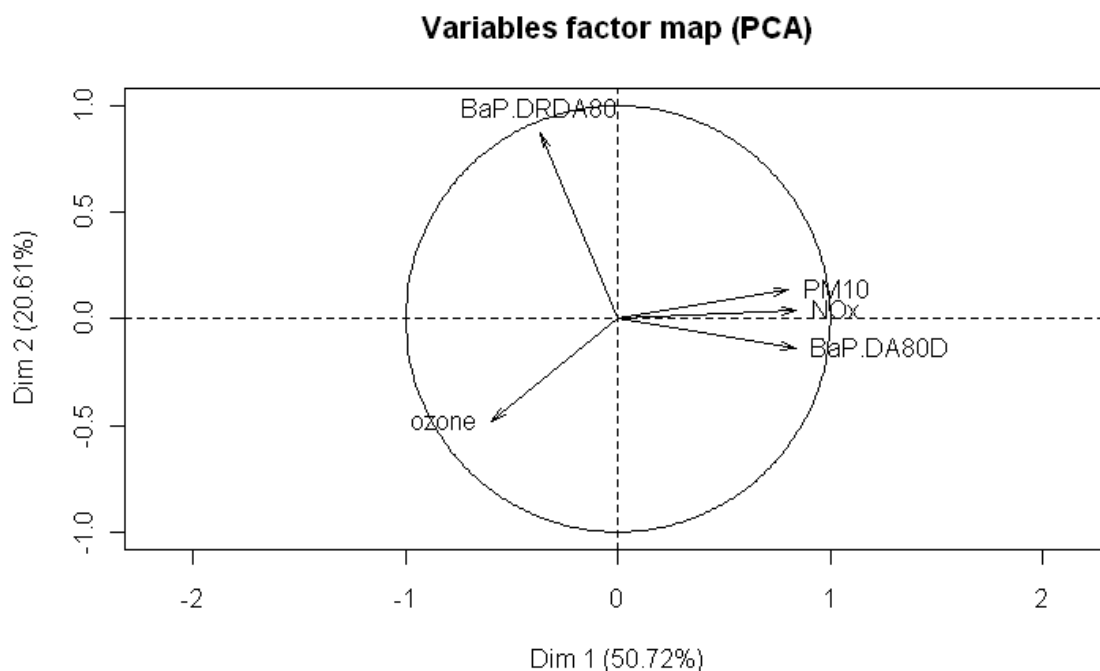


Figure 46 : Plan factoriel 1 pour le DRDA80

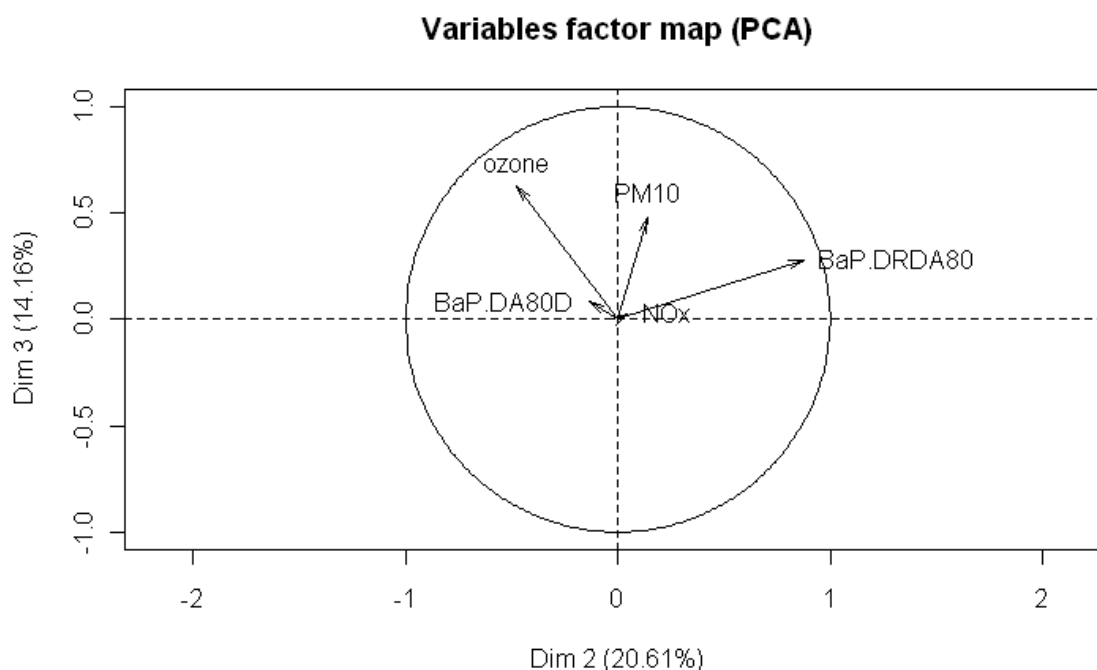


Figure 47 : Plan factoriel 2 pour le DRDA80

Les 2 plans factoriels contiennent ensemble $(51 + 21 + 14) = 86 \%$ de l'information totale. Les axes 1, 2 et 3 réunis n'indiquent pas d'informations concordantes en ce qui concerne l'évolution du DRDA80 selon les concentrations en PM_{10} , en NO_x ou en ozone et ne permettent donc pas de conclure quant à l'influence de ces paramètres. On note néanmoins une évolution opposée du DRDA80 à celle de la concentration en B[a]P selon les axes 1, 2 : globalement, plus les concentrations en B[a]P sont faibles et plus les valeurs obtenues pour le DRDA80 sont élevées.

4.2.3 MODELE LINEAIRE

Aucun modèle (ou régression) linéaire pertinent n'a été calculé pour le DRPS et le DRDA80. Aucune corrélation linéaire négative avec l'ozone ou la concentration en B[a]P n'a été trouvée.

4.3 CAMPAGNE VENISSIEUX 2008

Très peu de données relatives aux conditions environnementales sont disponibles pour cette campagne de mesure. Même pour l'ozone, il a été nécessaire de prendre un site de référence autre que celui de Vénissieux. Ainsi, les concentrations en ozone indiquées ici correspondent à celles du site de Saint-Priest, ville voisine située à environ 4 km de Vénissieux où COPARLY possède une station fixe mesurant l'ozone. Le site de Saint-Priest a été choisi pour sa proximité et ses conditions environnementales similaires. Il s'agit d'un site périurbain de fond situé en bordure d'axes routiers.

Les évolutions de la concentration en ozone et des DRs calculés pour le B[a]P sont représentées en **Figure 48**.

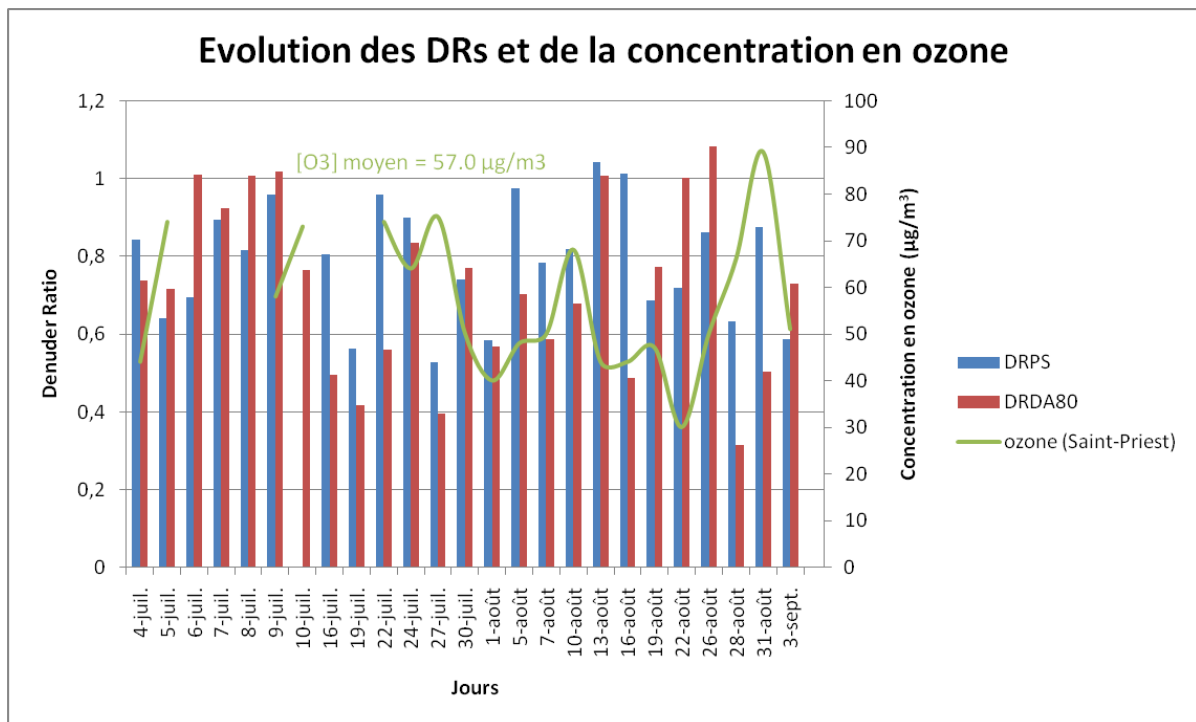


Figure 48 : Evolutions des Denuder Ratios relatifs au B[a]P et de la concentration en ozone

Les DRs présentent d'importantes variations selon les jours de prélèvement. Il est difficile à partir de ce graphique de déterminer une tendance ou un sens d'évolution du Denuder Ratio selon la concentration en ozone.

