



anses

Valeurs guides
de qualité d'air intérieur

L'ammoniac

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mars 2021

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 02 mars 2021

AVIS **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire** **de l'alimentation, de l'environnement et du travail**

relatif à la proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) pour l'ammoniac

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.
L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.
Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.
Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).
Ses avis sont publiés sur son site internet.*

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

En France, à l'instar de la qualité de l'air extérieur, la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments constitue une préoccupation de santé publique, d'autant plus que chaque individu passe en moyenne 85% de son temps dans des environnements clos. L'environnement intérieur présente une grande diversité de situations de pollutions par de nombreux contaminants chimiques ou microbiologiques ou agents physiques, liées notamment à la nature des matériaux de construction, aux équipements, à l'environnement extérieur immédiat et aux activités des occupants. Or, les pollutions peuvent avoir des conséquences importantes sur l'état de santé des individus, même si elles ne sont pas toutes quantifiables avec précision.

L'Agence nationale chargée de la sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail (Anses) poursuit une activité d'expertise visant à produire des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI), fondées sur des critères sanitaires.

Les VGAI ont été définies comme des concentrations dans l'air d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale, en l'état des connaissances actuelles. Elles visent à préserver la population de tout effet néfaste lié à l'exposition aérienne à cette substance. Cette définition est directement applicable aux valeurs guides construites pour

protéger d'effets à seuil de dose. Dans le cas d'un effet sans seuil de dose identifié, les VGAI sont exprimées sous la forme de concentrations correspondant à des probabilités de survenue de cet effet.

A l'Anses, l'ammoniac a fait l'objet de construction de valeurs toxicologiques de référence (VTR) par inhalation en 2018. La démarche de construction d'une VGAI étant similaire à celle d'une VTR par voie respiratoire, l'agence a souhaité valoriser les travaux d'expertise relatif à l'élaboration de VTR pour l'ammoniac par la proposition de VGAI.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

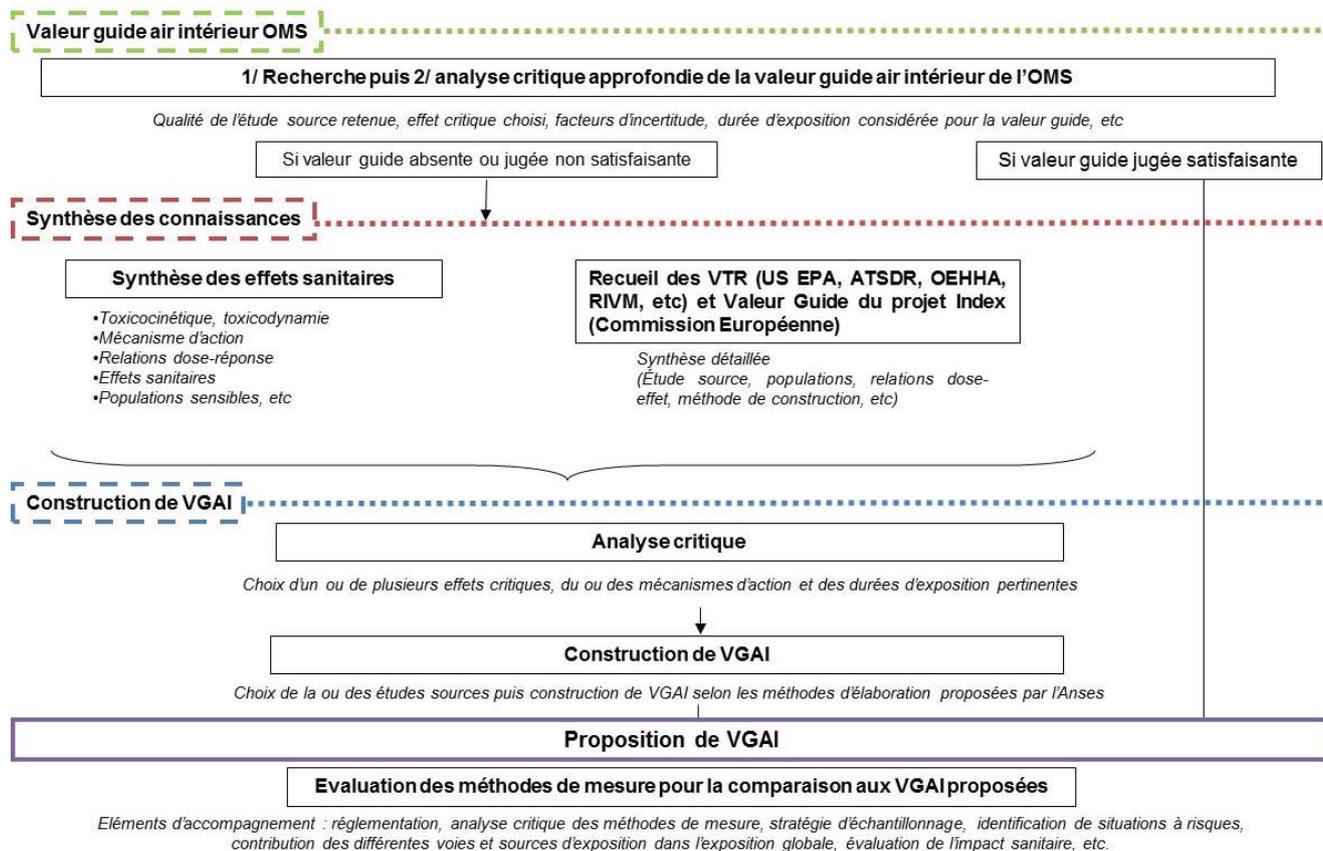
L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

