



Qualité de l'air

Etudes

Mai 2007



Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Campagne exploratoire en Arles



Association pour la Surveillance de la Qualité de l'Air de la Région de l'Etang de Berre et de l'Ouest des Bouches-du-Rhône
Route de la Vierge - 13 500 Martigues - Tel. 04 42 13 01 20 - Fax. 04 42 13 01 29
Site internet: www.airfobep.org - e-mail : airfobep@airfobep.org
Serveur vocal 04 42 49 35 35 (selon tarification téléphonique en vigueur)



Résumé

La campagne dont les résultats sont présentés dans ce rapport s'est déroulée en Arles pendant la période hivernale 2006. Il s'agit de la deuxième campagne de longue durée entreprise, après celle réalisée à Lavéra en début d'année 2006 [4]. Ces deux campagnes s'inscrivent dans une logique d'évaluation préliminaire entamée à la suite des campagnes exploratoires menées en 2004 et 2005 [3].

Les objectifs de cette campagne étaient :

- d'évaluer les concentrations en HAP totaux et en benzo(a)pyrène (BaP, seul composé réglementé à ce jour), dans les conditions les plus pénalisantes,
- d'identifier d'éventuelles influences des différentes sources
- de comparer avec les concentrations précédemment observées à Lavéra et à Port-de-Bouc.

Le préleveur d'échantillon a été positionné en cœur de ville d'Arles. Dix-huit prélèvements journaliers ont été réalisés entre le 21 novembre et le 27 décembre 2006, période pénalisante pour les concentrations en HAP. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- HAP totaux :

- o des concentrations variant entre 8,63 et 87,50 ng/Nm³, une plus grande amplitude que celle observée à Lavéra.

- Benzo(a)pyrène :

- o les concentrations en BaP sont moins élevées que celles observées à Lavéra.
- o elles sont inférieures sur le mois de mesure à la valeur cible annuelle (1 ng/m³/an). Comme cette campagne a été réalisée dans les conditions les plus pénalisantes (en plein hiver), il est probable que la moyenne annuelle serait encore plus faible.
- o ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au niveau national pour un site urbain.

- les composés prépondérants sont les marqueurs des sources « trafic », ce qui est confirmée par la corrélation obtenue avec les oxydes d'azote. Le chauffage domestique à bois pourrait expliquer certains épisodes plus pollués, notamment durant la journée du 27 décembre 2006.

Cette campagne confirme la nécessité d'une évaluation annuelle des concentrations en HAP. Elle confirme également la priorité accordée à des lieux en proximité industrielle comme Lavéra dans cette stratégie de surveillance. Ainsi, l'année 2007 sera consacrée à l'évaluation annuelle en HAP à Lavéra où les concentrations en BaP étaient très élevées. Courant 2008, un nouvel appareil sera installé en Arles.

Sommaire

<i>I.</i>	<i>Introduction</i>	<i>1</i>
<i>II.</i>	<i>Cadre réglementaire</i>	<i>1</i>
<i>III.</i>	<i>Les HAP au niveau européen</i>	<i>3</i>
<i>IV.</i>	<i>Les Sources</i>	<i>5</i>
<i>V.</i>	<i>La Campagne d'Arles</i>	<i>6</i>
<i>V.1</i>	<i>Les objectifs</i>	<i>6</i>
<i>V.2</i>	<i>Le site de prélèvement</i>	<i>6</i>
<i>V.3</i>	<i>Le déroulement de la campagne</i>	<i>7</i>
<i>V.4</i>	<i>Les résultats</i>	<i>10</i>
<i>VI.</i>	<i>Conclusion</i>	<i>19</i>
	<i>Annexes</i>	<i>20</i>

I. INTRODUCTION

La Quatrième Directive Fille relative aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et métaux lourds a été promulguée le 15 décembre 2004. La surveillance des HAP et des métaux dans l'air ambiant devient de ce fait obligatoire. Les pays membres avaient jusqu'au 15 février 2007 pour mettre en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer aux exigences de la directive.

En 2002 et 2003, AIRFOBEP a participé au programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) en partenariat avec l'ADEME et l'INERIS. Cette participation a permis de documenter un site urbain, sous influence industrielle (notamment d'industries pétrochimiques) sur les concentrations en HAP pendant deux années. Le site choisi était Port-de-Bouc la Lègue [1, 2].

Les années 2004 et 2005 ont été consacrées à des campagnes exploratoires en différents lieux du territoire d'AIRFOBEP. Ces campagnes font l'objet d'un rapport spécifique [3].

Au cours de l'année 2006, deux sites ont fait l'objet d'une campagne de mesure approfondie, celui de Lavéra [4] et celui d'Arles. Ce sont les résultats de ce dernier qui vont être détaillés dans ce rapport, après une brève présentation du cadre réglementaire et des principales sources de HAP.

II. CADRE REGLEMENTAIRE

Dans ce paragraphe vont être détaillées les préconisations de la Quatrième Directive Fille sur les HAP et Métaux Lourds [5, 6].

Valeur cible définie par les états membres

"Les états membres veillent, sans entraîner des coûts disproportionnés, à ce que les concentrations de BaP ne dépassent pas la valeur cible, à compter du 31 décembre 2012."

	Valeur cible* (1)
BaP	1 ng/m ³

Tableau 1 : Valeur cible pour le BaP dans l'air ambiant

(1) Pour le contenu total dans la fraction PM10 calculé en moyenne sur une année civile.

* Cf. Glossaire.



"Les états membres établissent la liste des zones ou des agglomérations où le niveau de BaP est :

- inférieur à la valeur cible, et ils veilleront à maintenir ces niveaux,
- supérieur à la valeur cible, et déterminent les secteurs et les sources qui contribuent au dépassement."

Evaluation des concentrations dans l'air ambiant et des taux des dépôts

"La qualité de l'air ambiant par rapport au BaP est évaluée dans l'ensemble du territoire des Etats membres.

La mesure du BaP est obligatoire dans les zones suivantes :

- a) zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux sont compris entre le seuil d'évaluation supérieur* et le seuil d'évaluation inférieur* (une combinaison des mesures et des techniques de modélisation pourra également être employée),
- b) autres zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux dépassent le seuil d'évaluation supérieur* .

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur*, des techniques de modélisation ou d'estimation objective pourront être utilisées pour évaluer les niveaux."

Seuil d'évaluation	BaP
Seuil d'évaluation supérieur*	60 %
en % de la valeur cible	(0,6 ng/m ³)
Seuil d'évaluation inférieur*	40 %
en % de la valeur cible	(0,4 ng/m ³)

Tableau 2 : Seuils supérieur et inférieur pour le BaP

Mesure fixe

La IV^{ème} directive fille préconise pour les mesures fixes du BaP dans l'air ambiant, un prélèvement tous les trois jours (33% de l'année), avec une saisie minimale des données de 90%.

Mesure temporaire

En ce qui concerne les mesures indicatives du BaP et des HAP complémentaires dans l'air ambiant, un prélèvement tous les six jours (14% de l'année), avec une saisie minimale des données de 90% est préconisé.

HAP concernés

Le BaP est choisi comme composé représentant du risque cancérigène de tous les HAP dans l'air ambiant. Pour évaluer la contribution du BaP, les états membres devront mesurer sur un nombre limité de sites, au minimum, les HAP suivants : B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, IP et DB(ah)A. Les sites de surveillance de ces hydrocarbures aromatiques polycycliques sont implantés au même endroit que les sites de prélèvement pour le BaP et sont choisis de telle sorte que les variations géographiques et les tendances à long terme puissent être identifiées.

Echéancier

Date d'entrée en vigueur de la directive	15 février 2005
Date limite de transposition de la directive	15 février 2007
Date à partir de laquelle, dans les états membres, les concentrations dans l'air ambiant ne doivent pas dépasser les valeurs cibles (1 ng/Nm ³ pour le Benzo(a)Pyrène)	31 décembre 2012
Date limite de communication par les états membres à la commission européenne des méthodes utilisées pour l'évaluation préliminaire de la qualité de l'air	15 février 2007
Date limite de transmission par les états membres à la commission : - des informations sur les zones ou agglomérations où les valeurs cibles ont été dépassées - des données d'évaluation	30 septembre de l'année n+1 à partir de l'année civile 2007 (1 ^{ère} remise d'informations : 30 septembre 2008)

Tableau 3 : Echéancier fixé par la directive européenne [5]

III. LES HAP AU NIVEAU EUROPEEN

EMEP est le programme concerté de surveillance continue et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe. C'est le premier des huit protocoles de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance du 13 novembre 1979 (Convention de Genève), dont la France est partie prenante.

L'EMEP fournit des calculs faits au moyen de modèles appropriés :

- des quantités de polluants,
- des flux transfrontières
- des retombées dans la zone géographique des activités de l'EMEP.

Pour le BaP, les résultats pour l'année 2004 sont les suivants.

