



HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)¹

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

Rédaction : MIGNE Virginie, CLAUDE Théo

Vérification : QUERON Jessica

Approbation : MORIN Anne

1. Physico-chimie^{2, 3, 4, 5, 6}

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, ou HAP, sont des composés organiques provenant principalement de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de matières organiques. Ils sont issus de l'association d'au minimum 2 cycles benzéniques et sont donc constitués de cycles aromatiques accolés de façon linéaire, angulaire ou en grappe. Compte tenu de la diversité des sources d'émissions des HAP, des possibilités d'isoméris étendues et de leur réactivité avec certaines espèces oxydantes (radicaux libres, ozone, oxydes d'azote), plus d'une centaine de HAP et de leurs dérivés (nitrés, oxygénés ou alkylés) peuvent être dénombrés dans l'atmosphère.

Les propriétés physiques des HAP dépendent de leur masse moléculaire, de leur pression de vapeur saturante, de leur structure chimique et des conditions environnementales et climatiques (température, pression, humidité) du milieu dans lequel ils se trouvent. La partition de ces composés entre la phase solide et la phase gazeuse est développée dans le chapitre 2.

Hormis les conditions de dispersion atmosphérique locale (stabilité atmosphérique, phénomènes d'inversion de température, topographie de l'environnement proche), le temps de séjour et le transport des HAP dans l'atmosphère dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels figurent notamment :


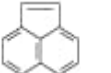
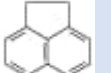
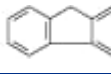

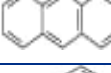
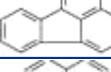
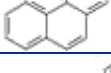
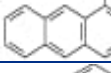
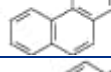
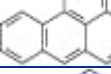
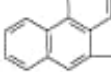
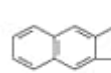
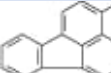
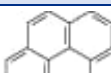
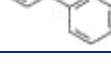
- La répartition gaz/particules des HAP ;
- Pour les HAP adsorbés sur des particules, la taille et la nature de celles-ci (à l'air ambiant la majorité des HAP particulaires sont adsorbés sur des particules fines de diamètre inférieur à 1 μm) ;
- Les conditions météorologiques (vent, précipitation accentuant les retombées locales...).

Ainsi, les HAP sont sujets à des phénomènes de transport de longue et courte distance et sont majoritairement éliminés de l'atmosphère par dépôt sec ou humide vers les sols et les eaux de surface. Le temps de séjour des HAP dans l'atmosphère peut donc varier de quelques heures à plusieurs jours.

Bien que n'étant pas cités dans la liste déclaratoire de la Convention de Stockholm portant sur les polluants organiques persistants (POP), ils sont répertoriés en tant que tels par le protocole d'Arrhus de 1998 qui fixe pour les inventaires d'émissions le choix de 4 HAP : benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et Indéno[1,2,3-cd]pyrène.

Le tableau 1 rassemble les informations relatives aux propriétés physico-chimiques et à la toxicité des 16 HAP définis substances prioritaires par l'US EPA.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques et toxicité de 16 HAP

HAP (n° CAS)	Abréviations	Formule Brute	Représentation moléculaire	Masse moléculaire (g/mol)	Log Koe	Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg/L)	Tension de vapeur à 20-25°C (mm Hg)	Classe IARC ⁷
Naphtalène (91-20-3)	Naph	C ₁₀ H ₈		128,2	3,50	3,17 .10 ¹	9 .10 ⁻²	2B
Acénaphtylène (208-96-8)	Acy	C ₁₂ H ₈		152,2	3,98	3,93	2,9 .10 ⁻²	-
Acénaphthène (83-29-9)	Ace	C ₁₂ H ₁₀		154,2	3,50	1,93	4,47 .10 ⁻³	3
Fluorène (86-73-7)	Flu	C ₁₂ H ₁₀		166,2	4,18	1,68 - 1,98	3,2 .10 ⁻⁶	3
Phénanthrène (85-01-8)	Phe	C ₁₃ H ₁₀		178,2	4,45	1,20	6,8 .10 ⁻⁴	3
Anthracène (120-12-7)	Ant	C ₁₄ H ₁₀		178,2	4,07	7,6 .10 ⁻²	6 .10 ⁻³	3
Fluoranthène (206-44-0)	Flt	C ₁₆ H ₁₀		202,3	4,90	2 .10 ⁻² - 2,6 .10 ⁻²	5 .10 ⁻⁶	3
Pyrène (129-00-0)	Pyr	C ₁₆ H ₁₀		202,3	4,88	7,7 .10 ⁻²	2,5 .10 ⁻⁶	3
Benzo[a]anthracène (56-66-3)	B[a]A	C ₁₈ H ₁₂		228,3	5,61	1 .10 ⁻²	2,2 .10 ⁻⁸	2B
Chrysène (218-01-9)	Chr	C ₁₈ H ₁₂		228,3	5,16	2,8 .10 ⁻³	6,3 .10 ⁻⁷	2B
Benzo[a]pyrène (50-32-8)	B[a]P	C ₂₀ H ₁₂		253,2	6,06	2,3 .10 ⁻³	5,6 .10 ⁻⁹	1
Benzo[b]fluoranthène (205-99-2)	B[b]F	C ₂₀ H ₁₂		252,3	6,04	1,2 .10 ⁻³	5,0 .10 ⁻⁷	2B
Benzo[k]fluoranthène (207-08-9)	B[k]F	C ₂₀ H ₁₂		252,3	6,06	7,6 .10 ⁻⁴	2,8 .10 ⁻⁹	2B
Indeno[1,2,3-cd]pyrène (193-39-5)	IP	C ₂₂ H ₁₂		276,3	6,58	6,2 .10 ⁻²	≈ 10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁶	2B
Benzo[ghi]perylène (191-24-2)	B[ghi]P	C ₂₂ H ₁₂		276,3	6,50	2,6 .10 ⁻⁴	9,59 .10 ⁻¹¹	3
Dibenz[ah]anthracène (53-70-3)	D[ah]A	C ₂₂ H ₁₄		278,4	6,84	5 .10 ⁻⁴	1 .10 ⁻¹⁰	2A