Pour conduire ces travaux d'expertise, différents collectifs ont été mobilisés :

- Le CES « Valeurs sanitaires de référence », appelé CES VSR, qui a la charge de l'élaboration et de la validation des diverses valeurs de référence sur lesquelles l'Anses est sollicitée. Le CES VSR a expertisé les données existantes relatives aux dangers de l'ammoniac et a proposé des VTR en 2018 qui ont été valorisées pour proposer des VGAI pour l'ammoniac en juin 2020.
- Le groupe de travail « Métrologie » qui assure la cohérence des travaux d'expertise de l'Anses relatifs aux VGAI et aux VLEP en ce qui concerne l'évaluation des méthodes de mesures disponibles pour la comparaison des niveaux d'exposition sur le lieu de travail et dans l'air intérieur.
- Le CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens », appelé CES Air, qui a adopté les travaux du GT Métrologie et formulé des recommandations sur la base des données existantes relatives aux méthodes de mesure de l'ammoniac pour comparaison des niveaux de concentrations avec les VGAI.

Méthode d'expertise

La démarche générale d'élaboration de VGAI est résumée ci-dessous (Anses, 2016) :



L'évaluation des méthodes de mesure de l'ammoniac dans l'air intérieur a été réalisée selon la démarche harmonisée élaborée par l'Anses et détaillée dans le rapport présentant cette méthodologie (Anses, 2020).

Les travaux ont été présentés aux différents CES impliqués entre juin et décembre 2020.

Le CES VSR a validé la proposition de VGAI pour l'ammoniac le 26 juin 2020. Le CES Air a validé les recommandations relatives aux méthodes de mesure de l'ammoniac, en lien avec les VGAI proposées, lors de la séance du 17 décembre 2020.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet : <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DES CES

3.1. Conclusions et recommandations du CES « VSR » sur l'élaboration de VGAI pour l'ammoniac

L'ammoniac est un gaz incolore suffocant et piquant dont le seuil olfactif le plus bas est d'environ 0,03 mg.m⁻³ (0,04 ppm). Il peut être émis dans des environnements intérieurs notamment par des processus de dégradation chimique, en particulier en présence d'humidité,

de matériaux de construction ou de décoration. Il peut également se trouver dans des produits de consommation comme des produits de nettoyage. Par ailleurs, des fuites issues d'articles complexes tels que des machines et produits électroniques (ordinateurs, caméras, lampes, réfrigérateurs, machines à laver par exemple) conduisant à des émissions d'ammoniac sont possibles.

À partir de l'analyse et des conclusions du CES VSR sur l'élaboration de VTR pour l'ammoniac, une synthèse de ces travaux d'expertise est présentée ci-dessous :

Concernant la synthèse des effets sur la santé, des données chez l'Homme et l'animal sont disponibles concernant les effets sur la santé induits par l'ammoniac.

Suite à une exposition court terme, chez l'Homme, du fait de son hydrosolubilité, l'ammoniac produit des lésions de l'arbre respiratoire qui se manifestent au niveau des voies aériennes supérieures. Lors d'expositions aiguës à de fortes concentrations d'ammoniac, une détresse respiratoire, qui peut évoluer en œdème de la glotte et œdème aigu pulmonaire lésionnel, avec des complications secondaires potentielles ainsi que des lésions des tissus bronchiolaire et alvéolaire, voire le décès, ont également été rapportées.

Les vapeurs d'ammoniac induisent également des lésions oculaires, des lésions au niveau de la cavité buccale et des lésions au niveau du tractus respiratoire (régions nasopharyngée et trachéobronchique) avec observation de différentes manifestations cliniques. L'ammoniac provoque des irritations sévères, voire des brûlures au niveau des muqueuses cutanée, oculaire et respiratoire en raison de ses propriétés alcalines.

Plusieurs études de cas décrivent des effets irréversibles suite à une exposition accidentelle à l'ammoniac, en particulier des syndromes obstructifs.

Les études expérimentales chez l'animal confirment les effets observés chez l'Homme.

Suite à une exposition long terme, l'appareil respiratoire est la principale cible de la toxicité de l'ammoniac inhalé chez l'Homme, ainsi que chez l'animal.

Chez l'Homme, des symptômes respiratoires (toux, rhinites, etc.), des effets irritatifs et des effets sur la fonction pulmonaire ont été mis en évidence.

Chez l'animal, sont observés des effets immunologiques, des altérations histopathologiques au niveau du foie, des effets sur les reins et la rate ainsi que l'apparition d'une fibrose myocardique.