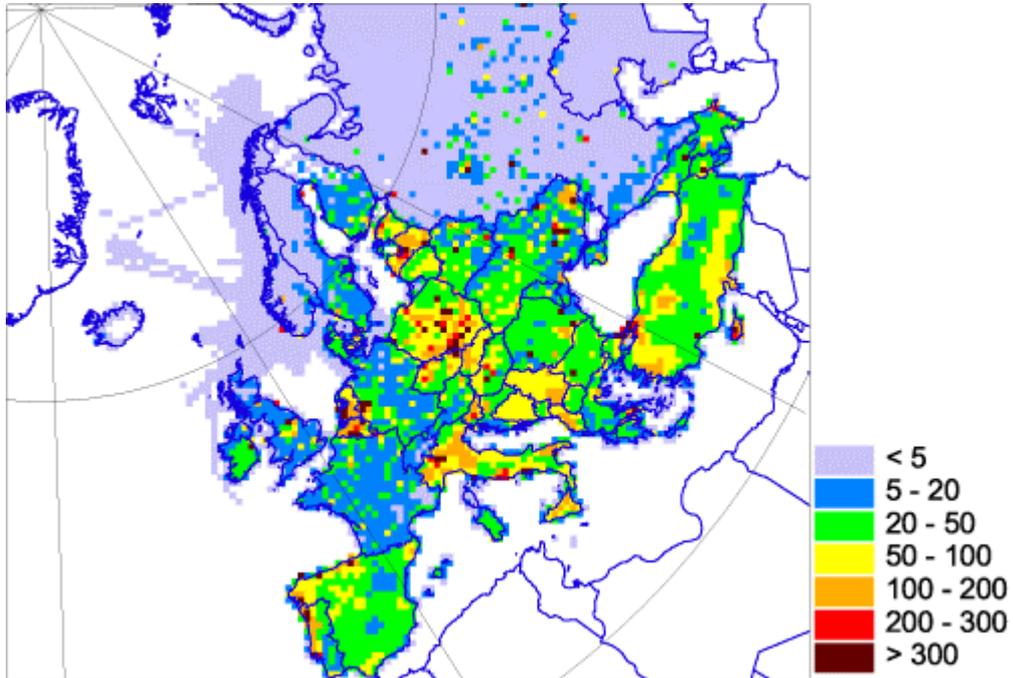


Figure 1 : Distribution spatiale du B(a)P en 2004 ($\text{g}/\text{km}^2/\text{an}$) [7]

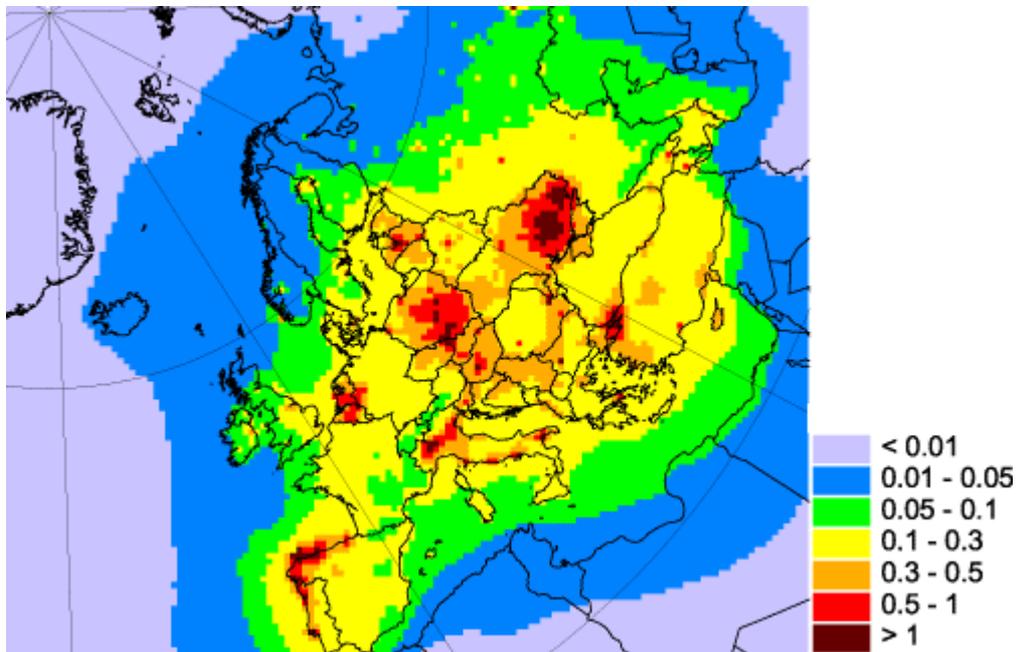


Figure 2 : Moyennes annuelles en BaP en 2004 (ng/m^3)

Ces résultats, issus de modélisation, permettent de relativiser les concentrations entre les différents pays.

IV. LES SOURCES

Les HAP peuvent être utilisés comme des traceurs de sources de pollution. Le tableau suivant présente les HAP prédominants en fonction des différentes sources selon Masclet et al. [8].

HAP	Abbrev.	Chauffage domestique	Véhicule à essence	Véhicule diesel	Usine engrais	Raffinerie pétrole	Centrale électrique à charbon	Usine d'incinération de déchets	Fonderie
Anthracène	ANT					*			
Benzo(a)anthracène	BaA	*			*				*
Benzo(b)fluoranthène	BbF								*
Benzo(k)fluoranthène	BkF								
Benzo(ghi)pérylène	BghiP								
Benzo(a)pyrène	BaP		*						*
Chrysène	CHR	*						*	
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA								
Fluoranthène	FL	*		*	*		*		*
Indéno(123,cd)pyrène	IP		*						
Phénanthrène	PHE			*	*	*	*	*	
Pyrène	PY	*		*		*		*	

Tableau 4 : HAP prédominants dans les émissions de différentes sources [8]

En milieu urbain, la combustion des essences est une source importante d'introduction de HAP dans l'atmosphère, parmi lesquels le benzo[a]pyrène (BaP) (50 à 100 µg par litre de carburant consommé). Les HAP sont toujours émis sous forme de mélange, avec des proportions des divers composés variables selon la source de combustion.

V. LA CAMPAGNE EN ARLES

V.1 Les objectifs

Les objectifs de cette campagne étaient multiples :

- évaluer les concentrations en HAP totaux et en BaP.
- identifier d'éventuelles influences des différentes sources.
- comparer ces concentrations avec celles observées à Lavéra (site industriel) et à Port-de-Bouc (site urbain sous influence industrielle documenté pendant la campagne pilote).



V.2 Le site de prélèvement

Environnement de l'échantillonnage

- Adresse : Jardin d'été, boulevard des Lices
- Typologie et description du site : Station urbaine, en plein cœur de ville.
- Emplacement de l'appareil de mesure : voir carte ci-dessous

Figure 3 : Localisation du point de prélèvement des HAP en Arles.



Paramètres mesurés sur le site

La station pérenne est située de l'autre côté du Boulevard des Lices à 20 m. Elle mesure les particules en suspension (PM10), les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et l'ozone.

V.3 Le déroulement de la campagne

Période de prélèvement

La campagne s'est déroulée en hiver. Les conditions rencontrées sont alors les plus pénalisantes et les concentrations en HAP les plus élevées [1,9]. Ce phénomène s'explique principalement par :

- l'augmentation des émissions avec l'apparition du chauffage domestique comme nouvelle source,
- les processus de dégradation des HAP qui sont moins importants l'hiver,
- la température plus faible maintenant les HAP en phase particulaire,
- une plus grande stabilité des basses couches de l'atmosphère limitant les phénomènes de dispersion.



La campagne s'est déroulée au cours de l'hiver 2006.

Novembre 2006							Décembre 2006						
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5					1	2	3
6	7	8	9	10	11	12	4	5	6	7	8	9	10
13	14	15	16	17	18	19	11	12	13	14	15	16	17
20	21	22	23	24	25	26	18	19	20	21	22	23	24
27	28	29	30				25	26	27	28	29	30	31

Tableau 5 : Journées de prélèvements des HAP

Soit un total de 18 prélèvements de 24 heures. Les prélèvements ont été réalisés avec un préleveur haut-débit (DA-80 de Digital de 30 m³/h) muni d'une tête PM10 (particules inférieures à 10 µm de diamètre). Ces prélèvements ont été récoltés sur filtre (en fibre de quartz) et mousse (en polyuréthane).

HAP mesurés :

Les 12 HAP classiques ont été mesurés sur des pas de temps journaliers.

HAP	Abréviation	Famille [†]
Anthracène	ANT	HAP léger
Benzo(a)anthracène	BaA	HAP lourd
Benzo(b)fluoranthène	BbF	HAP lourd
Benzo(k)fluoranthène	BkF	HAP lourd
Benzo(ghi)pérylène	BghiP	HAP lourd
Benzo(a)pyrène	BaP	HAP lourd
Chrysène	CHR	HAP lourd
Dibenzo(a,h)anthracène	DBahA	HAP lourd
Fluoranthène	FL	HAP léger
Indéno(123,cd)pyrène	IP	HAP lourd
Phénanthrène	PHE	HAP léger
Pyrène	PY	HAP léger

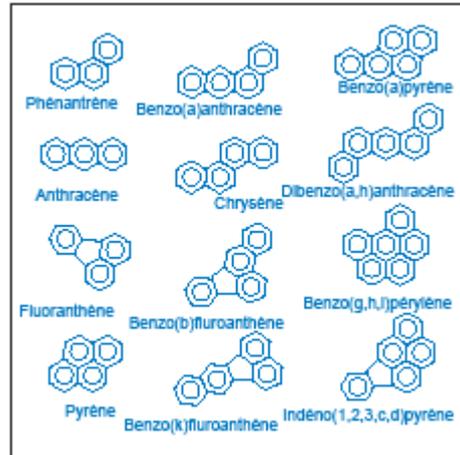


Tableau 6 : HAP mesurés

Conditions météorologiques

Les températures observées pendant la campagne sont reportées sur le graphique suivant.