La répartition des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l'atmosphère est déterminée par la pression de vapeur saturante des composés et la température ambiante. En effet, les HAP les plus légers et dont les tensions de vapeur sont élevées, seront présents en majorité dans la phase gazeuse alors que les HAP les plus lourds, dont les pressions de vapeur saturante sont plus faibles, seront plutôt majoritairement présents dans la phase particulaire. Ainsi, à l'air ambiant on considère généralement que les HAP possédant moins de 3 cycles aromatiques sont majoritairement présent sous forme gazeuse et que les HAP présentant plus de 4 cycles aromatiques sont principalement présents sous formes particulaires. Entre les deux, pour les HAP possédant 3 à 4 cycles aromatiques, la répartition de ces composés peut se faire à la fois en phase gazeuse et particulaire.

Ainsi, selon les HAP que l'on souhaite mesurer, il pourra être suffisant de se contenter d'un prélèvement de la phase particulaire, ou au contraire, mettre en œuvre un prélèvement simultané des phases particulaire et gazeuse.

2. Quels HAP considérer ?^{8, 9, 10, 11}

Face au nombre élevé de HAP pouvant être rencontrés sous forme de mélange dans l'atmosphère, il est nécessaire de cibler les HAP nécessitant une surveillance prioritaire.

A l'air ambiant, la IV^{ème} directive fille (2004/107/CE) impose aux états membres la surveillance nationale du benzo[a]pyrène (B[a]P) sur l'ensemble de leurs sites de surveillance des HAP ainsi que d'une liste supplémentaire de HAP « sur un nombre limité de sites ». Les composés supplémentaires à mesurer sont au minimum : benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) et le dibenz[ah]anthracène (D[ah]A). Le B[a]P est utilisé à l'air ambiant en tant que traceur de la cancérogénèse totale des HAP.

A l'émission, la norme NF X 43-329 précise que les composés représentant la famille des HAP sont : B[a]A, B[k]F, B[b]F, B[a]P, D[ah]A, IP, benzo[ghi]pérylène (B[ghi]P) et fluoranthène.

Par ailleurs, à l'échelle internationale, le terme HAP peut regrouper différents composés prioritaires selon le contexte (liste non exhaustive) :

- Protocole d'Arrhus de 1998, 4 HAP : B[a]P, B[b]F, B[k]F et IP ;
- Le groupe Borneff servant de référence à l'OMS, 6 HAP : B[a]P, B[b]F, B[k]F, IP, B[ghi]P et fluoranthène ;
- La Directive cadre Européenne sur l'eau DCE 2006/16, 8 HAP : B[a]P, B[b]F, B[k]F, IP, B[ghi]P, Fluoranthène, Anthracène et Naphtalène ;
- L'US EPA, 16 HAP (cf. tableau 1).

Dans l'optique de la surveillance d'une source ponctuelle industrielle, nous recommandons à l'air ambiant la mesure, au minimum, des **7 HAP préconisés par la IV^{ème} directive fille**. Eu égard à leur toxicité et par souci de conformité avec les pratiques de surveillance adoptées par les AASQA, la liste des HAP à prendre en considération est donc au minimum : B[a]P, B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP, D[ah]A.

Compte tenu des tensions de vapeur extrêmement faibles pour ces 7 composés, et donc de leur présence dans l'air ambiant essentiellement sous forme particulaire, le rapport LCSQA¹² indique qu'un simple prélèvement dans le compartiment particulaire est suffisant pour ces 7 HAP.

L'ensemble des informations relatives aux principaux groupes auxquels les HAP peuvent être rattachés ainsi que leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Principaux groupes de HAP considérés et compartiments de mesure

HAP	US EPA (16 HAP)	DCE 2006/16 (8 HAP)	NF X 43-329 (8 HAP)	Directive 2004/107/CE (7 HAP)	Bornef (6 HAP)	Protocole d'Arhus (4 HAP)	Compartiments de mesure à privilégier
Naphtalène	X	X					Gaz
Acénaphtylène	X						Gaz
Acénaphène	X						Gaz
Fluorène	X						Gaz et Particules
Phénanthrène	X						Gaz et Particules
Anthracène	X	X					Gaz et Particules
Fluoranthène	X	X	X		X		Gaz et Particules
Pyrène	X						Gaz et Particules
Benzo[a]anthracène	X		X	X			Particules
Chrysène	X						Particules
Benzo[a]pyrène	X	X	X	X	X	X	Particules
Benzo[b]fluoranthène	X	X	X	X	X	X	Particules
Benzo[k]fluoranthène	X	X	X	X	X	X	Particules
Benzo[j]fluoranthène				X			Particules
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	X	X	X	X	X	X	Particules
Benzo[ghi]perylène	X	X	X		X		Particules
Dibenz[ah]anthracène	X		X	X			Particules

Valeurs de gestion

Les valeurs réglementaires sont données à titre indicatif, il est recommandé de se reporter au rapport « Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 30/06/2020 » (Ineris-20-200358-2190502-v 3.0 – Mai 2021) mis à jour tous les deux ans.