Etant donné que seules les influences des concentrations en ozone et en B[a]P peuvent être étudiées, l'ACP n'a ici pas d'utilité. Il est préférable de directement comparer deux à deux les DRs et les paramètres de prélèvement.

Les graphiques de corrélation pour le DRPS et le DRDA80 sont respectivement reportés en **Figures 49 et 50** (les graphiques encadrés sont ceux pour lesquels l'évolution du Denuder Ratio a été représentée en ordonnée et celle du paramètre étudié en abscisse).

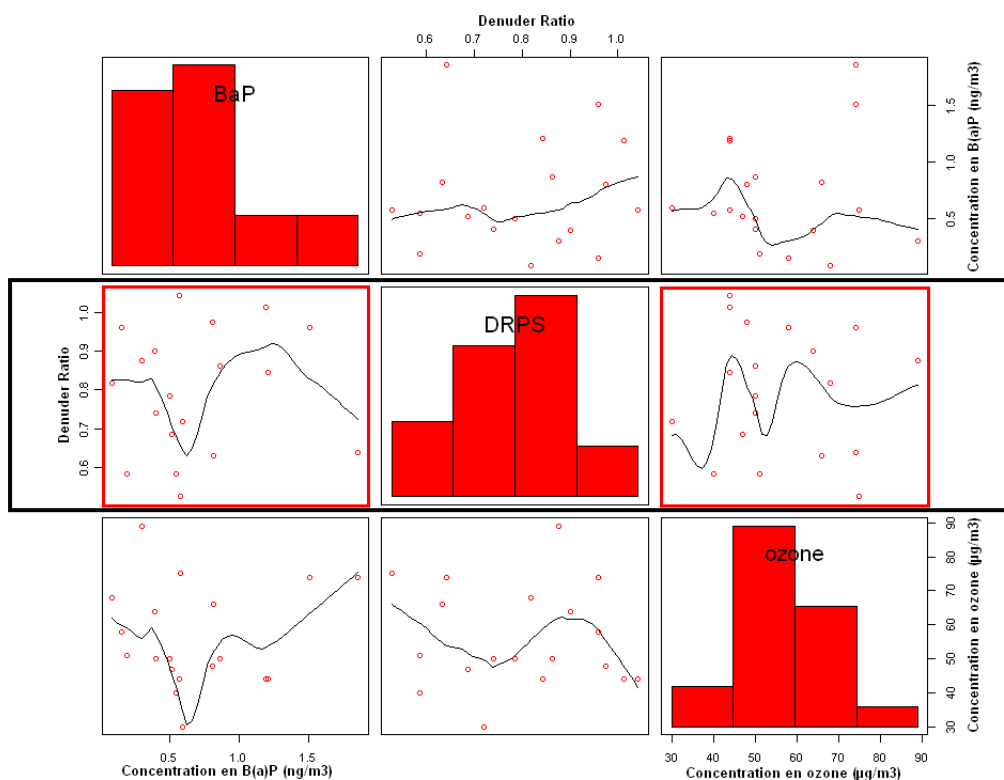


Figure 49 : Matrice de nuages de points pour le DRPS

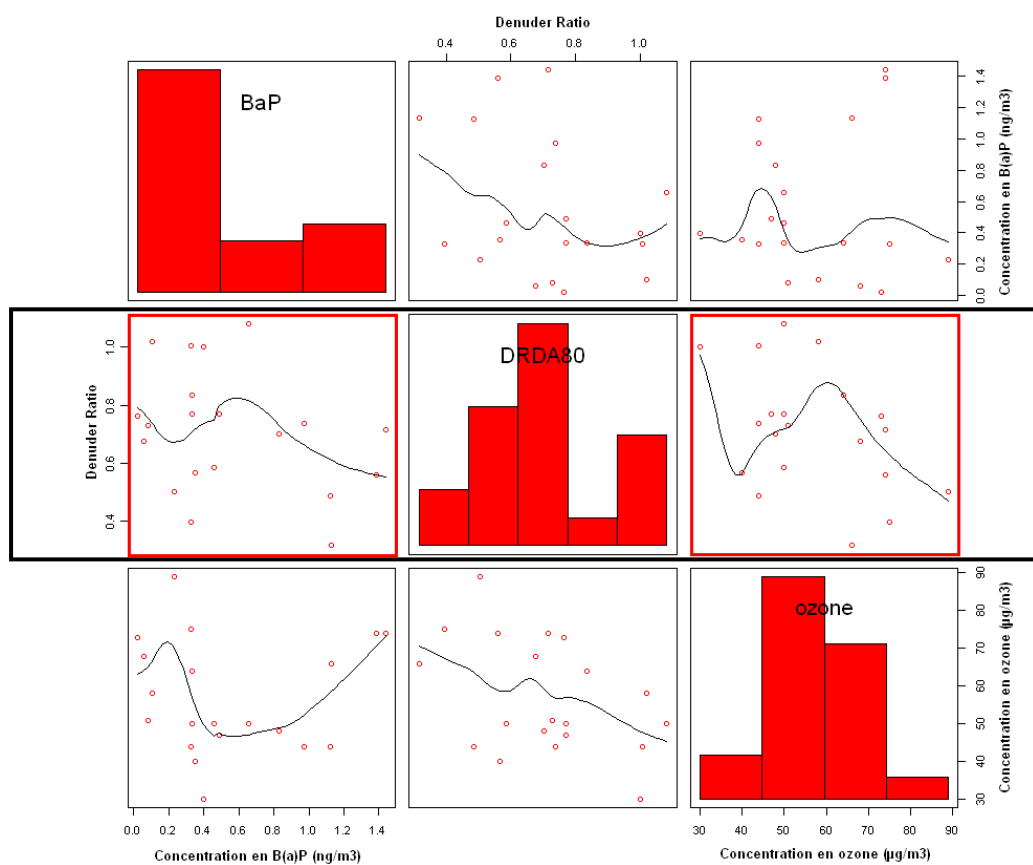


Figure 50 : Matrice de nuages de points pour le DRDA80

Que ce soit pour le Partisol ou le DA-80, les graphiques n'indiquent pas de tendance d'évolution particulière pour le Denuder Ratio en fonction de la concentration en B[a]P ou en ozone.

En outre, aucun modèle linéaire pertinent n'a pu être calculé à partir du B[a]P et de l'ozone.

Pour la campagne de Vénissieux 2008, aucune corrélation entre le Denuder Ratio et les concentrations en ozone et en B[a]P n'a donc été trouvée.

4.4 CAMPAGNE COMPLEMENTAIRE : GENNEVILLIERS 2004 (ETUDE AIRPARIF)

Les seuls paramètres de mesure disponibles pour cette campagne sont les concentrations en ozone, en NO_x et en B[a]P. Les concentrations en ozone et en NO_x ont été mesurées par la station fixe d'AIRPARIF situé sur le site de Gennevilliers.

L'évolution des concentrations en ozone et en NO_x ainsi que les DRs calculés pour le B[a]P sont représentés en **Figure 51**.