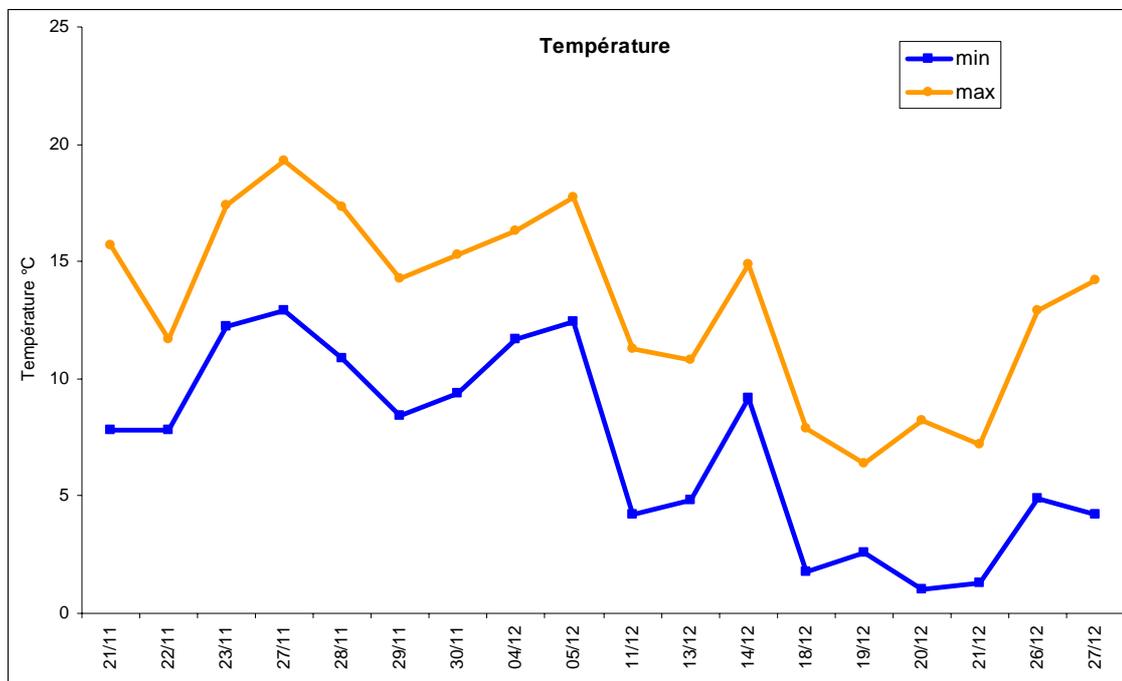


Figure 4 : Températures observées à Martigues Notre-Dame des Marins lors de la campagne de mesure.

[†] Dénomination selon le LCSQA [9]



La pluviométrie enregistrée durant les prélèvements est nulle à l'exception de certains jours où elle reste très faible (cf. Tableau 7).

Date	Pluie (mm)
21/11/2006	1,5
29/11/2006	3,7
30/11/2006	1

Tableau 7 : Pluviométrie à Martigues Notre-Dame des Marins durant la campagne de mesure.

La pluviométrie influence à la baisse les concentrations relevées [9].

Protocole d'analyse

Le mode opératoire de l'analyse est décrit dans l'annexe III. Le BaP est choisi comme composé traceur de l'ensemble des HAP. Dans la logique de l'étude précédente sur Lavéra, il est pris le parti de continuer à analyser les mousses et les filtres séparément. Ainsi, nous pourrons ainsi vérifier le coefficient de corrélation entre le BaP et l'ensemble des HAP.

Pour permettre les comparaisons avec les années précédentes, les résultats sont exprimés en ng/Nm³.

V.4 Les résultats

Les résultats en HAP peuvent s'aborder sous différents angles :

- les concentrations en HAP totaux (somme de tous les HAP) pour chaque journée de prélèvement,
- les teneurs en Benzo(a)Pyrène (concentrations journalières et moyenne sur l'ensemble de la période),
- les concentrations moyennes pour chaque composé sur l'ensemble de la période,
- et les profils particuliers pour chaque journée de prélèvement qui montrent les variations de proportions entre les différents composés.

V.4.1.1 HAP totaux

Tous les résultats sont présentés en annexe I.

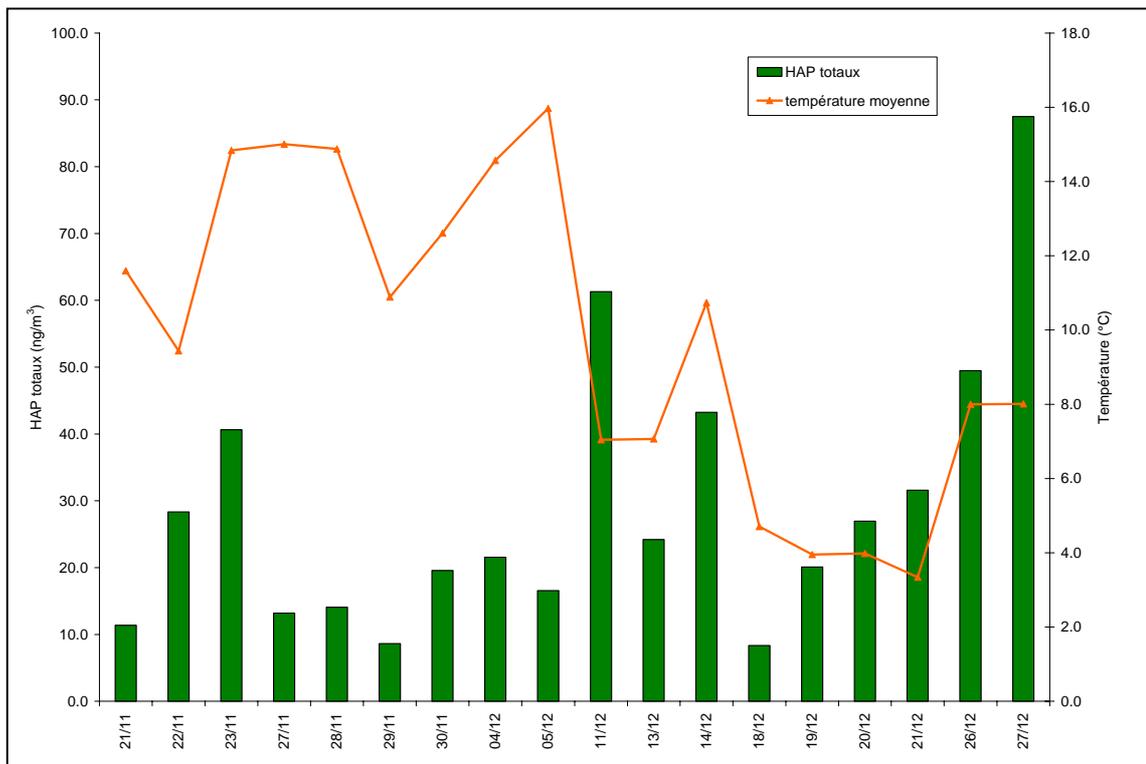


Figure 5 : Concentrations journalières en HAP totaux en Arles.

Il apparaît que :

La journée du 27 décembre montre de très fortes concentrations ($87,50 \text{ ng/Nm}^3$). La moyenne sur l'ensemble des autres journées est de $25,83 \text{ ng/Nm}^3$ seulement.

Les concentrations journalières fluctuent entre $8,63$ et $87,50 \text{ ng/Nm}^3$, ou entre $8,63$ et $61,29 \text{ ng/Nm}^3$ si l'on excepte la journée particulière du 27 décembre. Pour mémoire, les concentrations observées à Lavéra sur le même type de campagne s'échelonnaient entre $11,40$ et $57,17 \text{ ng/m}^3$. Les concentrations en HAP totaux se situent dans la gamme des concentrations observées au niveau national durant le programme pilote, quelque soit le site pour cette période de l'année [12].

Il n'apparaît pas de corrélation avec la température.

Les journées pluvieuses (21, 29 et 30 novembre) sont marquées par des concentrations faibles (phénomène de lessivage), ce qui est corroboré par les résultats du LCSQA [9].

Certains jours présentent des concentrations particulièrement élevées : les 11, 14, 26 et 27 décembre.

Les roses des vents de ces journées sont représentées dans le tableau suivant.