2.1. Concentration dans l'air ambiant

Dans le cadre de sa politique de surveillance de la qualité de l'air, l'Union Européenne réglemente la surveillance de polluants particulaires. La quatrième directive fille (2004/107/CE) rend obligatoire la mesure des HAP et des métaux.

A ce jour, parmi les HAP, **seul le B[a]P fait l'objet d'une valeur cible dans l'air ambiant**. La valeur cible pour le B[a]P, définies dans le décret n° 2010-1250 du 21/10/2010 relatif à la qualité de l'air, sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Valeur cible du B[a]P dans l'air ambiant

Valeur cible *
1 ng/m ³
<small>* Moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction PM₁₀. Le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes</small>

2.2. Dépôts atmosphériques

A ce jour, il n'existe aucune valeur de gestion pour les HAP mesurés dans les dépôts atmosphériques.

3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques

Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.

3.1. Concentrations dans l'air ambiant

Les niveaux de concentrations annuels en HAP peuvent varier de manière importante selon la typologie et la topographie du site de surveillance. Un bilan national des concentrations de HAP a été réalisé par le LCSQA à partir d'une compilation des données sur les concentrations mesurées par les différentes AASQA¹³. Cela a permis d'établir des cartographies nationales des niveaux de concentrations en B[a]P et de la contribution du B[a]P au mélange des 7 HAP de la directive fille 2004/107/CE (ratio B[a]P / Σ 7 HAP).

Les concentrations annuelles en B[a]P pour l'année 2010 sont présentées selon la typologie des sites et selon la saison (Figure 1 et Figure 2).

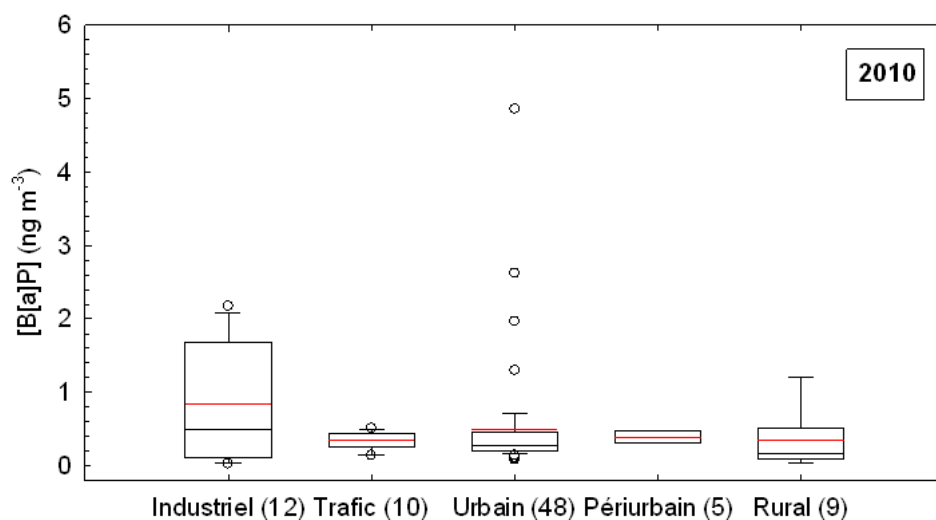


Figure 1 : Boîtes à moustaches des concentrations moyennes annuelles en B[a]P selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010 (nombre de sites). Le trait en rouge représente la valeur moyenne.

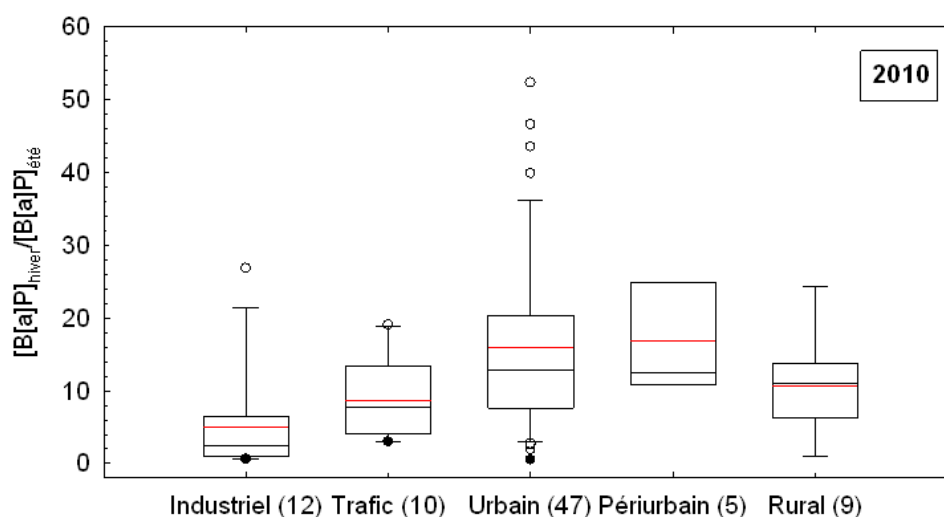


Figure 2 : Boîtes à moustaches des rapports de concentrations moyennes en en B[a]P saison froide/saison chaude pour 2010 (nombres de sites). Le trait en rouge représente la valeur moyenne.