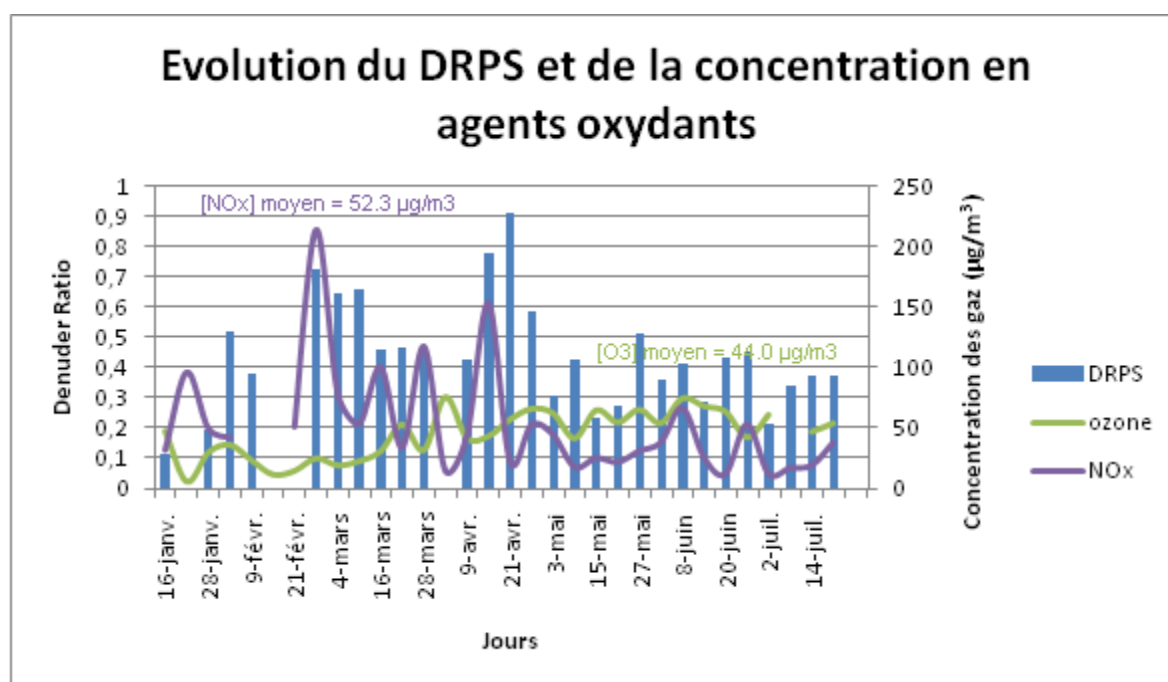


Figure 51 : Evolutions du Denuder Ratio relatif au B[a]P et de la concentration en agents oxydants

Le graphique met à nouveau en évidence une évolution opposée des concentrations en ozone et en NO_x caractéristique du cycle de formation/destruction de l'ozone avec les NO_x. Des variations relativement importantes sont observées pour le Denuder Ratio selon les jours de prélèvement. De prime abord, l'évolution de ce dernier semble être indépendante des concentrations en NO_x et en ozone.

Etant donné que le nombre de paramètres influents étudiés est petit, la matrice de nuages de points a de nouveau été préférée à l'ACP pour l'étude d'éventuelles corrélations (cf. **Figure 52**). Les graphiques encadrés sont ceux pour lesquels l'évolution du Denuder Ratio a été représentée en ordonnée et celle du paramètre étudié en abscisse.

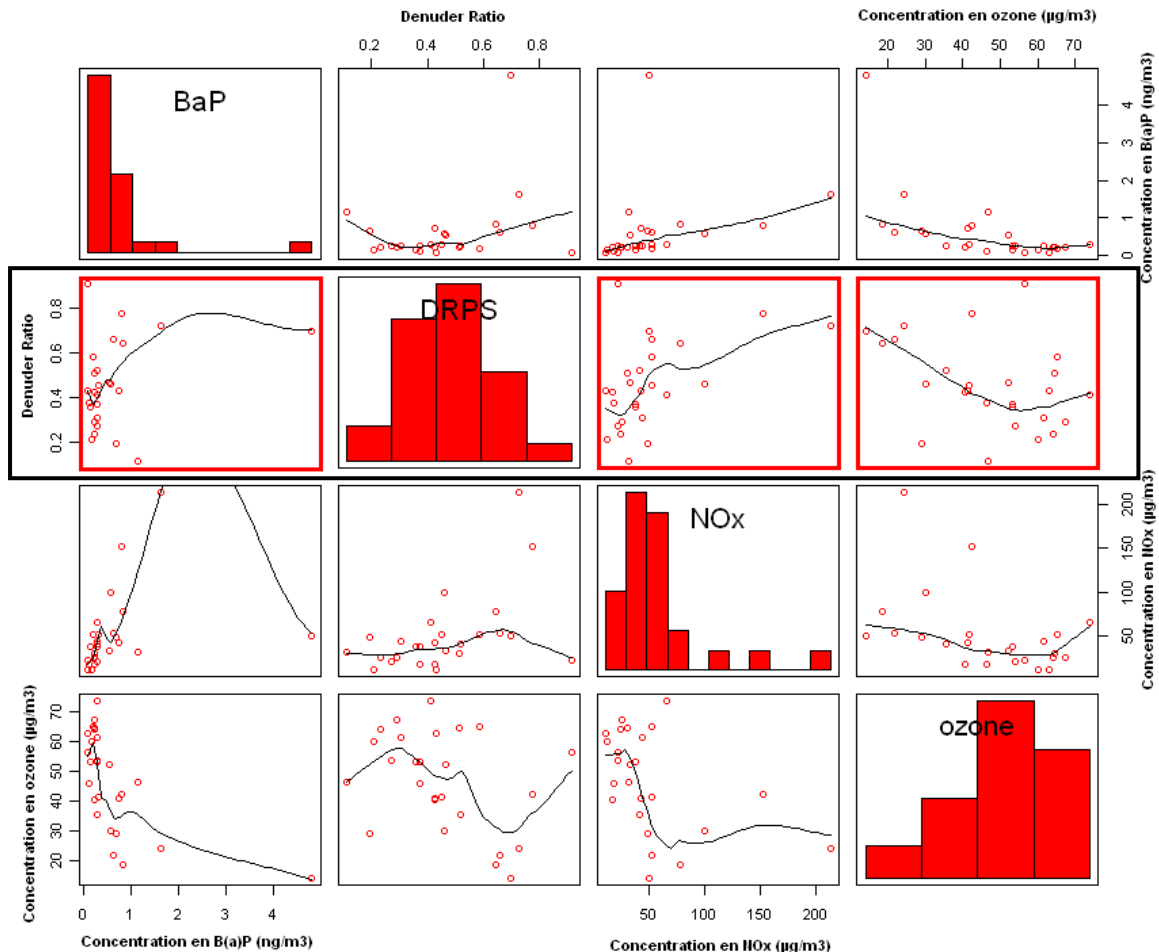


Figure 52 : Matrice de nuages de points pour le DRPS

La matrice de nuages de points indique que le Denuder Ratio tend à diminuer pour une concentration croissante en ozone, et, inversement, tend à augmenter pour une concentration croissante en NO_x (logique si l'on considère la dualité ozone/NO_x).

Au contraire, en ce qui concerne la concentration en B[a]P, le graphique ne révèle aucune corrélation entre les 2 variables.

Enfin, il est à noter qu'aucun modèle linéaire pertinent n'a pu être calculé à partir des 3 précédents paramètres. Ainsi, s'il existe une corrélation entre le Denuder Ratio et les concentrations en NO_x et ozone, alors celle-ci n'est pas linéaire et dépend probablement d'autres paramètres.

4.5 CONCLUSION INTERMEDIAIRE

Au vu des précédents résultats, il apparaît extrêmement difficile de conclure quant à l'influence précise des différents paramètres de prélèvement sur l'artefact de mesure induit par l'ozone. Il a d'ailleurs été observé qu'au sein d'une même campagne, l'influence des paramètres peut varier en fonction du préleveur considéré. Dans des conditions environnementales particulières, le débit de prélèvement peut donc avoir une importance significative sur le Denuder Ratio mesuré.

L'influence récurrente de plusieurs paramètres a néanmoins été mise en avant par plusieurs des précédentes campagnes, à savoir :

- la concentration en ozone : les pertes en B[a]P mesuré semblent augmenter de paire avec la concentration en ozone.
- la concentration en NO_x : étant donné l'opposition existante entre les NO_x et l'ozone, il est logique d'observer une influence contraire en ce qui concerne le DR, à savoir qu'une augmentation de la concentration en NO_x semble induire une augmentation du DR.
- la concentration en B[a]P : le DR et la concentration en B[a]P dans l'air ambiant évolueraient de façon opposée. La corrélation linéaire négative observée pour la campagne de Chamonix 2005, n'a pas été répétée pour les campagnes ultérieures. Le nombre restreint de mesures disponibles a pu fausser l'interprétation graphique. Dans le cas contraire, cette corrélation est seulement propre aux conditions environnementales associées à la campagne de Chamonix, ce qui signifie que l'influence de ce paramètre est soumise à l'influence de paramètres tiers. Dans les deux cas, il faut conclure à une non linéarité.

5. SYNTHESE COMPARATIVE

Le but de ce chapitre est de confronter les résultats précédemment présentés à ceux obtenus lors de différentes campagnes européennes. Pour cela, cette partie s'appuiera essentiellement sur la synthèse européenne faite par Menichini, 2009. De cette synthèse, seuls sont présentés les résultats relatifs aux campagnes de mesure représentatives des conditions réelles de prélèvement sur site.