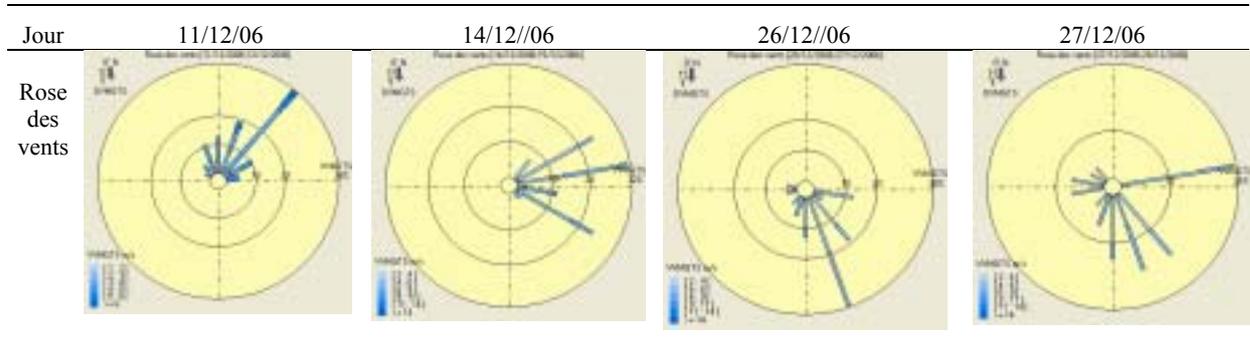


Tableau 8 : Rose des vents des journées marquées par une pollution plus importante en HAP

Ces journées montrent une grande hétérogénéité, tant en direction qu'en vitesse de vent. On ne peut tirer aucune conclusion quant à un effet de panache d'une source de pollution ou un effet de stabilité de l'atmosphère.

La période des vacances scolaires (du 22 décembre au 7 janvier 2007) ne semble pas moins soumise aux pollutions par hydrocarbures, puisque c'est durant cette période que l'on observe la concentration maximale en HAP totaux.

Comparaisons avec les autres polluants

La figure suivante présente les concentrations en HAP totaux en regard avec les polluants mesurés en Arles : SO₂, O₃ et NO_x.

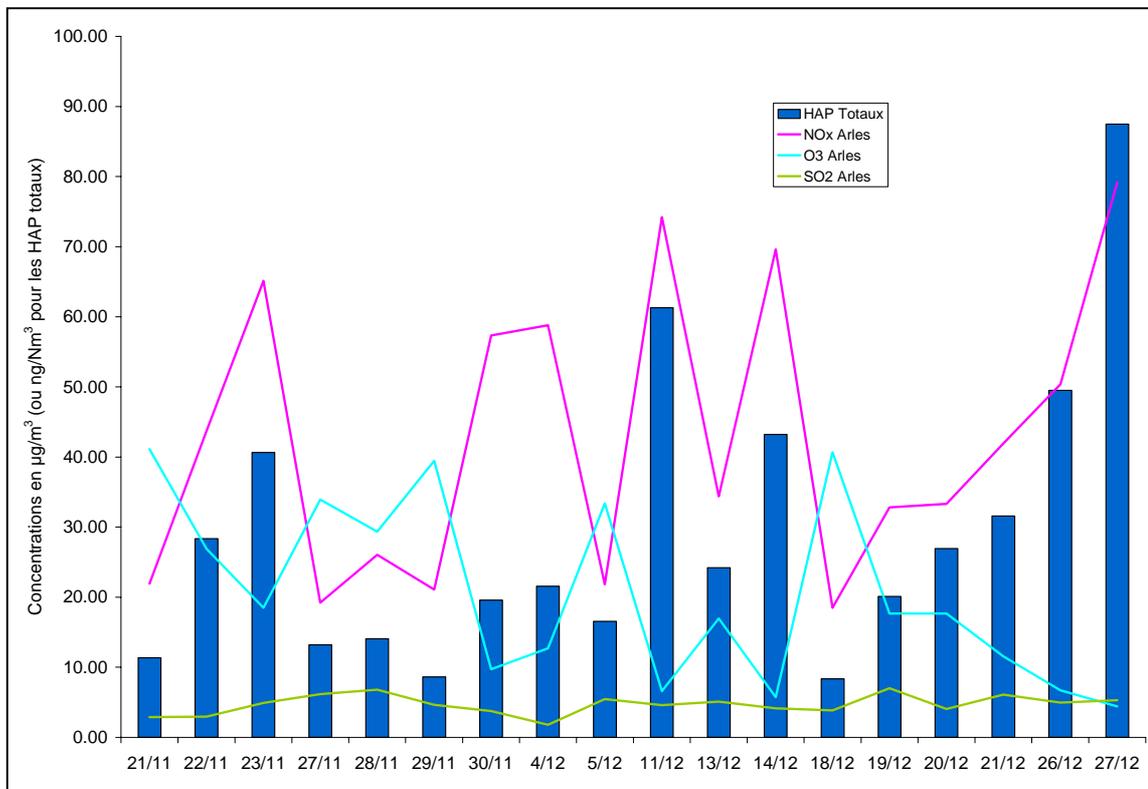


Figure 6 : Comparaison des mesures entre HAP totaux (en ng/Nm³) et les polluants classiques (SO₂, NO_x et O₃)

Une corrélation apparaît avec les oxydes d'azotes, traceurs de l'activité trafic. Mais quelques écarts ressortent, notamment :

- les 30 novembre (jour de petite pluie) et 4 décembre, où les concentrations en HAP sont faibles et les NO_x élevés.
- à l'inverse, une autre source pourrait être impliquée pour expliquer les fortes concentrations en HAP relevées la journée du 27/12, alors que les concentrations en NO_x sont proches de celles observées sur d'autres journées.

Les concentrations en HAP totaux sont très fluctuantes. Elles sont liées aux conditions météorologiques et au trafic urbain entre autres.

V.4.1.2 Benzo(a)Pyrène

Le BaP est le seul polluant réglementé dans la directive européenne [5]. Ce composé a en effet des propriétés cancérigènes reconnues [1]. Il a été démontré qu'il pouvait être utilisé comme marqueur de l'ensemble des HAP. Dans un premier temps, nous vérifierons sa qualité de marqueur des HAP, ensuite nous détaillerons les résultats obtenus en Arles, en les comparant notamment à ceux obtenus précédemment.

En tant que marqueur

La figure suivante présente l'évolution du BaP et des HAP totaux sur les campagnes de mesure.

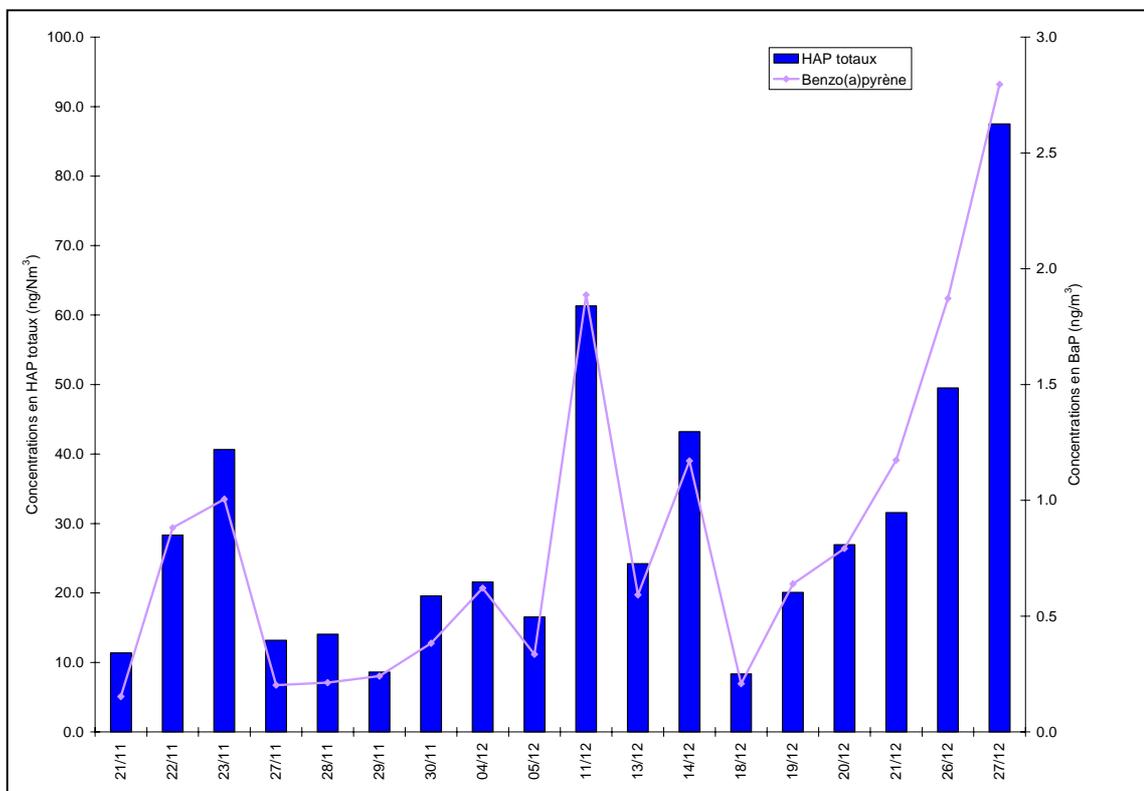


Figure 7 : BaP et HAP totaux en 2006.