Les concentrations moyennes annuelles en B[a]P sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 ng/m³ en valeur médiane selon la typologie de site considéré. C'est autour des sites industriels que sont observées les concentrations en B[a]P les plus importantes. Un impact saisonnier sur les niveaux de concentrations en B[a]P est observé.

En saison froide, les concentrations moyennes sont environ 10 à 20 fois plus élevées que celles observées en saison chaude. Les rapports saisonniers sont très différents entre les différentes typologies de sites et variables au sein d'une même typologie. La différence saisonnière est plus

importante sur les sites urbains et périurbains, et dans une moindre mesure les sites ruraux. Cette différence saisonnière peut être expliquée par la présence du chauffage résidentiel en tant que source additionnelle en HAP, une photochimie et donc une dégradation du B[a]P moins importante, et des conditions météorologiques particulières (inversion thermique).

Sur les sites proches des sources directes d'émissions des HAP (industriels et trafics), les rapports saisonniers sont les plus faibles, de l'ordre de 2 à 16. Cela peut être expliqué par l'émission régulière voire constante du B[a]P par les sources à proximité, en combinaison avec un faible temps de séjour dans l'atmosphère qui induit une faible dégradation par photolyse ou par réaction photochimique.

Les contributions moyennes annuelles du B[a]P au mélange des 7 HAP de la directive fille 2004/107/CE (ratio B[a]P / $\Sigma 7$ HAP) pour l'année 2010 sont présentées selon la typologie des sites et selon la saison (Figure 3 et Figure 4).

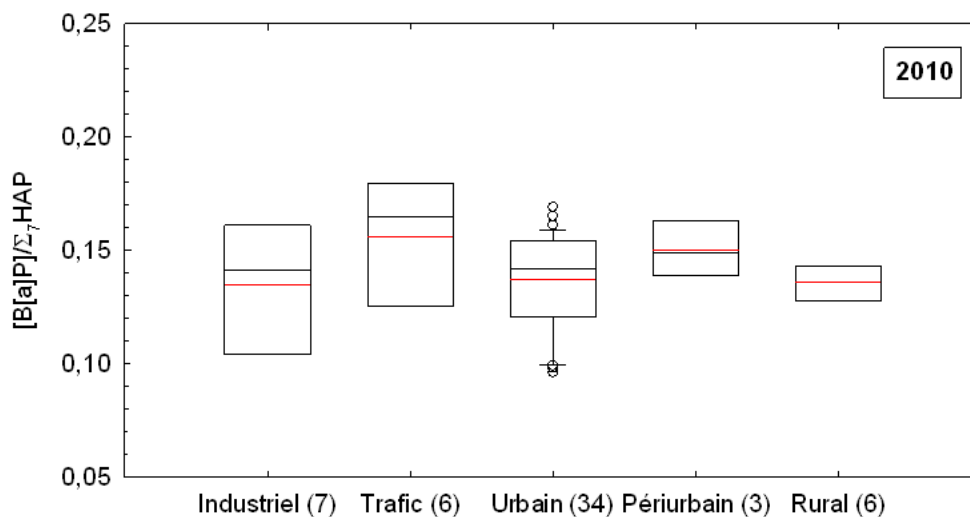


Figure 3 : Boîtes à moustaches des ratios moyens annuels $B[a]P / \Sigma 7 \text{ HAP}$ selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010 (nombre de sites). Le trait en rouge représente la valeur moyenne