5.1 COMPARAISONS DES PERTES EN B[A]P EVALUEES

L'ensemble des résultats des campagnes françaises et européennes est résumé dans le **Tableau 23** en page suivante.

Etude		Conditions de prélèvement							Pertes en B[a]P (%)
Auteurs	Denuder	Site	Période	Débit (m ³ /h)	Durée	[O ₃] (µg/m ³)	[B[a]P] (ng/m ³)	Humidité relative (%)	
Brorström et al., 1983 [5]	Aucun, [O ₃] augmentée pour l'un des préleveurs avec un générateur d'ozone	Urbain (Suède)	Mars	Haut débit	3 essais de 24 h	Augmentation de 400 µg/m ³ pour le préleveur équipé du générateur d'O ₃	0.2 - 0.6	NC	69 ; + 10 ; +141 ¹ (évaluées sur TSP)
Coutant et al, 1988 [13]	« Rubber cement »	NC (Ohio)	NC	0.9	3 essais de 24 h	O ₃ généré : 350 – 360	0.4 – 0.8	NC	Non significatives (évaluées sur TSP)
Creutzmacher and Huber, 2002 [7]	MnO ₂	Trafic périurbain (Allemagne)	Février -mars	0.6 m ³ /h	12 essais de 24 h	O ₃ ambiant : 6 – 64	0.02 – 1.6	49 - 82	Moyenne : 29 Maximum : 64
						O ₃ ambiant + O ₃ généré : 10 - 182			Moyenne : 36 Maximum : 69
Creutzmacher et al., 2005 [18]	MnO ₂	Industriel, cokerie (Allemagne)	Septembre - octobre	1.0	30 essais de 24 h	16 - 37	1.8 - 2.0	NC	Filtre en quartz : Moyenne : 10 – 19 ² Maximum : 46
		Industriel (Allemagne)	Mai - juillet	2.3	20 essais de 24 h	NC	NC	NC	Filtre en fibre de verre Moyennes : 26 – 32 ² Maximum : 71
Liu et al., 2006 [19]	MnO ₂	Trafic urbain (Allemagne)	août	1.2	6 essais de 24 h	50 – 95 ; moyenne, 69	0.2	32	Moyenne : 20 (évaluées sur particules < 7 µm)

Schauer et al., 2003 [17]	Charbon actif	Trafic urbain + résidentiel périurbain (Allemagne)	Toutes les saisons	0.3	6 campagnes (essais : 1 – 14 jours)	20 – 160	0.1 – 0.3	66 – 89	Moyenne : 26 Maximum : 48 (évaluées sur TSP)
Tsapakis et Stephanou, 2003 [8]	KNO ₂	Site marin urbain (Grèce)	Octobre	30.0	3 essais de 2h	112	0.2 – 1.4	64	Moyenne : 55
		Marin (Grèce)	Juillet - aout		5 essais de 24 h	117	0.003 – 0.04	67	Moyenne : 43
Goriaux et al., 2006 [9]	XAD 4	Urbain (France)	Eté	1.9 – 3.5	6 essais de 12 h	85	< 0.5	NC	Moyennes : 9 - 44
		Périurbain + rural, alpin (France)	Eté et hiver		68 essais de 6 à 12 h	10 - 92 ³	< 5		Moyennes ³ : 58 - 89
INERIS et LCE, 2005	MnO ₂	Périurbain (Chamonix, France)	Février	1.0	13 essais de 12 h	46	0.38	57	Moyenne : 30
	XAD 4			1.9 – 3.5	13 essais de 12 h		0.45		Moyenne : 56
INERIS et AIRPARIF, 2007	MnO ₂	Urbain (Gennevilliers, France)	Aout - septembre	1.0	22 essais de 24 h	34	0.13	NC	Moyenne : 17
				30.0			0.13		Moyenne : 19
INERIS et COPARLY, 2008	MnO ₂	Industrielle (Vénissieux, France)	Eté	1.0	25 essais de 24 h	57	0.69	NC	Moyenne : 21
				30.0			0.56		Moyenne : 28
AIRPARIF, 2004	MnO ₂	Urbain (Gennevilliers, France)	Hiver, printemps et été	1.0	32 essais de 24 h	44	0.62	NC	Moyenne : 56

*Tableau 23 : Synthèse des campagnes relatives à l'étude de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la mesure du B[a]P
(« NC » : donnée non communiquée)*

¹ augmentation de la concentration en B[a]P pour le préleveur équipé du générateur d'ozone

² variations des moyennes faisant référence à 3 préleveurs différents munis de denuder

³ variations des moyennes sur 5 campagnes

Hormis deux études, l'ensemble des campagnes de mesure révèle des pertes significatives pour les concentrations en B[a]P mesurées par les appareils non munis de denuder à ozone. Une grande variabilité des pertes peut être observée entre les différentes études selon les différents types de site (industriel, urbain, périurbain, rural, marin), avec notamment une perte maximale de 89 % mesurée par Goriaux et al., 2006. A partir des campagnes européennes, Menichini estime une perte moyenne pour le B[a]P comprise entre 20 et 55 % selon les conditions de prélèvement. Les différentes études réalisées par le LCSQA et les AASQA tendent également à estimer cette perte entre 20 et 60 %.

Il est à noter que lorsque des pertes ont également été calculées pour d'autres HAP particuliers, le B[a]P a constamment présenté les pertes les plus élevées (ensemble des campagnes LCSQA-INERIS ; Tsapakis et Stephanou, 2003, site urbain ; Goriaux et al., 2006 ; Liu et al., 2006) ou parmi les plus élevées (Tsapakis et Stephanou, 2003, site marin).

5.2 COMPARAISON DES PARAMETRES INFLUENTS

Menichini a également recensé divers paramètres de prélèvement pouvant avoir une influence sur les pertes en B[a]P estimées entre un préleveur traditionnel et un autre muni d'un denuder.

➤ Concentration en ozone :

Menichini recense 2 études faisant état d'une forte corrélation linéaire négative entre les Denuder Ratios et la concentration en ozone : Creutzmacher et Huber, 2002 ($r = -0,89$, $P\text{-value} < 0,0001$, $n = 12$) ; Schauer et al., 2006 ($r = -0,85$, $P\text{-value} < 0,001$). Une corrélation positive entre les pertes en B[a]P et la concentration en ozone fut également observée par Peters et Seifert, 1980, [28] qui avaient imprégné des filtres vierges d'une solution de ^{14}C -B[a]P et les avaient soumis pendant 24 h dans un préleveur haut-débit à un flux d'air continu : $r = 0,78$, $P\text{-value} < 0,05$.

Néanmoins, aucune autre étude (recensée par Menichini ou entreprise par le LCSQA) ne fait état d'une linéarité négative entre le DR et la concentration en ozone. Ainsi, comme l'affirme Goriaux et al., 2006, s'il existe une relation linéaire entre ces deux paramètres, alors celle-ci est probablement spécifique au site et aux conditions de prélèvement considérés et ne peut ainsi être généralisée. Il faut par ailleurs rappeler qu'à ce jour, il n'existe aucune information sur l'efficacité des denuders vis-à-vis des autres agents atmosphériques.

Bien que le Denuder Ratio et la concentration en ozone évoluent globalement de façon opposée sur l'ensemble des études, le phénomène de dégradation du B[a]P par l'ozone semble dépendre d'autres paramètres environnementaux et l'existence d'une relation linéaire entre ces deux paramètres doit donc être rejetée.

➤ Humidité relative :

Menichini recense plusieurs études qui indiquent que la dégradation du B[a]P par l'ozone décroît lorsque l'humidité relative augmente. On peut notamment citer Pöschl et al., 2001, [29] et Pöschl, 2002, [30] qui observent une augmentation du temps de demi-vie des molécules de B[a]P à la surface des particules allant de paire avec une augmentation de l'humidité relative. Ils attribuent cette augmentation à une adsorption rapide et compétitive des molécules d'eau à la surface des molécules de B[a]P.

En ce qui concerne les résultats du LCSQA, l'humidité relative n'a été mesurée que lors d'une seule campagne et les résultats obtenus ne permettent pas de corroborer le précédent constat.

Enfin, comme il a été précédemment précisé, un certain nombre d'études récentes soulignent une forte diminution de l'efficacité du denuder MnO_2 pour les préleveurs haut débit pour des conditions climatiques humides. Dernièrement, Creutzmacher, 2010, [31] a évalué que l'efficacité de piégeage de l'ozone par le denuder MnO_2 du DA-80 chute à environ 30 % pour une humidité relative d'environ 60 % (efficacité initiale de 98 % pour une humidité de 25 %).