Les coefficients de corrélations calculés sur les moyennes journalières sont présentés dans le Tableau 9 .

Coefficient de corrélation (r^2)	2001-2002	2002-2003	Lavéra	Arles
HAP- BaP				
Moyenne des sites pilotes nationaux	0,856	0,790	-	
AIRFOBEP	0,927	0,684	0,740	0,961

Tableau 9 : Coefficients de corrélation entre BaP et les HAP totaux pour AIRFOBEP et les sites nationaux [1]

Le coefficient de corrélation est en accord avec ceux obtenus au niveau national et confirme le benzo(a)pyrène comme traceur de l'ensemble des HAP. On voit que la corrélation est meilleure pour un site urbain comme Arles que pour un site en proximité industrielle comme Lavéra.

Les concentrations observées

Les concentrations journalières relevées en benzo(a)pyrène sont reportées sur le graphique suivant.

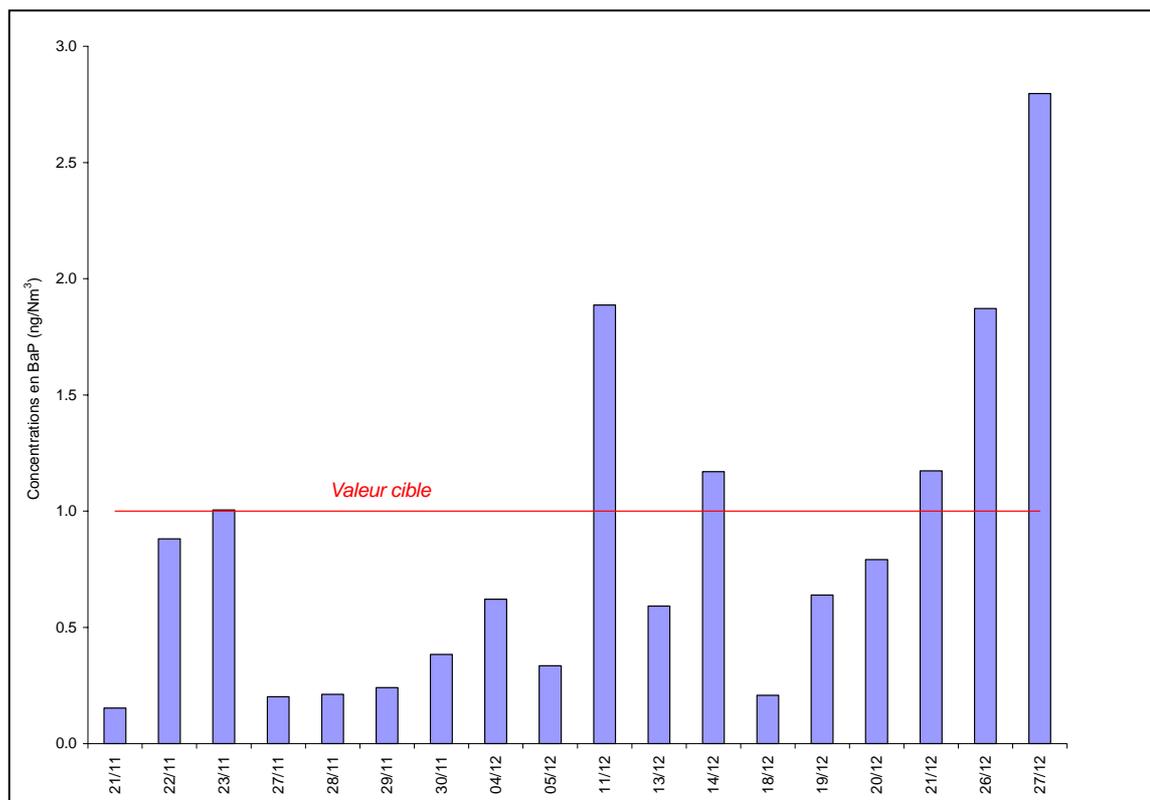


Figure 8: Concentrations journalières en BaP relevées au cours des différents prélèvements.

On observe :

- une fluctuation d'un facteur 20 environ en fonction des journées de prélèvement (min : 0,153 ng/Nm³ et max : 2,796 ng/Nm³).
- 6 journées, sur les 18 de la campagne, présentent une moyenne journalière supérieure à la moyenne annuelle autorisée.

Il faut rappeler que cette campagne a été réalisée en hiver, soit dans des conditions pénalisantes concourant à des concentrations élevées. La moyenne annuelle serait sans doute plus faible.

Comparaison avec Lavéra et Port-de-Bouc

Sur la base de ces moyennes journalières, une moyenne hivernale a été établie. Le Tableau 10 compare cette moyenne aux valeurs obtenues sur les sites de Lavéra et de Port-de-Bouc.

<i>Lieu</i>	<i>Période</i>	Moyenne BaP (ng/Nm³)
Port-de-Bouc [1]	30 sept 2001 – 1 ^{er} avril 2002 (19 prélèvements)	0,654
	Dont 22 janvier – 24 février 2002 (5 prélèvements)	0,926
	30 sept 2002-1 ^{er} avril 2003 (9 prélèvements)	0,277
	Dont 28 janvier 2003 – 22 février 2003 (4 prélèvements)	0,417
Lavéra	19 janvier – 22 février 2006 (17 prélèvements)	1,50
Arles	21 novembre - 27 décembre 2006 (18 prélèvements)	0,84

Tableau 10 : Moyenne hivernale des concentrations en BaP obtenues à Port-de-Bouc, Lavéra et Arles

Les concentrations en Arles sont moins élevées que celles obtenues à Port-de-Bouc en 2002 et à Lavéra sur des périodes hivernales également.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus au niveau national car la moyenne en BaP sur un mois de mesure (21 novembre - 27 décembre) est de 0,84 ng/Nm³, contre 0,98 en moyenne pour les sites urbains du programme pilote et 1,36 pour les sites trafic [12].

Les concentrations en benzo(a)pyrène relevées en Arles sont moins élevées que celles enregistrées sur les périodes hivernales à Port-de-Bouc (2002 et 2003) et à Lavéra (2006). Elles sont inférieures sur le mois de mesure, à la valeur cible annuelle de 1 ng/m³ (0,84 ng/Nm³, soit une concentration dans les conditions ambiantes de 0,92 ng/m³). Il faut rappeler que cette campagne a été réalisée en hiver, soit dans des conditions pénalisantes qui concourent à des concentrations élevées. La moyenne annuelle devrait être inférieure à 0,84 ng/Nm³. Par ailleurs, ces concentrations s'inscrivent dans la gamme des concentrations observées à l'échelon national.

V.4.1.3 Concentrations moyennes

La figure suivante présente les concentrations des différents HAP observées en moyenne pendant la campagne en Arles, avec en regard, celles à Lavéra et à Port-de-Bouc.