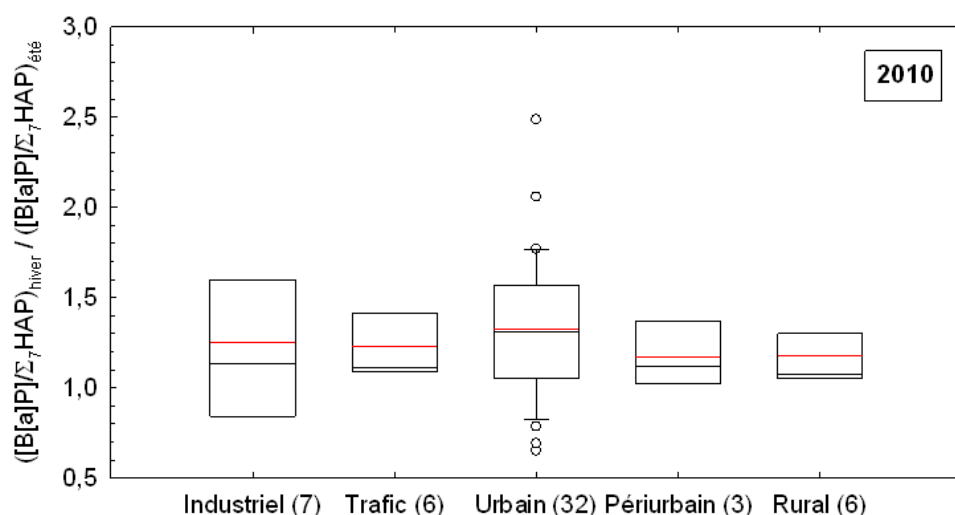


Figure 4 : Boîtes à moustaches des rapports des ratios moyens annuels B[a]P / $\Sigma 7$ HAP saison froide/saison chaude selon la typologie du site de prélèvements pour l'année 2010 (nombre de sites). Le trait en rouge représente la valeur moyenne

La contribution du B[a]P représente en moyenne 12 à 16% du mélange des 7 HAP quelle que soit la typologie du site considéré. Les ratios B[a]P / $\Sigma 7$ HAP hivernaux sont globalement plus importants que ceux observés en saison chaude, avec un rapport compris entre 1 et 1,5 (ratio 50% plus important en hiver qu'en été). La contribution du B[a]P aux 7 HAP semble stable en moyenne annuelle mais variable entre la saison chaude et la saison froide. Cela est en liaison, comme pour les niveaux de concentrations en B[a]P, avec l'activité photochimique et le nombre de sources potentielles de HAP (chauffage en hiver). Cette variabilité saisonnière souligne la nécessité de quantifier non seulement le B[a]P dans l'atmosphère mais également les 6 autres HAP de la directive 2004/107/CE. En effet, la directive spécifie bien de vérifier et contrôler que la contribution du B[a]P au mélange des HAP est constante.

La base de données Geod'Air¹⁴ recense les valeurs de fond en France. Le tableau 2 présente les valeurs mesurées dans différents types d'environnements entre 2019 et 2021.

Tableau 4 : Valeurs de fond en benzo(a)pyrène mesurées en France métropolitaine

Environnements	Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Nombre de stations
Rural	0,2	10
Industriel	0,5	6

Pour la moitié des composés, la concentration moyenne maximale dans l'air est observée au droit des stations sous influence industrielle. Pour l'autre moitié, la concentration moyenne maximale est observée au droit des stations de fond (majoritairement en implantation rurale près des villes et dans une moindre mesure en implantation urbaine).

Tableau 5 : Concentrations moyennes toutes implantations confondues en France métropolitaine (2017-2019)

polluant	Moyenne de Valeurs en ng/m3	Min. de Valeurs en ng/m3	Max. de Valeurs en ng/m3	Nb de Valeurs moy.ann.	Centile 25 en ng/m3	Centile 50 en ng/m3	Centile 75 en ng/m3
Benzo(a)anthracene	0,24	0,01	2,1	114	0,08	0,12	0,23
Benzo(a)pyrene	0,27	0,02	2,4	146	0,09	0,17	0,27
Benzo(b)fluoranthene	0,42	0,03	2,8	115	0,17	0,25	0,38
Benzo(e)pyrene	0,39	0,03	1,9	63	0,16	0,21	0,33
Benzo(ghi)perylene	0,32	0,06	1,9	94	0,17	0,23	0,32
Benzo(j)fluoranthene	0,23	0,02	1,6	112	0,10	0,15	0,21
Benzo(k)fluoranthene	0,19	0,01	1,2	112	0,08	0,11	0,18
Chrysene	0,44	0,03	2,1	61	0,17	0,23	0,38
Dibenzo(ah)anthracene	0,03	0,01	0,1	87	0,01	0,02	0,03
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,29	0,03	2,0	114	0,14	0,20	0,30

Le naphthalène ne fait pas partie de la liste des six HAP que les États membres doivent mesurer à minima, conjointement au benzo(a)pyrène, dans le cadre de la directive 2004/107/CE. Il fait néanmoins l'objet de plusieurs campagnes de mesures conduites par les AASQA et les laboratoires de recherche français. En 2018, dans le cadre de ses travaux d'expertise sur les polluants émergents, l'Anses a étudié les données issues de ces campagnes de mesures