➤ Durée de prélèvement

L'influence du temps de prélèvement sur la dégradation du B[a]P n'a pas été étudiée par le LCSQA au cours des campagnes de mesure. Menichini, quant à lui, rapporte d'après les études européennes, que le phénomène d'oxydation du B[a]P a lieu dans les minutes ou dans les premières heures du prélèvement. Ces mêmes études suggèrent donc un mécanisme d'oxydation selon lequel seul le B[a]P facilement accessible à la surface des particules peut être dégradé par l'ozone, les particules assurant une protection physique au B[a]P situé au cœur de celles-ci.

➤ Temps de résidence des particules dans l'air avant prélèvement

Goriaux et al., 2006, mettent en avant l'influence de la proximité des sources d'émission de B[a]P et des préleveurs sur l'artefact de mesure induit par l'ozone. En effet, plus le préleveur est éloigné des sources d'émission, plus le temps de séjour du B[a]P dans l'atmosphère sera long et donc plus le phénomène d'oxydation du B[a]P dans l'air et donc en amont du prélèvement sera important.

➤ Efficacité des denuders

L'efficacité de piégeage de l'ozone du denuder utilisé a bien sûr une influence considérable sur la réduction du phénomène de dégradation du B[a]P survenant lors du prélèvement. Pour rappel, l'efficacité des différents denuders à ozone utilisés a été déterminée en laboratoire et a été globalement évaluée supérieure à 90 % (cf. **Tableau 2**, partie **2.3**).

Ainsi le choix du denuder est déterminant pour la quantification des pertes en B[a]P dues à l'ozone. Par exemple, le LCSQA-INERIS et le LCE ont obtenu lors de la campagne de Chamonix 2005 des Denuder Ratios respectifs de 0.70 (denuder MnO₂) et 0.44 (denuder XAD-4) pour des conditions de prélèvement similaires (seuls les débits de prélèvement différaient légèrement).

Par ailleurs, à la fois le LCSQA [26] et d'autres études européennes [21,25,31] ont noté une diminution de l'efficacité du denuder MnO₂ pour le préleveur haut-débit après 3 à 4 jours d'utilisation ainsi qu'une incapacité à fonctionner dans des conditions climatiques humides.

➤ Concentration en B[a]P et débit de prélèvement

L'influence de la concentration en B[a]P et du débit de prélèvement n'a pas ou peu été étudiée par les études européennes recensées par Menichini et ne peut donc être comparée aux premiers constats établis à partir des campagnes de mesure du LCSQA-INERIS.

5.3 CONCLUSION INTERMEDIAIRE

Les Denuder Ratios obtenus lors des campagnes de mesure du LCSQA sont donc du même ordre de grandeur que ceux recensés par Menichini. Les pertes moyennes en B[a]P correspondantes ont généralement été estimées entre 20 % et 60 % en fonction du site et des conditions de prélèvement.

En ce qui concerne les paramètres ayant une influence sur le phénomène de dégradation du B[a]P ou sur le fonctionnement du denuder à ozone, la concentration en ozone a été le seul paramètre communément pris en compte par l'INERIS et les études européennes. A la fois les études française et Menichini ont rapporté une évolution du Denuder Ratio opposée à celle de la concentration en ozone, sans pour autant retenir l'existence d'une corrélation linéaire négative applicable à l'ensemble des prélèvements de B[a]P.

6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La comparaison des concentrations en HAP mesurées en parallèle par un préleveur traditionnel et par un préleveur muni d'un denuder à ozone a permis au LCSQA-INERIS de mettre en avant les résultats suivants :

- Le prélèvement du B[a]P par un préleveur non muni d'un denuder entraîne une sous estimation statistiquement significative de sa concentration réelle dans l'air ambiant. Les pertes en B[a]P induites par l'ozone varient selon les sites et les conditions de prélèvement rencontrées mais peuvent être estimées globalement comprises entre 20 % et 60 %, soit une sous-estimation pouvant excéder les 100 %.
- Excepté la campagne d'AIRPARIF de Gennevilliers 2004, l'utilisation d'un dispositif sans denuder n'entraîne pas ou peu (< 10 %) de pertes pour les HAP particuliers autres que le B[a]P, et ceci même pour les HAP les plus réactifs. Par ailleurs, les campagnes de mesure du LCSQA n'ont pas révélé une réactivité relative des HAP en accord avec celle prévue par la littérature (les pertes en B[e]P et en B[ghi]P sont par exemple du même ordre de grandeur).
- L'utilisation d'un denuder induit un artefact de mesure négatif pour la détermination de la concentration des HAP gazeux (pertes de l'ordre de 30 %)

En ce qui concerne l'influence des conditions de prélèvement sur la détermination de la concentration en B[a]P, celle-ci est relativement complexe et fait intervenir bon nombre de paramètres : au vu des résultats obtenus par le LCSQA et de ceux recensés par Menichini, on peut notamment retenir l'influence de la concentration en ozone et en B[a]P, l'humidité relative de l'air, le temps de séjour du B[a]P dans l'air avant le prélèvement et l'efficacité du denuder utilisé. A propos du dernier paramètre on peut d'ailleurs rappeler que plusieurs études récentes ont révélé que pour le denuder MnO₂ utilisé avec des préleveurs haut débit deux problèmes se posent : chute d'efficacité après 3 à 4 jours d'utilisation et incapacité à fonctionner dans des conditions climatiques humides.

Compte tenu de la sous-estimation de la concentration réelle en B[a]P par les préleveurs non munis de denuder, il apparaît nécessaire aujourd'hui de relancer au niveau du CEN les travaux qui concernent l'utilisation de denuders pour les prélèvements en air ambiant de B[a]P.

Néanmoins, actuellement aucun dispositif denuder compatible avec des préleveurs équivalents à ceux décrits par la norme NF EN 12341 n'est commercialisé et ceux précédemment distribués pour le DA-80 souffrent des problèmes d'efficacité variable précédemment évoqués.

Depuis janvier 2011, un bilan des travaux effectués sur l'utilisation et l'efficacité des denuders a été demandé par le WG 21 du CEN. Les travaux français (LCSQA et AASQA) ont ainsi été valorisés, et une note récapitulative des

travaux réalisés a été adressée au WG 21 (voir **Annexe 3**). De plus en 2011, le LCSQA entreprendra une étude terrain mettant en parallèle différents dispositifs de prélèvement haut et bas débit munis de denuders de caractéristiques différentes (commercialisés ou en développement par les laboratoires de recherche). Cette campagne permettra de conclure les actions françaises sur ce sujet et serviront à alimenter les travaux du WG 21 du CEN en vue de la future révision de la norme NF EN 15 549.

REFERENCES

- [1] AFNOR. Norme NF EN 15549. « Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrene dans l'air ambiant », 2008, 49 p.
- [2] AFNOR. NF EN 12341. « Qualité de l'air – Détermination de la fraction MP 10 de matière particulaire en suspension – Méthode de référence et procédure d'essai in situ pour démontrer l'équivalence à la référence de méthodes de mesurage », 1999, 24 p.
- [3] Sasaki J. et al., « Products of the gasphase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene », *Environmental Science and Technology* 31, 1997, p. 3173 – 3179.
- [4] Rajagopalan R., Vohra K. G., Mohan Rao A. M., « Studies on oxidation of benzo [a] pyrene by sunlight and ozone », *The Science of The Total Environment* 27, 1983, p. 33-42.
- [5] Brorström E. et al., « The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere, *Atmospheric Environment* 17, 1983, p. 601-605.
- [6] Van Vaeck L., Van Cauwenberghe K., « Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone ». *Atmospheric Environment* 18, 1984, p. 323-328.
- [7] Creutzmacher H., Huber K., « Ozon-Querempfindlichkeit bei der Immissionsmessung von schwebstaubakkumuliertem Benzo[a]pyren = Interference of ozone with measurements of particle bound benzo[a]pyren in ambient air », *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 62, 2002, p. 319-324.
- [8] Tsapakis M., Stephanou E.G., « Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds : use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling », *Atmospheric Environment* 37, 2003, p. 4935-4944.
- [9] Goriaux M. et al., « Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems », *Environmental Science and Technology* 40, 2006, p. 6398-6404.
- [10] Loi Canadienne sur la protection de l'environnement. (Page consultée le 08/12/2010). Liste des substances d'intérêt prioritaire, rapport d'évaluation : Hydrocarbures aromatiques polycyclique, [En ligne]. Adresse URL : http://www.hcsc.gc.ca/ewhsemt/alt_formats/hecsesc/pdf/pubs/contaminant/s/psl1lsp1/hydrocarb_aromat_polycycl/hydrocarbons-hydrocarbures-fra.pdf
- [11] Atkinson R., Janet A., « Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens », *Environment health perspectives* 102, 1994, p. 117-126.
- [12] Menichini E., On-filter degradation of particle-bound benzo[a]pyrene by ozone during air sampling : A review of the experimental evidence of an artefact, *Chemosphere* 77, 2009, p. 1275-1284.
- [13] Coutant R.W. et al., Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment* 22, 1988, p. 403-409.