Concernant les effets sur la reproduction, une seule étude disponible chez l'animal ne permet pas de tirer de conclusions quant aux effets sur la reproduction et le développement de l'ammoniac.

Concernant les effets génotoxiques et cancérigènes, une seule étude disponible chez l'Homme ne permet pas de tirer de conclusions quant à la mutagénicité de l'ammoniac. Le potentiel cancérigène de l'ammoniac par inhalation n'a pas été évalué chez l'Homme et l'animal.

Concernant la proposition de VGAI, les travaux d'expertise relatifs à la proposition de VTR par inhalation pour l'ammoniac publiés en 2018 et présentés dans le tableau en Annexe 1, ont servi de base à la proposition de VGAI pour l'ammoniac.

Considérant ces travaux, il est proposé deux VGAI pour l'ammoniac pour la protection de la population générale des effets aigus et chroniques liés à une exposition à l'ammoniac.

Les effets respiratoires observés chez l'Homme ont été retenus pour la construction des VTR aiguë et chronique. Le niveau de confiance global est moyen/fort pour ces deux VTR. Il est donc proposé une VGAI court terme à 5,9 mg.m⁻³ et une VGAI long terme à 0,5 mg.m⁻³, en cohérence avec les VTR aiguë et chronique élaborées par l'Anses en 2018.

Étant donné que l'Anses n'a pas élaboré de VTR subchronique et propose l'application de la VTR chronique en cas d'exposition subchronique, il n'est pas proposé ici de VGAI intermédiaire. De même, en l'absence de VTR cancérigène, il n'est pas proposé de VGAI long terme pour des effets cancérigènes.

VGAI françaises proposées par l'Anses

Étude clé	Effet critique	VGAI	Durée d'application
VGAI court terme			
Sundblad <i>et al.</i> (2004)	Effets respiratoires Irritation respiratoire	5,9 mg.m ⁻³ (8,3 ppm)	Pour une exposition de 24 heures
VGAI long terme			
Holness <i>et al.</i> (1989)	Effets respiratoires Diminution de la fonction pulmonaire et augmentation des symptômes respiratoires (toux, respiration sifflante, autres symptômes liés à l'asthme)	0,5 mg.m ⁻³ (0,71 ppm)	Pour une exposition de plus d'une année

3.2. Conclusions et recommandations du CES « Air » sur l'évaluation des méthodes de mesure de l'ammoniac

Neuf méthodes de mesure de l'ammoniac dans l'air intérieur et dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées selon la démarche harmonisée de l'Anses de 2020 :

- Méthode n°1 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par spectrophotométrie
- Méthode n°3 : Prélèvement actif par dénudeur¹
- Méthode n°4 : Spectroscopie portable
- Méthode n°5 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau ou H₂SO₄ et analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°6 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau et analyse par spectrophotométrie absorption visible
- Méthode n°7 : Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par photométrie
- Méthode n°8 : Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par électrode spécifique
- Méthode n°9 : Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée conformément à la démarche du GT Métrologie sur des durées de prélèvement de 24 heures et de 7 jours en considérant les domaines de concentration compris entre 0,1 à 2 fois les valeurs des VGAI².

Une seule méthode est recommandée pour la comparaison aux VGAI court terme et long terme, respectivement de 5,9 et 0,5 mg.m⁻³. Il s'agit d'une méthode partiellement validée pour laquelle il est nécessaire d'adapter les conditions de prélèvement sur 24 heures, correspondant au classement en catégorie 1B selon la méthode proposée par l'Anses pour la comparaison aux VGAI pour un prélèvement de 24h et répété 7 fois pour une mesure sur 7 jours :

- **Prélèvement actif sur support (filtre ou tube) imprégné, désorption dans de l'eau ou H₂SO₄ suivie d'une analyse par chromatographie ionique (méthode n°5)**
 - une réduction de débit de prélèvement variable selon les supports de prélèvement est nécessaire pour la réalisation d'une mesure sur 24h, cette mesure pouvant être répétée 7 fois pour obtenir une durée totale de 7 jours. A noter qu'il conviendra de s'assurer de la stabilité du débit au cours du prélèvement.

¹ tube imprégné d'acide qui permet de capturer l'ammoniac lorsqu'un flux d'air laminaire passe à travers. L'aérosol d'ammonium passe à travers sans être affecté et peut être collecté sur un filtre positionné en arrière du dénudeur

² Pour le suivi de la VGAI court terme : 0,59 – 11,8 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VGAI-CT) sur 24 heures ;
Pour le suivi de la VGAI long terme : 0,05 – 1 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VGAI-LT) sur 7 jours.