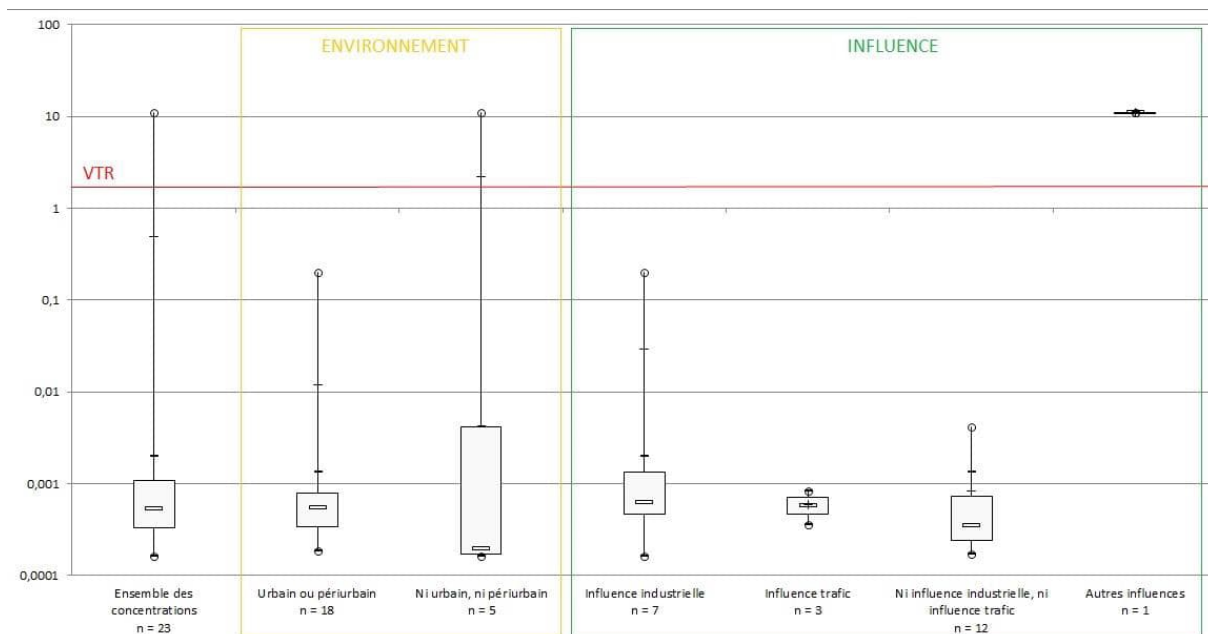


Figure 5 : Concentrations moyennes des campagnes de mesures du naphthalène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) selon différentes typologies

De cet exercice, le naphthalène a été classé par l'Anses comme « polluant prioritaire » pour une hiérarchisation en vue d'une surveillance future.

3.2. Dépôts atmosphériques

La IV^{ème} directive fille prévoit également la surveillance à l'air ambiant des dépôts totaux (sec et humide) des 7 HAP, avec un point de prélèvement rural tous les 100 000 km², soit 6 sites pour le territoire français. Néanmoins, la prise en considération des dépôts de HAP dans la politique de surveillance de la qualité de l'air ainsi que le choix et l'instrumentation des 6 sites n'a eu lieu que très tardivement et, à ce jour, très peu de données sont disponibles. La norme NF EN 15980¹⁵ relative à détermination du B[a]A, B[b]B, B[j]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A et IP dans les dépôts atmosphériques renseigne néanmoins sur les concentrations rencontrées lors des essais de comparaison préliminaires à l'établissement de la norme.

La mesure des dépôts atmosphériques est réalisée en France par l'observatoire MERA (Mesure et Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmosphérique à longue distance) qui est un dispositif de surveillance de la pollution de fond faisant partie intégrante du dispositif national de surveillance de la pollution atmosphérique. Il se compose en 2020 de 12 stations de mesure réparties sur l'ensemble du territoire français métropolitain destinées à la surveillance et à la caractérisation de pollution atmosphérique de fond rencontrée dans des **zones rurales**. Les données sont rendues disponibles dans les bases de données de qualité de l'air nationale (LCSQA Geod'Air) et européenne (EMEP EBAS). Dans ce cadre une surveillance réglementaire des dépôts totaux est réalisée pour **sept HAP** (B[a]P, B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP, D[ah]A) et **quatre métaux** (Cd, As, Pb, Ni) en accord avec la directive 2004/107/CE, sur sept sites du dispositifs MERA répartis sur l'ensemble du territoire.



Figure 6 : : localisation des stations du réseau MERA

Les flux de dépôts atmosphériques moyens de fond en zone rurale ont été calculés à partir des 449 données mensuelles capitalisées entre 2014 et 2021. Pour benzo(a)pyrène, le flux de dépôts atmosphériques moyen est de **7,3 ng/m²/j en zone rurale** et pour la somme des 7 HAP (B[a]P,

B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, IP, D[ah]A), flux de dépôts atmosphériques moyen est de **49 ng/m²/j** en zone rurale.

4. Méthodes de mesures des concentrations

Pour les HAP, pour les substances avec moins de trois cycles, on se retrouve dans une configuration de surveillance type COV (mesure des concentrations des phases gazeuses) ; pour les autres, on se retrouve dans une configuration de surveillance type métaux (mesure des concentrations particulières associée au PM₁₀ dans l'air ainsi que des dépôts atmosphériques particuliers).

Les mesures des HAP dans l'air sont réalisées par des méthodes manuelles. Le LCSQA a d'ailleurs rédigé un guide complet de recommandations pour le prélèvement et l'analyse de ces composés dans l'air ambiant et dans les dépôts atmosphériques.

A ce jour, parmi les HAP, **seul le B[a]P est réglementé**. Aussi, le B[a]P se trouvant majoritairement en phase particulaire, le suivi du B[a]P doit être réalisé sur la fraction PM₁₀. Dans la Directive 2004/107/CE, une liste de 6 HAP supplémentaires, à mesurer est donnée afin d'évaluer la contribution du B[a]P dans le mélange des HAP. Pour cela, le ratio B[a]P/Σ7HAP est souvent étudié. Dans ce contexte, il est donc conseillé à minima de suivre les 7 HAP suivants : Benzo[a]pyrene (B[a]P), benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), indéno[1,2,3- cd]pyrène (INP) et dibenzo[a,h]anthracène (DB[a,h]A). Etant donné que tous les composés proposés par la Directive se trouvent essentiellement en phase particulaire, un prélèvement sur filtre reste suffisant et la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 préconisent exclusivement un prélèvement sur filtre.