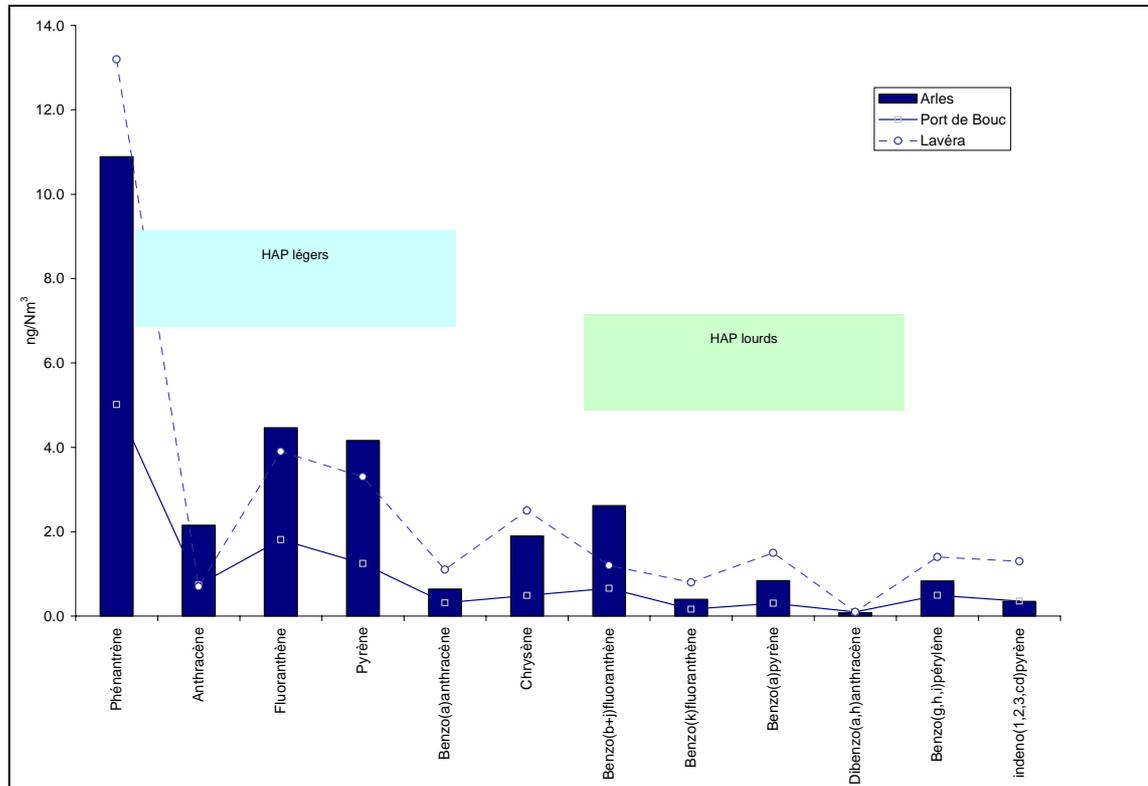


Figure 9 : Concentrations moyennes des HAP en Arles, à Lavéra et à Port-de-Bouc

- Les composés les plus représentés sont : le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène. Ces composés légers sont des marqueurs des véhicules diesels [10].
- Le benzo(b+j)fluoranthène est présent également dans des proportions importantes. Il convient de noter que pour cette campagne le benzo(j)fluoranthène a été mesuré contrairement aux campagnes précédentes. Cela explique en partie au moins, les moyennes supérieures en Arles à celles observées à Port-de-Bouc ou Lavéra. Pour information, sa présence dans l'environnement est uniquement anthropique. Ce composé est issu de la combustion incomplète des hydrocarbures ou du charbon [11].

V.4.1.4 Profils particuliers

Compte tenu du fait que les HAP sont émis par de nombreuses sources, l'objectif est de mettre en évidence des relations entre les abondances individuelles des HAP qui soient caractéristiques d'un type d'émission. L'étude des signatures chimiques des HAP à l'émission, peut se faire selon différentes méthodes :

- l'étude des profils, ou des contributions relatives des différents HAP à la concentration totale,
- le calcul des rapports entre certains HAP.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les profils particuliers ou contributions relatives des différents HAP, selon la méthode utilisée par le LCSQA [12].

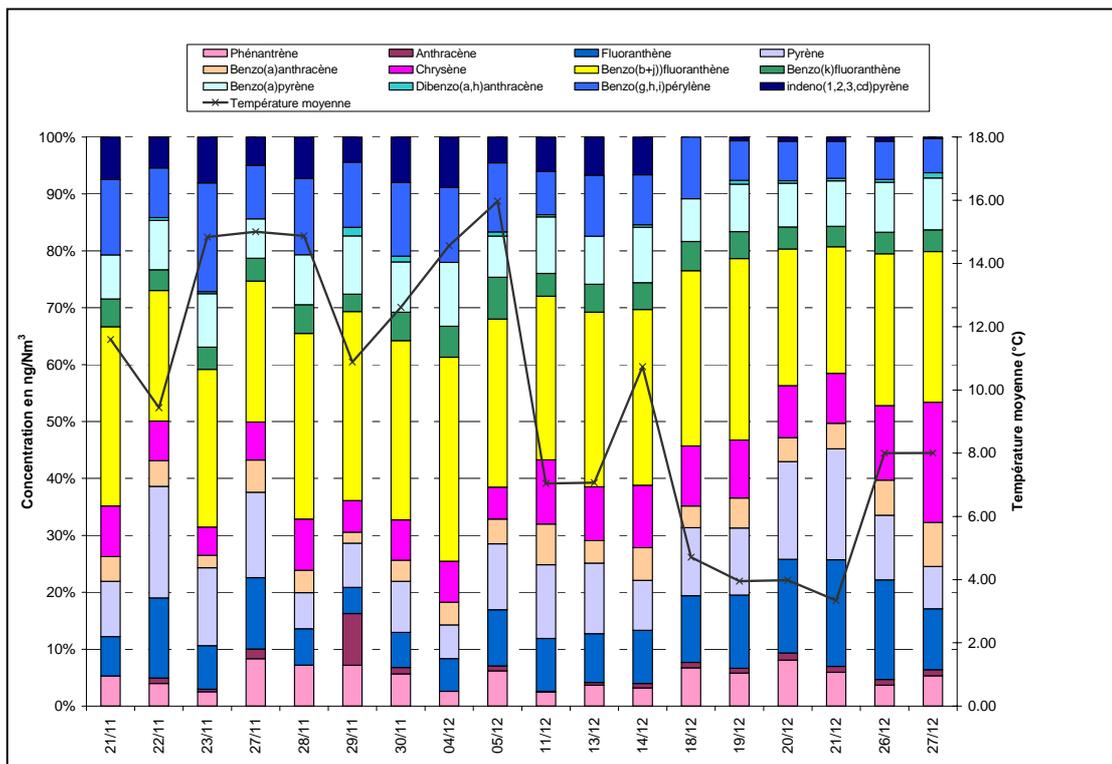


Figure 10 : Profil journalier des HAP particulaires

On peut constater que la contribution des HAP les plus lourds varie de 7 à 27 %. Les journées avec les proportions les plus élevées de HAP lourds (23 et 30 novembre, 4 décembre) peuvent être associées à une contribution majoritaire des véhicules à essence. Ce ne sont pas les journées les plus polluées en HAP.

- Aucune corrélation avec la température ne peut être démontrée. En effet, dans le cas de chauffage domestique à bois, des corrélations peuvent être faites entre la température et le chrysène (cf. Figure 11).

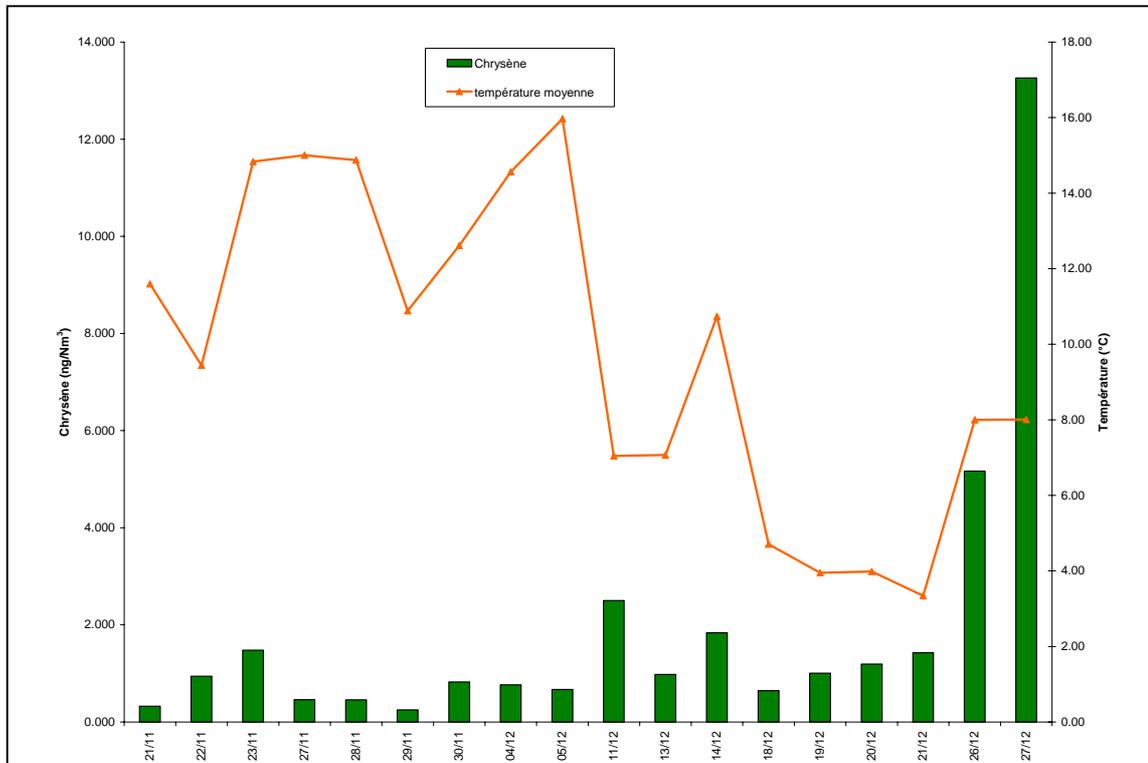


Figure 11 : Concentration en chrysène et température

Dans le cas présent, aucune corrélation ne ressort. La source chauffage domestique à bois peut donc être écartée en tant que source prépondérante de HAP, comme c'était le cas à Lavéra [4]. Par contre, il apparaît que la journée du 27 décembre est particulièrement marquée par le chrysène, ce qui semblerait indiquer une recrudescence du chauffage à bois, pendant cette période de fêtes.

Les concentrations observées ne fluctuent pas en fonction de la température, ainsi la source prépondérante en HAP ne peut être le chauffage domestique à bois.

VI. CONCLUSION

Cette campagne est le pendant de celle réalisée à Lavéra en début d'année 2006. Celle-ci avait pour objectif l'évaluation des HAP et notamment du BaP en proximité industrielle, cette dernière apporte un éclairage sur les concentrations observées en milieu urbain. Ces deux campagnes constituent le volet « évaluation préliminaire » de la stratégie mise en place par AIRFOBEP.