Les autres méthodes évaluées sont classées en catégorie 3 ou 3³. Elles sont inadaptées pour la comparaison aux VGAI de l'ammoniac (cf. Tableau en Annexe 2) pour les raisons suivantes :

- Méthode n°1 : Absence de données de validation sur la gamme de concentrations recherchée et difficultés à mesurer des concentrations supérieures à quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ mises en évidence dans la littérature.
- Méthode n°2 : Etude sur des gammes de concentrations très inférieures aux domaines de validation recherchés et absence de précision concernant les méthodes d'essais utilisées.
- Méthode n°3 : Absence de données de validation sur la gamme de concentrations recherchée et la multiplicité des modèles de dénudeur existants devant être validés.
- Méthode n°4 : Peu de données de validation disponibles et absence de précision concernant les méthodes d'essais utilisées.
- Méthode n°6 : Données de validation limitées ne permettant pas d'évaluer la méthode par manque de données (catégorie 3*).
- Méthode n°7 : Conditions de prélèvement limitées (durée recommandée de 5 min et volume de 4L) non compatibles avec une adaptation pour réaliser des prélèvements de 24h.
- Méthode n°8 : Absence de données de validation concernant la capacité de piégeage, le taux de récupération et la conservation des échantillons.
- Méthode n°9 : Données de validation limitées ne permettant pas d'évaluer la méthode par manque de données (catégorie 3*).

L'ammoniac est principalement mesuré dans l'air ambiant sur des durées de prélèvement pouvant aller de 15 jours à 4 mois en lien avec des activités émettrices (par exemple le secteur agricole ou industriel) et de façon plus occasionnelle dans l'air intérieur. Les niveaux de concentration habituellement mesurés dans l'air extérieur et dans l'air intérieur sont de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les méthodes reposant sur un prélèvement passif (méthodes n°1 et 2) sont classiquement mises en œuvre sur le terrain. Cependant, elles sont moins adaptées à un contexte particulier de source connue avec des concentrations de l'ordre du mg.m^{-3} (risque de saturation du support).

³ catégorie 3 : méthodes non recommandées. Cette catégorie englobe les méthodes inadaptées pour lesquelles des critères essentiels de validation ne sont pas remplis et les méthodes non évaluables (désignées par la catégorie 3*) pour lesquelles des critères essentiels de validation ne sont pas documentés

Le CES « Air » conclut que :

- Peu de données sont disponibles concernant les concentrations en ammoniac dans l'air intérieur. Les concentrations en Europe sont de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$, du même ordre de grandeur que dans l'air extérieur. Elles peuvent être plus élevées en cas d'émissions par des matériaux de construction ou des revêtements, par exemple.
- En France, entre 2011 et 2013, la présence d'ammoniac a été constatée dans des logements équipés d'isolants à base d'ouate de cellulose contenant des sels d'ammonium, en situation d'humidité élevée. L'utilisation du sel d'ammonium a fait l'objet d'une mesure provisoire d'interdiction en France dès 2013 suivie d'une restriction⁴ au niveau de l'Union européenne en 2016.

Concernant les méthodes de mesure de l'ammoniac pour la comparaison aux VGAI proposées, le CES « Air » conclut que :

- Une seule méthode de mesure est partiellement validée sur les neuf évaluées, et est adaptée pour la comparaison de concentrations en air intérieur aux VGAI de l'ammoniac établies à 5,9 et 0,5 mg.m^{-3} (cf. Méthode 5 du Tableau en annexe 2). Elle nécessite néanmoins des adaptations des conditions de prélèvement⁵.
- Les autres méthodes existantes ne sont pas adaptées car des données de validation essentielles sont manquantes notamment sur la gamme de concentrations recherchée pour les méthodes documentées par les protocoles relatifs à l'air ambiant.

Concernant la mesure de l'ammoniac dans l'air intérieur, au regard des VGAI proposées, le CES « Air » recommande :

- de mesurer l'ammoniac dans l'air intérieur si des émissions sont identifiées ou suspectées ;
- de mesurer l'ammoniac par prélèvement actif sur support (filtre ou tube) imprégné, désorption dans de l'eau ou H_2SO_4 suivie d'une analyse par chromatographie ionique ;
- de privilégier un prélèvement de 24 heures et de comparer les niveaux de concentration à la VGAI court terme ;
- de valider les adaptations nécessaires permettant de faire ce prélèvement sur 24 heures.

Dans le cadre d'une étude visant à renseigner des niveaux de concentrations ubiquitaires en ammoniac dans l'air intérieur de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$, le CES « Air » recommande :

- de compléter la validation des méthodes reposant sur un prélèvement passif qui permettent de réaliser des mesures sur plusieurs jours (méthodes 1 et 2).

⁴ au sens du règlement (CE) n°1907/2006, car ils sont inscrits à l'annexe XVII

⁵ Recommandation sous réserve d'un débit adapté pour atteindre un prélèvement de 24h : MetroPol M13 : 330 mL.min^{-1} ; DFG 2 : 28 mL.min^{-1} ; NIOSH 6016 : 67 mL.min^{-1}

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations des CES « Valeurs sanitaires de référence » et « Évaluation des risques liés aux milieux aériens ».

L'Agence rappelle qu'une valeur guide de qualité d'air intérieur (VGAI) propose un cadre de référence s'appuyant exclusivement sur des critères sanitaires et destiné à protéger la population générale des effets sanitaires liés à une exposition à la pollution de l'air intérieur par inhalation. Les VGAI sont destinées aux pouvoirs publics afin qu'ils élaborent des valeurs de gestion du risque qui revêtent un caractère réglementaire.