Aux Etats-Unis, l'Agence de protection de l'environnement (EPA) a classé 16 HAP (Naphtalène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Pyrène, B[a]A, Chrysène, B[b]F, B[k]F, B[a]P, D[a,h]A, B[g,h,i]P, Fluoranthène, Indéno[1,2,3-cd]pyrène, Acénaphylène) dans sa liste des polluants prioritaires dans les années 80. On considère que ceux-ci peuvent être représentatifs de l'ensemble des HAP.

4.1. Mesures des concentrations dans l'air ambiant

Méthodes manuelles actives : Préleveurs de la fraction PM₁₀^{16, 17, 18}

A ce jour, seul le B[a]P fait l'objet d'une norme pour le prélèvement et l'analyse de ce composé dans l'air ambiant (NF EN 15549).

La norme NF EN 15549 préconise pour le B[a]P un prélèvement uniquement de la fraction PM₁₀ particulaire à l'aide d'un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341 sur un filtre en fibres de quartz ou en fibres de verres, avec un rendement de collecte de 99,5% pour des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm. De ce fait, un appareil de référence ou des appareils équivalents à cette norme peuvent être utilisés, qu'ils soient à bas ou haut débit. La prochaine révision de cette norme prévoit de définir comme préleveurs de

référence pour la fraction PM₁₀, des préleveurs moyens-débit fonctionnant à 2,3 m³/h. Compte tenu des limites de détection actuelles des laboratoires et des faibles concentrations en HAP pouvant parfois être observé, le LCSQA recommande l'utilisation de préleveur haut débit (> 15m³/h) muni d'une tête PM₁₀ équivalente à celles décrites dans la norme NF EN 12341.

La directive et la norme NF EN 15549 fixe la durée de prélèvement à 24 h. Cette norme est applicable dans la gamme de concentrations en B[a]P s'étendant de 0,04 à 20 ng/m³.

Le Comité européen de normalisation a publié une spécification technique concernant le prélèvement et l'analyse de 7 HAP dans l'air ambiant (XP CEN/TS 16645), complétant ainsi la norme NF EN 15549. La méthode de prélèvement citée est identique à celle de la norme NF EN 15549. La norme XP CEN/TS 16645 est applicable dans la gamme de concentrations en B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, B[ghi]P et IP s'étendant de 0,04 à 20 ng/m³ et dans la gamme de concentrations en D[ah]A s'étendant de 0,02 à 2 ng/m³.

Prélèvements de la fraction gazeuse

Pour des besoins spécifiques et notamment s'il est nécessaire de mesurer des HAP en phase gazeuse, des mousses en polyuréthane (PUF) peuvent être utilisées en aval du filtre de collecte des particules. Il est alors recommandé l'utilisation d'une seule mousse de diamètre 64 mm et de longueur de 75 mm ou de 2 mousses PUF de longueur 52 et 25 mm (la mousse plus petite est utilisée en tant que mousse de garde en seconde position mais les 2 mousses sont extraites ensemble).

Analyse¹⁹

La limite de détection (LD) imposée par la directive fille pour le B[a]P est de 0,04 ng/m³ (4 % de la valeur cible). Les limites de détection actuelles des laboratoires varient selon les HAP, les techniques analytiques et les conditions d'analyse mais sont globalement comprises entre 1 et 10 ng d'échantillon HAP sur le support de prélèvement.

Cela correspond ainsi à une limite de détection à l'air ambiant sur 24 h pour :

- un préleveur bas débit LVS (1 m³/h) comprise entre 0,013 et 0,13 ng/m³ par HAP ;
- un préleveur moyen débit MVS (2,3 m³/h) comprise entre 0,006 et 0,06 ng/m³ par HAP ;
- un préleveur haut débit HVS (30 m³/h) comprise entre 0,0003 et 0,003 ng/m³ par HAP.

Le choix du préleveur devra donc non seulement se faire selon les niveaux de concentrations en HAP susceptibles d'être rencontrés mais également selon les performances du laboratoire d'analyse. Pour le B[a]P, la norme NF EN 15549 préconise les méthodes d'extraction et les techniques analytiques à utiliser :

- Chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS)
- Chromatographie liquide haute performance HPLC avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC-FLD).

Pour l'extraction des HAP, le LCSQA recommande l'utilisation de l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec du dichlorométhane de qualité HPLC (aussi bien pour les filtres que les mousses PUF).

Pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P, la norme XP CEN/TS 16645 fournit les spécifications techniques concernant le prélèvement et l'analyse de 7 HAP dans l'air ambiant, complétant ainsi la norme NF EN 15549. Ces deux dernières peuvent être également suivies pour les autres HAP.