	Lavéra	Arles
typologie	Sous influence industrielle	urbaine
Nb de prélèvements	20	18
Concentration maximale en HAP totaux (ng/Nm ³)	57,17	87,50
Concentration maximale en BaP (ng/Nm ³ /jour)	3,21	2,79
Concentration moyenne en BaP sur l'ensemble des prélèvements (ng/Nm ³ /jour)	1,50	0,84
Coefficient de corrélation entre BaP et HAP totaux (r ²)	0,740	0,960
Origine suspectée	Trafic + industrie	Trafic + chauffage domestique

Tableau 11 : Comparaison des résultats obtenus à Lavéra et en Arles.

Ces résultats confirment la priorité accordée au village de Lavéra dans la stratégie de surveillance mise en place par AIRFOBEP. La deuxième étape de cette stratégie consiste en l'évaluation annuelle des concentrations en HAP et en BaP, sur ces deux sites. Cette évaluation sera réalisée en 2007 sur le site de Lavéra, puis l'acquisition d'un second appareil de mesure en 2008 permettra l'évaluation de la moyenne annuelle en Arles.



ANNEXES

**ANNEXE I****Résultats obtenus (filtres + mousses) en ng /Nm³**

(en ng/Nm ³)	21/11	22/11	23/11	27/11	28/11	29/11	30/11	04/12	05/12	11/12	13/12	14/12	18/12	19/12	20/12	21/12	26/12	27/12
Phénanthrène	5.468	10.252	14.161	5.485	7.042	4.028	8.873	8.230	6.043	20.811	9.947	15.564	3.593	7.8641	10.984	11.420	15.608	30.650
Anthracène	0.743	2.213	3.267	0.659	0.817	0.373	1.395	1.832	0.883	6.226	1.592	3.462	0.225	0.9805	1.625	1.933	3.467	7.114
Fluoranthène	1.498	4.079	6.047	2.264	1.845	1.266	2.551	2.872	2.876	11.172	3.634	8.274	1.284	3.2122	4.300	5.173	7.734	10.330
Pyrène	1.941	4.658	7.947	2.650	2.136	1.124	2.788	3.432	3.008	8.371	3.730	5.965	0.979	2.5309	3.898	4.857	5.961	8.986
Benzo(a)anthracène	0.119	1.055	0.406	0.211	0.155	0.089	0.234	0.311	0.236	1.397	<LD	0.759	0.100	0.4048	0.435	0.657	1.501	2.856
Chrysène	0.324	0.942	1.476	0.459	0.458	0.249	0.824	0.766	0.670	2.501	0.981	1.839	0.645	1.0047	1.191	1.427	5.165	13.259
Benzo(b+j)fluoranthène	0.621	2.332	2.966	0.724	0.789	0.781	1.363	1.983	1.365	5.483	2.158	3.716	0.860	2.4504	2.478	3.268	5.686	8.120
Benzo(k)fluoranthène	0.097	0.371	0.417	0.117	0.122	0.072	0.215	0.301	0.338	0.767	0.347	0.565	0.140	0.3656	0.398	0.529	0.811	1.178
Benzo(a)pyrène	0.153	0.881	1.005	0.202	0.212	0.241	0.383	0.621	0.335	1.887	0.592	1.170	0.208	0.6392	0.792	1.173	1.872	2.796
Dibenzo(a,h)anthracène	<LD	0.113	0.039	<LD	<LD	0.035	0.044	<LD	0.034	0.082	<LD	0.054	<LD	0.0525	0.046	0.067	0.099	0.286
Benzo(g,h,i)pérylène	0.261	0.887	2.044	0.275	0.324	0.269	0.559	0.729	0.560	1.446	0.755	1.058	0.311	0.5353	0.715	0.951	1.431	1.843
indeno(1,2,3,cd)pyrène	0.147	0.552	0.861	0.146	0.176	0.104	0.346	0.490	0.209	1.153	0.471	0.796	<LD	0.0497	0.077	0.114	0.158	0.079
somme	11.37	28.34	40.64	13.19	14.08	8.63	19.58	21.57	16.56	61.29	24.21	43.22	8.35	20.09	26.94	31.57	49.50	87.50

**ANNEXE II****Résultats obtenus (filtres) en ng /Nm³**

(en ng/m ³)	21/11	22/11	23/11	27/11	28/11	29/11	30/11	04/12	05/12	11/12	13/12	14/12	18/12	19/12	20/12	21/12	26/12	27/12
Phénanthrène	0.104	0.404	0.269	0.243	0.175	0.168	0.244	0.145	0.285	0.468	0.258	0.383	0.151	0.446	0.831	0.877	0.781	1.634
Anthracène	0.000	0.096	0.049	0.050	<LD	0.214	0.050	<LD	0.041	0.028	0.035	0.097	0.021	0.065	0.132	0.151	0.218	0.326
Fluoranthène	0.137	1.433	0.819	0.366	0.155	0.109	0.267	0.317	0.456	1.771	0.602	1.124	0.263	0.989	1.700	2.753	3.732	3.291
Pyrène	0.192	1.996	1.464	0.440	0.153	0.183	0.388	0.328	0.535	2.476	0.871	1.054	0.268	0.907	1.769	2.867	2.418	2.289
Benzo(a)anthracène	0.086	0.459	0.234	0.165	0.095	0.045	0.159	0.220	0.199	1.362	0.278	0.689	0.085	0.405	0.435	0.657	1.314	2.372
Chrysène	0.175	0.707	0.530	0.195	0.218	0.131	0.309	0.400	0.258	2.149	0.666	1.318	0.237	0.782	0.942	1.289	2.794	6.496
Benzo(b+j)fluoranthène	0.621	2.332	2.966	0.724	0.789	0.781	1.363	1.983	1.365	5.483	2.158	3.716	0.692	2.450	2.478	3.268	5.686	8.120
Benzo(k)fluoranthène	0.097	0.371	0.417	0.117	0.122	0.072	0.215	0.301	0.338	0.767	0.347	0.565	0.115	0.366	0.398	0.529	0.811	1.178
Benzo(a)pyrène	0.153	0.881	1.005	0.202	0.212	0.241	0.383	0.621	0.335	1.887	0.592	1.170	0.169	0.639	0.792	1.173	1.872	2.796
Dibenzo(a,h)anthracène	<LD	0.049	0.039	<LD	<LD	0.035	0.044	<LD	0.034	0.082	<LD	0.054	<LD	0.053	0.046	0.067	0.099	0.286
Benzo(g,h,i)pérylène	0.261	0.887	2.044	0.275	0.324	0.269	0.559	0.729	0.560	1.446	0.755	1.058	0.243	0.535	0.715	0.951	1.431	1.843
indeno(1,2,3,cd)pyrène	0.147	0.552	0.861	0.146	0.176	0.104	0.346	0.490	0.209	1.153	0.471	0.796	<LD	0.050	0.077	0.114	0.158	0.079

ANNEXE III

Protocole de préparation et installation du matériel du préleveur HAP haut débit

I. Matériel utilisé

1.1. Supports de prélèvement

- Filtres en fibres de quartz, pour la phase particulaire (150 mm de diamètre).
- Mousses en polyuréthane, PUF (diamètre 62 mm et hauteur 77 mm) *, pour la phase gazeuse
- gazeuse

* 1 seule mousse sera utilisée pour chaque prélèvement.

1.2. Conditionnement / emballage

- Boîtes de Pétri : utilisées pour le transport et stockage des filtres.
- Supports de filtre : équipé d'un filtre, il est à installer dans le préleveur.
- Supports de mousse - nacelles : équipée d'une mousse, il est à installer dans le préleveur.
- Papier aluminium : utilisé pour envelopper les boîtes de Pétri et les nacelles (contenant les mousses) ainsi que pour le stockage des filtres et mousses conditionnées avant utilisation.
- Sacs hermétiques pour le transport des échantillons dans la glacière.

1.3. Matériel divers

- Pinces en acier inoxydable : pour la manipulation des filtres et des mousses.
- Gants en latex : pour toute manipulation.
- Réfrigérateurs portatifs : pour le stockage pendant le transport des filtres et des mousses après prélèvement.

II. Conditionnement du matériel, stockage et préparation avant utilisation

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

II.1. Conditionnement / emballage et matériel divers

- Boîtes de Pétri : nettoyage au décon et à l'acide – rinçages successifs à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane *. On laisse sécher sous la hotte sur une surface propre. Une fois propre et sèche la verrerie est placée dans un sac hermétique et rangée dans une armoire.

- Pinces : nettoyage rapide au décon – rinçages successifs à l'eau déminéralisée, à l'acétone et au dichlorométhane *. On laisse sécher sous la hotte sur une surface propre. Les pinces sont ensuite placées dans un sac hermétique et rangées dans une armoire.

- Supports de filtre et nacelles : rinçage à l'eau déminéralisée puis au dichlorométhane *.

ATTENTION : ne pas utiliser d'acétone pour préserver les joints.