À ce jour, l'Anses a élaboré des VGAI pour les substances suivantes : formaldéhyde (mise à jour en 2018), monoxyde de carbone (2007), benzène (2008), naphtalène (2009), trichloroéthylène (mise à jour en 2019), tétrachloroéthylène (2010), particules (2010), acide cyanhydrique (2011), dioxyde d'azote (2013), acroléine (2013), acétaldéhyde (2014), éthylbenzène (2016) et toluène (2018).

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Ammoniac, Ammoniac anhydre, NH₃, air intérieur, VGAI, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, logements, écoles, expertise

Ammonia, NH₃, indoor air, IAQGs, limit value, metrology, dwellings, schools, expert assessment

CITATION SUGGÉRÉE

Anses. (2021). Valeurs guides de qualité d'air intérieur. Ammoniac. (saisine 2020-SA-0122). Maisons-Alfort. Avis de l'Anses, 12 p.

ANNEXE 1

Tableau des VTR Anses par voie respiratoire pour l'ammoniac

Type de VTR	Organisme	Effet critique (étude clé)	Concentration critique	UF	VTR
VTR aiguë ¹	Anses	Irritation respiratoire <i>Sundblad et al. (2004)</i> supportée par <i>Cole et al. (1977)</i>	NOAEC = 17,7 mg.m ⁻³ (25 ppm) <u>Pas d'ajustement temporel</u>	3 UF _H = 3	5,9 mg.m ⁻³ (8,3 ppm)
					Niveau de confiance : Moyen/fort
VTR subchronique ²	Anses	Reprise de la VTR chronique			0,5 mg.m ⁻³ (0,71 ppm)
					Niveau de confiance : Moyen
VTR chronique ³	US EPA (2016)	Diminution de la fonction pulmonaire et augmentation des symptômes respiratoires (toux, respiration sifflante, autres symptômes liés à l'asthme) <i>Holness et al. (1989)</i> supportée par <i>Rahman et al. (2007)</i> ; <i>Ballal et al. (1998)</i> et <i>Ali et al. (2001)</i> : études chez des travailleurs	Modélisation de l'exposition (log normale) → limite inférieure de l'IC _{95%} du groupe d'exposition le plus exposé NOAEC = 13,6 mg.m ⁻³ (19,5 ppm) <u>Ajustement temporel</u> NOAEC _{ADJ} = NOAEC x 5/7 x 10/20 = 4,9 mg.m ⁻³ (7 ppm)	10 UF _H = 10	0,5 mg.m ⁻³ (0,71 ppm)
					Niveau de confiance : Moyen/fort

¹ durée d'application des VTR aiguës : de 1 à 14 jours ; Pour les substances irritantes telles que l'ammoniac, le CES VSR décide de retenir une durée d'application de 24 h ; ² durée d'application des VTR subchroniques : de 15 à 364 jours ; ³ durée d'application des VTR chroniques : plus de 365 jours.

ANNEXE 2

Tableau de classement des méthodes de mesure de l'ammoniac pour le suivi des VGAI

Méthode		Protocole	Catégorie Pour le suivi de la VGAI Court terme		Catégorie Pour le suivi de la VGAI Long terme	
			sur 24 heures	sur 7 jours	sur 24 heures répété 7 fois	
1	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par chromatographie ionique	NF EN 17346 (2020)**	3			
2	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par spectrophotométrie		3			
3	Prélèvement par dénudeur	LCSQA**	3			
4	Spectroscopie transportable	MetNH3**	3			
5a	Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ Désorption Eau Analyse par chromatographie ionique	Filtre imprégné	MétroPol M13 (2020)	1B ^a	3*	1B ^a
5b		Tube imprégné	NIOSH 6016 (1996); OSHA ID 188 (2002) ; DFG Ammonia method 2 (2003) ; IFA 6150 (2009)			
6	Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ Désorption Eau Analyse par spectrophotométrie - absorption visible	NIOSH 6015 (1994)	3*			
7	Prélèvement actif par barboteur H ₂ SO ₄ Analyse photométrie	DFG ammonia method 1 (1991)	3			
8	Prélèvement actif par barboteur H ₂ SO ₄ Analyse par électrode spécifique	OSHA ID 164 (1998)	3			
9	Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier (FTIR portable)	NIOSH 3800 (2003)	3*			

(¹) : Méthode non évaluable en l'absence de données de validation ;
(²) : Méthodes dédiées spécifiquement à l'air ambiant
a : sous réserve d'un débit adapté pour atteindre un prélèvement de 24h : MetroPol M13 : 330 mL.min⁻¹ ; DFG 2 : 28 mL.min⁻¹ ; NIOSH 6016 : 67 mL.min⁻¹

Valeurs guides de qualité d'air intérieur

Ammoniac (CAS n°7664-41-7)

Mission permanente « Valeurs guides de qualité d'air intérieur »

**Saisine « 2020-SA-0122– VGAI Ammoniac »
Saisine liée « 2016-SA-0118 – VTR Ammoniac »**

RAPPORT d'expertise collective

Comité d'experts spécialisé « Évaluation des risques liés aux milieux aériens »

Comité d'experts spécialisé « Valeurs sanitaires de référence »

Groupe de travail « Métrologie »

Décembre 2020

Citation suggérée

Anses. (2020). Valeurs guides de qualité d'air intérieur. Ammoniac. (saisine 2020-SA-0122). Maisons-Alfort : Rapport d'expertise collective. Anses, 84 p.