- [14] (Page consultée le 09/12/2010). DIFFUSION DE PARTICULES ; loi de FICK, [En ligne]. Adresse URL :
http://alainrobichon.free.fr/cours/Physique/Thermodynamique/Diffusion_de_particules.pdf
- [15] Termine B., « Contribution a l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube denuder annulaire », Thèse, Université de Provence - Aix-Marseille I, 2002, 208 p.
- [16] Creutzmacher H. (Page consultée le 09/12/2010). PAH monitoring, the Ozone Problem, [En ligne]. Adresse URL :
<http://rscaamg.org/Documents/Papers/ParticlesInEurope/PAH%20Monitoring,%20the%20Ozone%20Problem%20%20%20Harald%20Creutzmacher.pdf>
- [17] Schauer C., Niessner R., Pöschl U., « Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter : decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts », *Environmental Science & Technology* 37, 2003, p. 2861-2868.
- [18] UMEG (Umwelterhebungen und Gerätesicherheit), « Final Report : Ozone Cross-sensitivity of Benzo(a)pyrene Accumulated on Suspended-particles », *UMEG Report No. 33-2-2005*, 2005.
- [19] Liu Y. et al., « Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol : Evaluation of sampling artifact », *Chemosphere* 62, 2006, p.1889-1898.
- [20] Einaga H., Futamura S., « Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides », *Journal of Catalysis* 227, p. 304–312.
- [21] Albinet A. et al., « A new ozone denuder for aerosol sampling based on an ionic liquid coating », *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 2010, p. 857-864.
- [22] Helmig D., « Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases », *Atmospheric Environment* 21, 1997, p. 3635-3651.
- [23] LCSQA. Bocquet N., « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », 2004, p. 22-26.
- [24] LCSQA. Leoz-Garziandia E., « Surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) », 2007, p. 11-21.
- [25] LCSQA. HOUDRET J.L., Mace T., Poulleau J., « Réglementation et normalisation », 2007, p. 18-19.
- [26] Davies C.N., « Filtration of droplets in the nose of the rabbit », *Proceedings of the Royal Society* 133 B, 1946, p. 282-305.
- [27] LCSQA. Leoz-Garziandia E., « Etudes en vue de la surveillance des HAP », 2005, p. 9-25.
- [28] Peters J., Seifert B., « Losses of benzo[a]pyrene under the conditions of high-volume sampling », *Atmospheric Environment* 14, 1980, p. 117-119.
- [29] Pöschl U. et al., « Interaction of ozone and vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo[a]pyrene : O₃ and H₂O adsorption, benzo[a]pyrene degradation, and atmospheric implications », *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 2001, p. 4029-4041.

- [30] Pöschl U., « Formation and decomposition of hazardous chemical components contained in atmospheric aerosol particle », *Journal of Aerosol Medicine* 15, 2002, p.203-212.
- [31] Creutznacher H. et al., « Neue Ergebnisse aus dem Bereich Inhaltsstoffmessungen in PM : Ozon-Denuder für Benzo[a]pyren und Levoglucosan als Holztracer », Conférence de métrologie à Eisenach 10.05.2010 – 12.05.2010
- .

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

AASQA : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l’Air
AIRPARIF : Surveillance de la qualité de l’air en Ile de France
Ant : Anthracène
ASE : Accelerated solvent extraction (extraction accélérée par solvant)
B[a]A : Benzo[a]anthracène
B[a]P : Benzo[a]pyrène
B[e]P : Benzo[e]pyrène
B[b]F : Benzo[b]fluoranthène
B[k]F : Benzo[k]fluoranthène
B[ghi]P : Benzo[ghi]pérylène
Chr : Chrysène
COPARLY : Comité pour le contrôle de la pollution atmosphérique dans le Rhône
Cor : Coronène
DR : Denuder Ratio
FL : Fluoranthène
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance
IP : Indéno[1,2,3,cd]pyrène
INERIS : Institut national de l’environnement industriel et des risques
LCE : Laboratoire de chimie et environnement de l’université de Provence
OMS : Organisation mondiale de la santé
PM10 : matière particulaire de taille inférieure à 10 µm
PUF : Polyurethane foam - *Mousse en polyuréthane* -
PY : Pyrène
UV : Ultra Violet

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Travaux proposés pour l'année 2010 dans le cadre du programme de surveillance des HAP du LCSQA	2
Annexe 2	Méthode analytique mise en œuvre par l'INERIS pour la détermination de la concentration en HAP	2
Annexe 3	Note récapitulative adressée au CEN WG 21 relative aux travaux français menés pour l'étude de la réactivité du B[a]P avec l'ozone	5

ANNEXE 1

(2 pages)

Travaux proposés pour l'année 2010 dans le cadre du programme de
surveillance des HAP du LCSQA

Travaux proposés pour 2010

1. Contribution aux travaux européens relatifs à la réactivité du B[a]P avec l'ozone

Nous proposons en parallèle avec plusieurs pays européens qui se sont déjà proposés au niveau du CEN WG21, de poursuivre l'instrumentation d'au moins quatre sites de typologie différente en France avec en parallèle un appareil de prélèvement classique et un autre muni d'un « denuder » à ozone. En 2007 et 2008 un site urbain de fond et un site industriel ont déjà été instrumentés respectivement pendant environ deux mois durant l'été. En fin d'année 2009 un bilan sur les travaux français et européens sur ce sujet sera présenté.

Afin de compléter celui-ci, nous proposons en 2010 de réaliser la campagne de terrain qui était prévue en 2009 et de la compléter avec un nouveau « denuder » qui devrait être disponible en 2010 et adaptable aux appareils de prélèvement « moyen débit » (2,3 m³/h).

Ainsi lors de la même campagne pourront être testés les « denuders » déjà commercialisés pour les appareils bas et haut débit, celui développé pour les appareils « moyen débit » et celui développé par le laboratoire de recherche LCME de l'Université de Savoie. Le « denuder » développé par le LCME serait moins sensible à la présence d'humidité.

Ces travaux seront complétés par des études en laboratoire sur tous les « denuders » testés sur le terrain.

2. Organisation d'un essai d'inter-comparaison (en collaboration avec le LNE)

Un exercice d'inter-comparaison des laboratoires associés aux AASQA sera organisé en 2010. Lors de cet essai, des filtres réels chargés en particules ainsi que des étalons de référence certifiés par le LNE seront envoyés aux laboratoires participants.

3. Poursuite de l'action d'assistance aux AASQA

L'assistance aux AASQA pour la mesure des HAP dans l'air ambiant sera maintenue : choix des appareils, des supports de prélèvement, mise à jour si besoin du guide de recommandations... Cette assistance technique sera complétée par la participation aux réunions de la nouvelle Commission de Suivi "benzène, HAP, métaux".

4. Analyse exploratoire des premières données de surveillance au niveau de l'ensemble du territoire

En 2009, la surveillance des HAP s'est étendue à l'ensemble des AASQA pour répondre aux besoins de la 4e Directive fille. En 2010, des séries de données sur une à plusieurs années de mesure seront ainsi disponibles dans toutes les régions françaises.

Il est proposé de réaliser une analyse exploratoire de ces données de manière à en faire ressortir les principales caractéristiques spatiales et temporelles. On examinera notamment :

- les différences de concentration selon les régions et le type d'environnement qui sera caractérisé par la typologie du site ainsi que par des variables auxiliaires telles que l'occupation du sol, la densité de population, les émissions (informations tirées de l'INS).
- la variabilité saisonnière des concentrations. Sur les sites pour lesquels on dispose de séries pluriannuelles de données, une analyse plus approfondie de l'évolution sur le long terme et de la variabilité temporelle des concentrations sera conduite.

Dans toute cette analyse, on examinera si les HAP présentent des similarités avec d'autres polluants. Des données de polluants (PM10, PM2.5, NOx, benzène) mesurés aux mêmes points que les HAP ou dans un proche voisinage seront exploitées.

Toutes les statistiques ayant valeur réglementaire seront calculées en collaboration avec l'ADEME. Enfin, l'apport de la modélisation déterministe à la surveillance des HAP sera évalué sur une année. On comparera, en moyenne annuelle et saisonnière, des simulations de BaP, BbF, BkF issues du modèle CHIMERE (résolution de 0,1° x 0,15°) aux données de mesure.