II.2 Conditionnement des filtres

Les filtres peuvent être conditionnés par dizaine. Avant de commencer, le four est conditionné à 900°C pendant environ 2 heures. Ensuite, chaque filtre est placé sur une feuille d'aluminium et introduit dans le four chauffé à 500°C. Le conditionnement dure environ 12 heures.



Le stockage avant utilisation des filtres enveloppés individuellement dans du papier d'aluminium, est effectué dans un dessiccateur au laboratoire.

Avant chaque série de prélèvement, au laboratoire, les filtres sont ensuite placés à l'aide des pinces sur leur support, et l'ensemble introduit dans des boîtes de Pétri préalablement conditionnées, puis emballées dans de l'aluminium et placées dans une glacière.

II.3 Conditionnement des mousses

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

Après conditionnement, les mousses sont retirées du soxhlet et enveloppées légèrement de papier aluminium et elles sont déposées sous la hotte toute la nuit pour évaporer le solvant.

Le lendemain, elles sont bien enveloppées dans le papier aluminium et elles sont stockées dans un dessiccateur au laboratoire.

Avant chaque série de prélèvement, au laboratoire, les mousses sont ensuite placées sur leur support, et l'ensemble est emballé dans de l'aluminium et placé dans une glacière.

II.4. Recommandations

- Prévoir un filtre et une mousse supplémentaires dans le cas où un blanc de terrain serait effectué. Les filtres et les mousses se préparent de la même façon, que ce soit pour un prélèvement ou pour un blanc de terrain.

- Prévoir également un filtre et une mousse afin de prévenir tout problème (filtre déchiré pendant le transport par exemple).

- Si cela n'est pas déjà fait, identifier les supports.

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

III. Transport de matériel

Le porte-filtre et la nacelle contenant les supports conditionnés sont transportés dans une glacière sans recommandations spécifiques, si ce n'est de ne pas fumer pendant le trajet, afin d'éviter toute contamination possible par la fumée de cigarettes. Les blancs sont transportés de la même façon et au même endroit que les échantillons.

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

IV. Mise en place / récupération du prélèvement

IV.1 Effectuer les vérifications suivantes

(Vérification sur le High Volume Sampler : ATTENTION récupérer les infos lorsque le préleveur est encore en prélèvement)

1°) Vérifier date et heure sur l'écran principal

2°) Récupérer les infos :

Appuyer sur Menu (F) puis Etats (0), **noter les valeurs** :

· Température Moyenne

· Pression Moyenne

· Volume [Nm³]

· Volume [m³]

· Température Actuelle

· Pression Actuelle

3°) Vérifier les paramètres :

· Date du jour → Menu (F) puis Paramètres (3) et Date et heure (3)

· Durée de prélèvement 1440 min → Menu (F) puis Paramètres (2) et (4)

· Configuration mémoire « Carte PC : mar » : → Menu (F) puis Paramètres (2) et Config mém (0)

4°) Attendre la fin du prélèvement en cours



IV.2 Filtre

Récupération Filtre

- 1°) Pousser le bouton « Changer Off » vers le bas
- 2°) Appuyer sur « Manual Change » jusqu'à ce que le filtre soit positionné dans le réceptacle et le bras mobile revenu à sa position initiale
- 3°) Soulever la tige disque pour dégager le porte filtre
- 4°) Mettre le porte filtre + filtre dans la boîte de Pétri, envelopper de papier aluminium puis insérer le tout dans le sachet plastique et enfin dans la glacière

Installation Filtre

- 1°) Relever la tige disque jusqu'en haut et la main tenir dans cette position
- 2°) Poser le support filtre + filtre en appui sur la roulette et de manière à ce que la grille soit en dessous
- 3°) Actionner brièvement le bouton « Manual Change »
- 4°) Pousser le bouton « Changer Off » vers le haut : le bras doit venir chercher automatiquement le filtre, si celui-ci est correctement positionné. Dans le cas contraire, recommencer à le positionner ou bien le changer : toujours avoir un second porte filtre à disposition

IV.3 Mousse

Installation de la nacelle contenant la nouvelle mousse

- 1°) Enlever les couvercles de protection
- 2°) Positionner la nacelle + mousse dans le système (bien enfoncer jusqu'au fond)
- 3°) Noter le n° de position de la nacelle
- 4°) Appuyer sur Menu (F) puis (1) : indiquer la position de la nacelle
- 5°) Pour démarrer : choisir démarrage à heure préalablement fixée
- 6°) Le plateau porte-cartouches tourne et se positionne au n° de cartouche indiqué

Récupération mousse ayant servi au prélèvement venant de se terminer

- 1°) Récupérer la nacelle
- 2°) Remettre les couvercles de protection
- 3°) Mettre la nacelle dans le papier aluminium, puis dans le sachet plastique et le tout dans la glacière

5. Blancs

Il s'agit de faire subir à un filtre et une mousse le même « trajet » que les échantillons pour repérer d'éventuelles contaminations lors du transport et du stockage. La préparation des blancs est donc identique à celle des échantillons.

6. Manipulation et transport du matériel après le prélèvement

Une fois les prélèvements terminés, les échantillons, enveloppés d'aluminium, sont placés dans une glacière entre 5 et 10°C.

Les échantillons sont transportés au froid, jusqu'au laboratoire où les supports de prélèvement sont aussi récupérés :

- les mousses sont extraites du support et enveloppées dans du papier d'aluminium vierge
- les filtres sont extraits du support et enveloppés dans du papier d'aluminium vierge

Les échantillons sont alors stockés au froid avant extraction. La durée de stockage ne doit pas dépasser 15 jours.

Noter également les dates de réception des supports, ainsi que les dates d'envoi des échantillons.

7. Références bibliographiques

- Etude n°7 – Surveillance des HAP (Recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP préconisés par la IVème directive fille, NOVEMBRE 2004).
- Mode opératoire du DA-80 pour l'utilisation du collecteur de poussières.



Glossaire

AC : Acénaphthène

ACE : Acénaphtylène

ANT : Anthracène

B(a)A : Benzo(a)anthracène

BaP : Benzo(a)pyrène

B(b)F : Benzo(b)fluoranthène

B(e)P : Benzo(e)pyrène

B(ghi)P : Benzo(g,h,i)perylène

B(k)F : Benzo(k)fluoranthène

CG/GC : Chromatographie en phase gazeuse

CHR : Chrysène

COR : Coronène

DB(ah)A : Dibenzo (a,h)anthracène

Dépôt total ou global : Masse totale de polluants qui est transférée de l'atmosphère aux surfaces (c'est-à-dire, sol, végétation, eau, bâtiments, etc.) sur une zone donnée dans une période donnée

EPA : Environmental Protection Agency

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme

FL : Fluoranthène

FLN : Fluorène

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

IARC : Centre International de Recherche sur le Cancer

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

IP : Indeno(1,2,3-cd)pyrène

ISO : the International Organization for Standardization

MS/SM : spectrométrie de masse

NAP : Naphtalène

NIST : National Institute of Standards and technology

PE : Perylène

PHE : Phénanthrène

PM10 : matière particulaire de taille inférieure à 10 µm

PY : Pyrène

Seuil d'évaluation supérieur : Niveau en-dessous duquel, conformément à l'article 6, paragraphe 3, de la directive 96/92/CE, une combinaison de mesures et de techniques de modélisation peut être employée pour évaluer la qualité de l'air ambiant



Seuil d'évaluation inférieur : Niveau en-dessous duquel, conformément à l'article 6, paragraphe 4, de la directive 96/62/CE, seules les techniques de modélisation ou d'estimation objective doivent être employées pour évaluer la qualité de l'air ambiant

Valeur cible : Concentration dans l'air ambiant fixée dans le but d'éviter de prévenir ou de réduire les effets nuisibles pour la santé des personnes et l'environnement qu'il convient, si possible, de respecter dans un délai donné

UV : Ultra-Violet

Bibliographie

- [1] AIRFOBEP, *Participation au programme pilote de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*, septembre 2004.
- [2] LCSQA, Leoz E. *Bilan du programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Ineris, novembre 2004.
- [3] AIRFOBEP, *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : campagnes exploratoires 2004-2005* octobre 2006.
- [4] AIRFOBEP, *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : campagnes exploratoires à Lavéra* septembre 2006.
- [5] Directive 2004/107/CE *concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant*, 15 décembre 2004.
- [6] LCSQA, Leoz E., *Recommandations pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) préconisés par la IVème directive fille*, Ineris, novembre 2004.
- [7] http://www.msceast.org/pops/results_map_bap.html
- [8] Masolet P., Nikolau K. et Mouvier G., *Identification des sources d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques particulières dans l'atmosphère urbaine*. In physico-chemical behavior of atmospheric pollutant. Proceeding of the third European Symposium held in Varese Italy, 10-12 avril 1984, 616-626.
- [9] LCSQA, Leoz E., *Caractérisation des zones non couvertes par le programme pilote HAP : Campagne hivernale en Isère*, Ineris, novembre 2005.
- [10] LCSQA, Bocquet N., *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Ineris, novembre 2004.
- [11] INERIS, Pichard A., *Benzo(b)floranthène*, 2 février 2005.
- [12] LCSQA, Leoz E., *Programme pilote national de surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Ineris, décembre 2003.