Mots clés

Ammoniac, Ammoniac anhydre, NH₃, air intérieur, VGAI, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, logements, écoles, expertise

Ammonia, NH₃, indoor air, IAQGs, limit value, metrology, dwellings, schools, expert assessment

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GRUPE DE TRAVAIL « METROLOGIE » - 2020-2023

Président

M. Benoît OURY – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique organique de l'INRS – Compétences : mise au point de méthode de mesure, chimie organique - santé travail

Vice-Président

M. Olivier RAMALHO – Chef de projet multi-expositions au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et responsable métrologie à l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) – Compétences : qualité de l'air intérieur, métrologie, odeurs, chimie analytique - santé environnement

Membres

Mme Catherine HEDOUIN-LANGLET – Responsable du laboratoire de Toxicologie Industrielle (CRAMIF) – Compétences : santé travail (hygiéniste), Mesure des polluants, Air des lieux de travail

M. Horacio HERRERA – Chef de département (Institut universitaire romand de santé au travail) – Compétences : santé travail (hygiéniste), surveillance des ambiances de travail (métrologie, chimie analytique).

Mme Virginie MATERA – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique inorganique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : mise au point de méthode de mesure, chimie inorganique - santé travail

M. Fabien MERCIER – Ingénieur de recherche, Responsable R&D (Ecole des hautes études en santé publique / Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé) – Compétences : métrologie des polluants, méthodes d'analyse, air intérieur.

Mme Caroline RIO – Responsable Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) – Compétences : Chimie physique - aérosol organique - métrologie - air intérieur - Santé environnement

Mme Dominique SAURAT – Ministère des armées (Service de santé des armées) – Compétences : chimie analytique, prélèvement, air intérieur, expologie

Mme Sophie SOBANSKA – Chargée de recherche (Centre national de la recherche scientifique (CNRS)) – Compétences : Biochimie - Particules - Métaux

M. Guénaël THIAULT – Chef de section (Laboratoire central de la Préfecture de police (LCPP)) – Compétences : métrologie, chimie, qualité de l'air

EXPERTS RAPPORTEURS

Pour la partie B relative à l'évaluation des méthodes de mesure :

Mme Virginie MATERA – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique inorganique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : mise au point de méthode de mesure, chimie inorganique - santé travail

Mme Caroline RIO – Responsable Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) – Compétences : Chimie physique - aérosol organique - métrologie - air intérieur - Santé environnement

COMITES D'EXPERTS SPECIALISES

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par les CES suivants :

- CES « Valeurs sanitaires de référence » – 2017-2020 – le 26 juin 2020

Président

M. Fabrice MICHIELS – Médecin du travail / toxicologue à l'Association Interentreprises pour la Santé au Travail 19 – Compétences : Médecine du travail, toxicologie

Vice-président

M. Raymond VINCENT - Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) - Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels

Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'Université de Montréal – Compétences : Chimiste toxicologue, hygiène industrielle

M. Stéphane BINET – Pharmacien toxicologue à la Direction des Études et Recherches à l'INRS – Compétences : toxicologie générale et industrielle

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude à l'INERIS – Compétences : Pharmacien toxicologue, toxicologie générale

Mme Anne CHEVALIER – Retraîtée de l'Institut de Veille Sanitaire - Compétences : épidémiologie

Mme Fatiha EL-GHISSASSI – Scientifique, Section des Monographies du CIRC (IMO). Centre International de Recherche sur le Cancer - Compétences : biochimie spécialiste en cancérogénèse et génotoxicité

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à Santé publique France – Compétences : biochimie, toxicologie – démission juin 2019

M. Claude EMOND – Professeur adjoint de clinique à l'Université de Montréal – Compétences : Toxicologie, modèle PBPK, toxicocinétique, nanotoxicologie, perturbateurs endocriniens

M. Rex FITZGERALD – Expert en toxicologie réglementaire au Centre Suisse de Toxicologie Humaine Appliquée - Compétences : toxicologie de la reproduction, neurotoxicité du développement, évaluation des risques humains

M. Robert GARNIER – Médecin toxicologue, Centre antipoison de Paris - Compétences : Toxicologie médicale, médecine du travail

Mme Perrine HOET – Professeur à l'Université Catholique de Louvain. IREC – Compétences : médecine, toxicologie industrielle et environnementale

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste à Santé publique France –
Compétences : épidémiologie des risques professionnels

Mme Cécile KAIRO – Évaluateur de risques sanitaires à Santé publique France -
Compétences : Docteur en pharmacie spécialisé en environnement, toxicologie générale et
évaluation des risques

Mme Laila LAKHAL – Ingénieur INRA unité Toxalim - Compétences : Toxicologie,
métabolisme, perturbateurs endocriniens