Contribution aux travaux européens de Normalisation : activité intégrée et développée dans l'étude « Normalisation et directives européennes », **citée ici pour mémoire** :

Nous continuerons à participer au groupe CEN WG 21.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude		Surveillance des HAP	
Personne responsable de l'étude		Eva Leoz-Garzianda, Laure Malherbe	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	OUI		
Heures d'ingénieur	EMD :	INERIS : 700	LNE :
Heures de technicien	EMD :	INERIS : 962	LNE :
Document de sortie attendu	Rapport LCSQA		
Lien avec le tableau de suivi CPT	OUI		
Lien avec un groupe de travail LCSQA	OUI . CS "benzène, HAP, métaux"		
Matériel acquis pour l'étude	Extracteur ASE		

ANNEXE 2

(2 pages)

Méthode analytique mise en œuvre par l'INERIS pour la détermination de la concentration en HAP

Les filtres et les mousses (PUF) sont extraits par Accelerate Solvent Extraction (ASE) au dichlorométhane. La concentration de l'extrait est ensuite effectuée sous un flux d'azote, avec reprise par un volume connu d'acétonitrile.

Les HAP sont analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) en phase inverse selon une détection fluorimétrique avec neuf changements de longueur d'onde, de façon à optimiser la résolution et la quantification des pics.

Le nombre de HAP analysés varient selon les campagnes de prélèvement (les HAP préconisés par la directive sont en gras) :

➤ Campagnes Chamonix 2005

18 HAP analysés : *naphtalène (NAP)*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, ***benzo[a]anthracène (B[a]A)***, *chrysène (Chr)*, *benzo[e]pyrène (B[e]P)*, ***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[ah]A)***, *benzo[g,h,i]perylène (B[ghi]P)*, ***indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP)*** et *coronène (Cor)*.

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 1 et 10 ng/ml selon les composés, soit entre 0,08 à 0,80 ng/m³ pour le Partisol.

4 HAP oxygénés analysés (détection UV) : 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral).

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 2,5 à 8 ng/ml, soit entre 0,21 à 0,67 ng/m³ pour le Partisol.

➤ Campagnes Gennevilliers 2005

18 HAP analysés : *naphtalène (NAP)*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, ***benzo[a]anthracène (B[a]A)***, *chrysène (Chr)*, *benzo[e]pyrène (B[e]P)*, ***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[ah]A)***, *benzo[g,h,i]perylène (B[ghi]P)*, ***indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP)*** et *coronène (Cor)*.

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 1 et 10 ng/ml selon les composés, soit entre 0,04 à 0,40 ng/m³ pour le Partisol.

4 HAP oxygénés analysés (détection UV) : 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral).

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 2,5 à 8 ng/ml, soit entre 0,21 à 0,67ng/m³ pour le Partisol.

➤ Campagne Gennevilliers 2007

17 HAP analysés : *naphtalène (NAP)*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, ***benzo[a]anthracène (B[a]A)***, *chrysène (Chr)*, *benzo[e]pyrène (B[e]P)*, ***benzo[b]fluoranthène (B[b]F)***, ***benzo[k]fluoranthène (B[k]F)***, ***benzo[a]pyrène (B[a]P)***, ***dibenzo[a,h]anthracène (Db[ah]A)***, *benzo[g,h,i]perylène (B[ghi]P)*, ***indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP)*** et *coronène (Cor)*.

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 1 et 10 ng/ml selon les composés, soit entre 0,04 à 0,40 ng/m³ pour le Partisol.

4 HAP oxygénés analysés (détection UV) : 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral).

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 20 ng/ml, soit 0.83 ng/m³ pour le Partisol.

➤ Campagne Venissieux 2008

19 HAP analysés : *naphtalène (NAP)* *Méthyl 2 naphtalène*, *acénaphène (AC)*, *fluorène (FLN)*, *phénanthrène (PHE)*, *anthracène (ANT)*, *fluoranthène (FL)*, *pyrène (PY)*, *Méthyl 2 fluoranthène*, ***benzo[a]anthracène (B[a]A)***, *chrysène (Chr)*, *benzo[e]pyrène (B[e]P)* ***benzo[b]fluoranthène (B[b]F)***, ***benzo[k]fluoranthène (B[k]F)***, ***benzo[a]pyrène (B[a]P)***, ***dibenzo[a,h]anthracène (Db[ah]A)***, *benzo[g,h,i]perylène (B[ghi]P)*, ***indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP)*** et *coronène (Cor)*.

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 1 et 4 ng/ml selon les composés, soit entre 0,04 à 0,16 ng/m³ pour le Partisol.

4 HAP oxygénés analysés (détection UV) : 1-naphtaldéhyde (NAPal), 9-fluorenone (FLone), anthraquinone (ANTqnone) et phénanthrène-9-carboxaldéhyde (PHEcaral).

La limite de quantification dans les conditions d'analyse pour cette campagne, est de l'ordre de 20 ng/ml, soit 0.83 ng/m³ pour le Partisol.

ANNEXE 3

(5 pages)

Note récapitulative adressée au CEN WG 21 relative aux travaux français
menés pour l'étude de la réactivité du B[a]P avec l'ozone

French experience on the evaluation of the measurement artifact induced by ozone for the determination of the benzo[a]pyrene concentration in ambient air: review 2004-2008

By LCSQA (Reference French Laboratory of the air Quality Control) in collaboration with AASQA (French Accredited Associations for Air Quality Surveillance): AIRPARIF (Air quality network in Paris), Air APS (Air quality network in Savoie region), COPARLY (Air quality network in Lyon), LCE (Laboratory of chemistry and environment of Marseille university).

Guillaume Harel and Eva Leoz-Garziandia

Introduction

The degradation phenomenon of PAH by the various oxidant agents present in ambient air does not only occur at the atmospheric scale but might also continue during the sampling. This statement is particularly problematic for the benzo[a]pyrene (B[a]P) whose high reactivity with ozone can induce an under-estimation of its real concentration in the air. As a result, in order to prevent this negative artifact, « denuder » or « scrubber » devices have been conceived to trap ozone before the particulate filter.

The present synthesis summarizes the results found for several measurement campaigns undertaken between 2004 and 2008 and during which different types of samplers (low and high volume samplers) were used in parallel with and without ozone scrubber. INERIS analysis of PAH were performed by reverse-phase high-performance liquid chromatography coupled with fluorimetric detection.

Evaluation of the scrubber efficiency in laboratory (2004 and 2007)

The efficiency of the MnO₂ honey-comb scrubbers used for the Speciation Partisol and the DA-80 was evaluated by INERIS in laboratory under different sampling conditions. The tests were carried out as described in **Figure 1**, and the efficiencies found are reported in **Table 1**.

The mean concentration of generated O₃ was about 24.4 ppb during the whole sampling period and ambient O₃ presented daily fluctuations, with minimum concentrations generally observed at the early morning or during the night. As a result, average O₃ before the scrubber varied from 24.4 ppb during evenings and mornings to 50 ppb during the days.

The trials have revealed important fluctuations of the daily efficiency for the DA-80 scrubber. Indeed, the latter seems to significantly decrease after 3 or 4 days of use and appears to be dependent of both O₃ concentration and air humidity. Important efficiency drops were actually observed for high O₃ concentrations and high humidity.

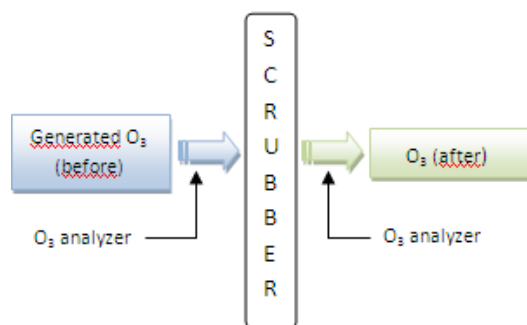


Figure 9: Evaluation principle of the Scrubber efficiency

Scrubber	Evaluation conditions	Efficiency
ChemComb Cartridge 3500 + scrubber MnO ₂	Tested for different O ₃ concentrations: 190, 385 et 770 µg/m ³	≈ 99 %
Scrubber MnO ₂ used for DA-80	Tested continuously for 7 days under variable climatic conditions	Efficiency decreased with high O ₃ concentrations and high humidity (cf. Figure2)

Table 24: Efficiency found for MnO₂ scrubbers used for Speciation Partisol (low volume sampler: 1 m³/h) and DA-80 (high volume sampler: 30 m³/h)