4.2. Mesures des dépôts atmosphériques

La norme NF EN 15980 spécifie une méthode de détermination du dépôt total de B[a]A, B[b]B, B[j]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A et IP dans une gamme d'utilisation allant de quelques ng/m²/j à quelques centaines de ng/m²/j et pouvant être appliquée dans les zones rurales, industrielles et urbaines.

Pour l'échantillonnage, elle préconise l'utilisation d'une jauge/collecteur de dépôt total équipé d'un ensemble flacon-entonnoir en verre ambré (afin d'éviter la rétention des composés organiques). La norme impose un diamètre minimal de 15 cm pour l'entonnoir et fixe la position de son ouverture à au moins 1,5 m du sol. Le diamètre de l'entonnoir et le volume du flacon de collecte utilisée doivent être ajustés en fonction des quantités de précipitations attendues au cours de la période d'échantillonnage afin d'éviter tout débordement. Le LCSQA recommande l'utilisation de flacon de 4 à 10 litres. La durée de prélèvement est d'environ 1 mois. Les recommandations relatives au placement et au nettoyage de la jauge/collecteur doivent également suivre les préconisations de la norme.

Pour l'extraction des HAP, la norme préconise une combinaison de l'extraction liquide-liquide avec la filtration et l'extraction en phase solide. Pour l'identification et la quantification des HAP, elle spécifie l'utilisation d'une des techniques suivantes :

- Chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS)
- Chromatographie liquide haute performance HPLC avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC-FLD).

Bien que spécifique au B[a]A, B[b]B, B[j]F, B[k]F, B[a]P, D[ah]A et IP, la norme NF EN 15980 demeure néanmoins applicable pour l'échantillonnage et l'analyse des autres HAP dans les dépôts atmosphériques.

4.3. Synthèse

	Méthodes	Normes de prélèvement	Résolution temporelle	Normes analytiques	Techniques analytiques	Limite de détection
Mesures intégrées	Air ambiant Préleveur de la fraction particulaire PM₁₀ (option : mesure de la fraction gazeuse sur mousse PUF)	NF EN 15549 (spécifique au B[a]P mais applicable aux autres HAP) + TS 16645 (spécifique aux B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, B[ghi]P, IP et D[ah]A)	24 h	NF EN 15549 (spécifique au B[a]P mais applicable aux autres HAP) + TS 16645 (spécifique aux B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, B[ghi]P, IP et D[ah]A)	GC-MS ou HPLC - FLD	LVS : 0,013 à 0,13 ng/m ³ MVS : 0,006 à 0,06 ng/m ³ HVS : 0,0003 à 0,003 ng/m ³
	Dépôt atmosphérique Jauge / Collecteur de dépôt total de type flacon-entonnoir	NF EN 15980	1 mois	NF EN 15980	GC-MS ou HPLC - FLD	0,35 ng/m ² /j à 3,5 ng/m ² /j pour un prélèvement de 30 jours avec un entonnoir de diamètre 200 mm

! On mesurera au minimum : B[a]P, B[a]A, B[b]F, B[k]F, B[j]F, Db[ah]A, IP !

5. Références

¹ <https://substances.ineris.fr/fr/substance/484>

² Ineris, 2006 - Données technico-économique sur les substances chimiques en France : HAP, 50 p.

³ Ineris, 2019 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : benzo(a)pyrène, Version 3.2, INERIS – DRC-18-170856-11671B, 84 p.

⁴ ATSDR, 1995 - Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, August 1995 (<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>).

⁵ Protocole à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants.

⁶ Ineris, 2003 - Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), B. DOORNAERT, A. PICHARD, Décembre 2003.

⁷ Classes IARC (International Agency for Research on Cancer, www.iarc.fr) :

- Classe 1 : cancérigène pour l'homme
- Classe 2A : cancérigène probable pour l'homme
- Classe 2B : cancérigène possible pour l'homme
- Classe 3 : non classable par rapport au caractère cancérigène éventuel pour l'homme.

⁸ Directive 2004/107/CE du parlement européen et du conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.

⁹ Norme NF X 43-329 : Émissions de sources fixes - Prélèvement et mesurage d'hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'émission, Mai 2003.

¹⁰ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Oskar Commission, 2001.

¹¹ Directive-cadre européenne sur l'eau - Circulaire DCE 2006/16 : document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), Juillet 2006.

¹² LCSQA, 2015 - Surveillance des HAP – Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts.

¹³ Surveillance des HAP – Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme ; LCSQA INERIS, Janvier 2012.

¹⁴ Données de la base Geod'Air disponibles sur <https://www.geodair.fr/donnees/consultation>.

¹⁵ NF EN 15980 : Qualité de l'air - Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenz[a,h]anthracène et indeno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques, Juillet 2011.

¹⁶ NF EN 15549 : Qualité de l'air - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzo[a]pyrène dans l'air ambiant, Juillet 2008.

¹⁷ NF EN 12341 : Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage gravimétrique pour la détermination de la concentration massique MP₁₀ ou MP_{2,5} de matière particulaire en suspension, Juin 2014.

¹⁸ XP CEN/TS 16645 : Air ambiant - Mesurage pour la mesure de benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, indéno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène, Mai 2014.

¹⁹ ISO 12884. Air ambiant - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totales (phase gazeuse et particulaire) - Prélèvement sur filtres à sorption et analyses par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse. Avril 2000.