M. Frédéric LIRUSSI – Maître de Conférences des Universités– Praticien Hospitalier (MCU-
PH) à l'UFR des Sciences de Santé & CHU de Dijon - Compétences : Toxicologie Clinique,
Toxicologie analytique, Immunité Innée, Reprotoxicité

Mme Anne MAITRE – Professeur des Universités – Praticien Hospitalier (PU-PH) au
Laboratoire de Toxicologie Professionnelle et Environnementale, CHU de Grenoble ;
Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations »,
Laboratoire TIMC, Université Grenoble Alpes – Compétences : médecine, toxicologie, IBE,
métrologie des polluants, hygiène industrielle

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie à l'INRS – Compétences :
médecine du travail, toxicologie, IBE – décédée en mars 2019

Mme Anne PLATEL – Maître de conférences à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et
Biologiques de Lille – Laboratoire de Toxicologie Génétique, Institut Pasteur de Lille -
Compétences : Toxicologie, Génotoxicité, QSAR

M. Henri SCHROEDER – Professeur associé à la Faculté des Sciences et Technologies de
l'Université de Lorraine– Laboratoire CALBINOTOX, EA 7488 - Pharmacien neurobiologiste -
Compétences : Neurotoxicité, polluants environne taux, comportement animal,
développement cérébral, exposition périnatale

M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève - Compétences :
Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie

M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS - Compétences : Docteur es science,
physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité

M. Claude VIAU – Professeur titulaire retraité, actuellement Professeur associé du
Département de santé environnemental et santé au travail, École de santé publique à
l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, Indicateurs Biologiques d'Exposition,
hygiène industrielle, métrologie des polluants – démission en juin 2020

■ CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens » – 2017-2020 – le 7 décembre
2020, et 17 décembre 2020

Présidente

Mme Rachel NADIF – Chargée de Recherche (INSERM – Directrice adjointe UMR-S 1168) –
Spécialité : épidémiologie, santé respiratoire.

Vice-président

M. Christophe PARIS – Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de
Rennes 1 - Inserm U1085 IRSET – Centre hospitalier universitaire de Rennes). Spécialités :
épidémiologie des risques professionnels, pathologies professionnelles, santé au travail.

Membres

Mme Sophie ACHARD – Enseignant chercheur, maître de conférence (Université Paris Descartes) – Spécialité : toxicologie environnementale.

Mme Christina ASCHAN-LEYGONIE – Enseignant-chercheur (Université Lumière Lyon 2 - UMR 5600 Environnement Ville Société - EVS) - Spécialités : géographie, milieux urbains, inégalités de santé.

M. Denis BEMER – Responsable d'études (Institut national de recherche et de sécurité) – Spécialités : physique et métrologie des aérosols - filtration de l'air. (Démission le 3 juillet 2020)

Mme Valérie BEX – Responsable de la cellule santé habitat (Service parisien de santé environnementale) – Spécialités : métrologie des polluants biologiques, qualité de l'air intérieur.

Mme Nathalie BONVALLOT – Enseignant chercheur (École des hautes études en santé publique) – Spécialités : toxicologie, évaluation des risques sanitaires.

M. Denis CAILLAUD – Professeur des universités, praticien hospitalier (CHU de Clermont-Ferrand) – Spécialités : pneumologie, allergologie, épidémiologie-environnement (pollens, moisissures).

M. Jean-Dominique DEWITTE - Professeur des universités, praticien hospitalier (Université de Brest) – Spécialités : santé travail, pneumologie.

M. Marc DURIF – Responsable de Pôle (Institut national de l'environnement industriel et des risques) – Spécialités : métrologie et méthode d'analyse des polluants de l'air, caractérisation des expositions.

Mme Emilie FREALLE – Praticien Hospitalier (Centre Hospitalier Régional Universitaire de Lille, Institut Pasteur de Lille) – Spécialités : écologie microbienne de l'air, microbiologie analytique, évaluation et prévention du risque microbiologique, surveillance de l'environnement intérieur.

M. Philippe GLORENNEC – Enseignant chercheur (Ecole des hautes études en santé publique – Institut de recherche sur la santé, l'environnement et le travail, UMR Inserm 1085) – Spécialités : évaluation des expositions et des risques sanitaires d'origine chimique.

Mme Ghislaine GOUPIL – Chef de département, adjoint au chef du pôle environnement (Laboratoire Central de la Préfecture de Police) – Spécialités : métrologie des polluants (air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail), techniques d'analyses, réglementation air.

Mme Marianne GUILLEMOT – Responsable d'études (Institut national de recherche et de sécurité) – Docteur en Chimie – Spécialités : métrologie, surveillance atmosphérique et des environnements professionnels.

Mme Bénédicte JACQUEMIN – Chargée de recherche (INSERM) – Spécialités : épidémiologie environnementale, pollution atmosphérique.

M. Olivier JOUBERT – Maître de conférences (Université de Lorraine) – Spécialités : toxicologie, sécurité sanitaire.

Mme Danièle LUCE – Directrice de recherche (Institut national de la santé et de la recherche médicale) – Spécialités : Epidémiologie, santé travail.