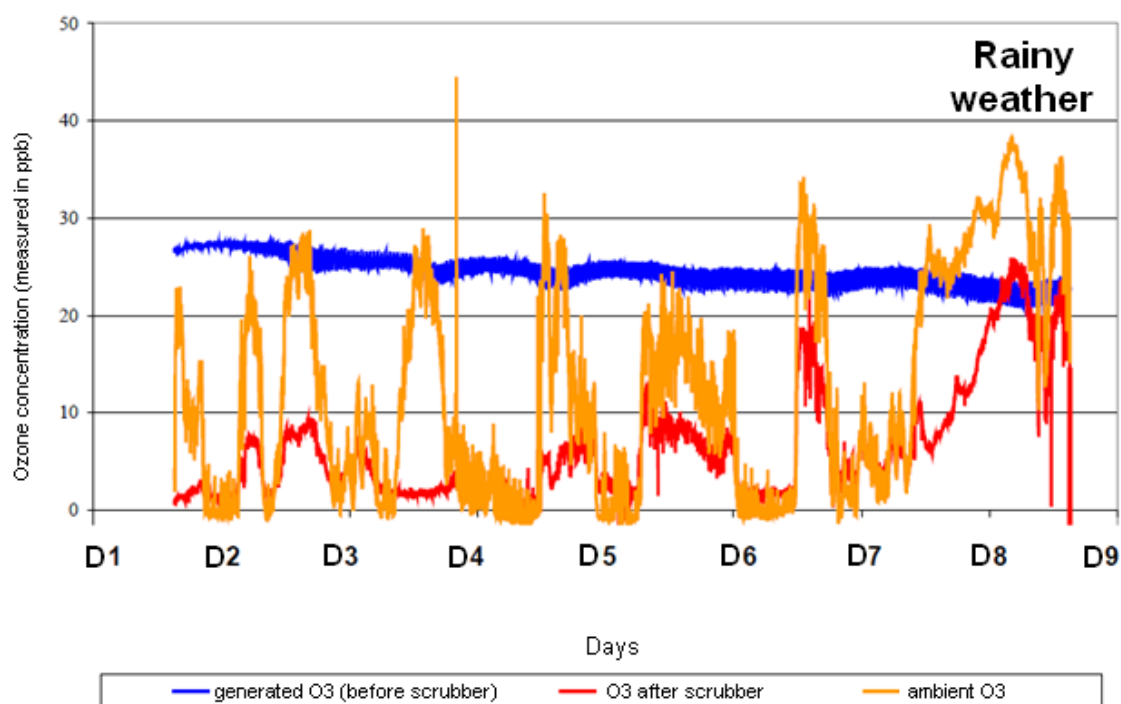


Figure 10: Evolution of the ozone concentrations measured before (ambient O₃ + generated O₃) and after the MnO₂ scrubber used for DA-80 during the efficiency trials

Evaluation of the ozone artifact: Denuder Ratio and influent parameters

The Denuder Ratio (DR) is useful to determine the on-filter B[a]P loss and was defined as follows:

$$DR = \frac{[B[a]P]_{without\ scrubber}}{[B[a]P]_{with\ scrubber}}$$

All the information concerning the different measurement campaigns and the relating results found for the DRs and the influent parameters are summarized in the **Table 2**.

The DRs calculated for the 4 campaigns vary from 0.44 to 0.83, with daily minimums contained between 0.11 and 0.53, according to the sites and the sampling conditions. As a consequence, on-filter B[a]P losses were estimated to roughly fluctuate between 20 and 60 %, thus implying an under-estimation of B[a]P concentration by traditional samplers which can outreach 100 %. All the B[a]P loss evidences were verified by paired Student tests (unilateral) and all P-values were found to be inferior to 5 %.

DRs were also calculated for several other PAHs. According to the campaigns, B[a]A or B[ghi]P was selected because of its supposed high reactivity while B[e]P was chosen, at the contrary, for its high stability. Total particulate PAHs and total gaseous PAHs were also investigated to appreciate the ozone influence on the global behaviour of PAHs.

Almost all the campaigns indicated insignificant losses (P-values > 5 % or loss < 10 %) for B[e]P, B[ghi]P, B[a]A and total particulate PAHs, with no accordance with their relative reactivity. Only the two first campaigns evaluated the impact of the denuder use on the gaseous PAHs, but both of them revealed losses about 30 % for the gaseous fraction of PAHs determined by the scrubber device. Thus, a negative artifact for the measurement of gaseous PAH could be induced by the MnO₂ scrubber included in the ChemComb cartridge.

It should be noted that significant losses for B[ghi]P (30%) and the total PAHs (15%) were found in the AIRPARIF campaign (2004) but this has to be considered with caution since the concentrations given by AIRPARIF for the previous compounds correspond to the sum of gaseous and particulate fractions.

Studies		Sampling conditions							Results	
Campaigns	Scrubber	Site	Month	Flow rate (m ³ /h)	Sampling Duration	[O ₃] (µg/m ³)	[B[a]P] (ng/m ³)	Rh (%)	Denuder Ratio (DR)	Influent parameters (for DR)
INERIS, Air APS and LCE, 2005	MnO ₂	Suburban (Chamonix, France)	February	1.0	12 h	Mean: 46	Mean: 0.38	57	Mean: 0.70 (n=8) Daily min: 0.12	Rh, [O ₃], T° - [B[a]P] ¹ + [NO _x]
	XAD-4			1.9-3.5	12 h		Mean: 0.45		Mean: 0.44 (n=13) Daily min: 0.21	Rh, [O ₃], T° [NO _x] - [B[a]P] ²
INERIS and AIRPARIF, 2007	MnO ₂	Urban (Gennevilliers, France)	August-September	1.0	24 h	Mean: 34	Mean: 0.13	NM	Mean: 0.83 (n=20) Daily min: 0.13	[NO _x], [B[a]P] - [O ₃]
				30.0			Mean: 0.13		Mean: 0.81 (n=12) Daily min: 0.38	[NO _x], [O ₃] - [B[a]P]
INERIS and COPARLY, 2008	MnO ₂	Industrial (Vénissieux, France)	Summer	1.0	24 h	Mean: 57	Mean: 0.69	NM	Mean: 0.79 (n=24) Daily min: 0.53	[O ₃], [B[a]P]
				30.0			Mean: 0.56		Mean: 0.72 (n=25) Daily min: 0.32	[O ₃], [B[a]P]
AIRPARIF, 2004	MnO ₂	Urban (Gennevilliers, France)	Winter, Spring and Summer	1.0	24 h	Mean: 44	Mean: 0.62	NM	Mean: 0.44 (n=28) Daily min: 0.11	[B[a]P] - [O ₃] + [NO _x]

Table 2: Summary of the information for the measurement campaigns undertaken by INERIS and different collaborators: sampling conditions and results ("NM" means Not Measured; "Crossed parameters" stands for parameters whose influence was evaluated but was not found significant; "+" means that the corresponding parameter and Denuder Ratio evolved in the same way while "-" means that they evolved in a contrary way

¹ Negative correlation was found : R = -0.85, P-value = 0.007

² Negative correlation was found : R = -0.73, P-value = 0.007

The influence of sampling conditions on the phenomenon of B[a]P degradation is complicated and seems to involve many different parameters like ozone, B[a]P concentrations, scrubber efficiency, and meteorological conditions. For several campaign, the DRs has been shown to evolve in a contrary way with the ozone and B[a]P concentrations and in the same way with NO_x concentration (this remains logical considering the formation/degradation cycle between NO_x and O₃). Thus, the highest on-filter losses were found to occur during the sampling days presenting high levels of ozone and B[a]P concentrations.

The linear negative correlation observed during the Chamonix campaign between the DR and the B[a]P concentration was not repeated for the other ones, and thus was mainly attributed to the low number of available values for this campaign or to the site and its particular sampling conditions.

The influence of the sampling flow rate was also investigated for the 2007 and 2008 campaigns but contradictory results were obtained. Indeed, the Gennevilliers (2007) campaign indicates no significant differences between the B[a]P concentrations measured by low and high volume samplers (for both traditional and scrubber configurations) while significant differences (P-values < 0.2 %) were found for the Venissieux site. Regarding the Venissieux campaign, the differences observed between the two samplers in the scrubber configuration, were partly due to the efficiency drop of the DA-80 scrubber between two renewals (the DA-80 scrubber was changed every 15 days).

Perspectives

The LCSQA propose in its annual program for 2011 to perform an intercomparison exercise in the field in collaboration with the LCME laboratory (laboratory of the molecular chemistry and environment from the university of Savoie), with different ozone denuders, both, commercial and in development : denuders from partisol and DA80 samplers, XAD-4 denuder for DA80 sampler and a ionic liquid denuder for DA80 sampler.

References

Rapport LCSQA. Surveillance des HAP. 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. Décembre 2010. In french

M. Goriaux, B. Jourdain, H. Wortham, B. Temine, J.-L. Besombes, N. Marchand, A. Albinet, E. Leoz-Garziandia. « Field comparison of PAH measurements using a low flow denudeur device and conventional sampling systems ». *Environmental Science & Technology* (2006), 40(20), 6398-6404.

Albinet A. et al., « A new ozone denuder for aerosol sampling based on an ionic liquid coating », *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, 2010, p. 857-864.