Mme Corinne MANDIN – Chef de division (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) – Spécialités : évaluation des expositions et des risques sanitaires, environnements intérieurs.

M. Fabien MERCIER – Ingénieur de recherche, Responsable R&D (Ecole des hautes études en santé publique / Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé) – Spécialités : métrologie des polluants, méthodes d'analyse, air intérieur.

Mme Christelle MONTEIL – Enseignant-chercheur (Université de Rouen Normandie) – Spécialité : toxicologie.

Mme Anne OPPLIGER – Privat-Docteur & Maître d'Enseignement et de Recherche (Institut universitaire romand de Santé au Travail, Lausanne) – Spécialités : Santé travail, risques biologiques, bioaérosols, agents zoonotiques.

M. Pierre PERNOT – Responsable de service (Airparif) – Spécialités : surveillance et réglementation de la qualité de l'air.

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK – Direction de l'évaluation des risques - Anses

Contribution scientifique

Mme Charlotte LEGER – Direction de l'évaluation des risques – Anses

Mme Marion KEIRSBULCK - Direction de l'évaluation des risques – Anses

Mme Amandine PAILLAT – Direction de l'évaluation des risques – Anses

Secrétariat administratif

Mme Isabelle PIERI – Direction de l'évaluation des risques - Anses

SOMMAIRE

1	Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	15
1.1	Contexte.....	15
1.1	Objet de la saisine.....	16
1.2	Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	17
1.3	Prévention des risques de conflit d'intérêts.....	17
2	Introduction	18
3	Informations générales.....	19
3.1	Identification de la substance	19
3.2	Propriétés physico-chimiques.....	19
3.3	Réglementation	20
3.3.1	La classification européenne.....	20
3.3.2	Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH.....	21
3.4	Sources d'émission	21
3.4.1	Utilisation.....	21
3.4.2	Situations d'exposition et données de concentration dans l'air	22
	Partie A du CES VSR : Proposition des VGAI	26
4	Effets sur la santé.....	27
4.1	Toxicocinétique	27
4.2	Toxicité aiguë et subaiguë par inhalation.....	27
4.3	Irritation.....	28
4.4	Toxicité subchronique et chronique par inhalation.....	29
4.5	Toxicité sur la reproduction et le développement.....	29
4.6	Génotoxicité et cancérogénicité.....	29
5	Recueil des valeurs guides et VTR existantes.....	30
5.1	Valeurs guides par inhalation	30
5.2	Valeurs toxicologiques de référence par inhalation.....	30
5.2.1	Synthèse des VTR existantes par inhalation	31
5.2.2	Proposition de VTR aiguë par l'Anses	33
5.2.3	Proposition de VTR chronique à seuil par l'Anses.....	35
5.2.4	Proposition de VTR subchronique par l'Anses	36
5.2.5	Synthèse des VTR Anses (2018) par inhalation pour l'ammoniac	36
6	Proposition de VGAI.....	39
	Partie B du CES Air : Évaluation des méthodes de mesure.....	40
7	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	41
7.1	Recensement des méthodes de mesure	42
7.1.1	Evaluation détaillée des méthodes de mesures pour la comparaison aux VGAI	45

7.1.2	Discussion sur la mesure de concentration dans l'air intérieur.....	59
7.2	Conclusions.....	61
8	Bibliographie	64
ANNEXES.....		69
Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'ammoniac		70

Sigles et abréviations

AASQA : Association agréée de surveillance de la qualité de l'air

AMANDA : Ammonia Measurement by ANular Denuder with online Analysis

AMFIA : AMmonia Flow Injection Analysis system

AMOR : AMmonia monitOR

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CE : Commission européenne

CEH : Center for Ecology & Hydrology

CES : Comité d'Experts Spécialisé

CITEPA : Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique

CLP : Classification, Labelling, Packaging (classification et étiquetage des produits)

CMR : cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail

COV : Composé organique volatil

CPG : Chromatographie en phase gazeuse (GC : Gas Chromatography)

CS₂ : disulfure de carbone

CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

DELTA : DEnuder for Long-Term Atmospheric

DFG : Deutsche Forschungsgemeinschaft (Fondation allemande pour la recherche)

DG SANCO : Direction Générale de la Commission Européenne pour la santé et la protection des consommateurs

DHUP : Direction de l'Habitat, de l'Urbanisme et des Paysages

DIF : Détecteur à ionisation de flamme (FID : Flame Ionization Detector)

DMS : diméthylsulfure

ECHA : European chemicals agency (Agence européenne sur les substances chimiques)

EPA : Environmental protection agency (Agence américaine de protection de l'environnement)

FIA : Flow Injection Analysis (analyse par injection en flux continu)

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)

GT : groupe de travail

H₂SO₄ : acide sulfurique

H₃PO₄ : acide phosphorique

HCSP : Haut conseil de la santé publique

HQE : Haute Qualité Environnementale

HSDB : Hazardous Substances Data Bank (Banque de données sur les substances dangereuses)

HSE : Health and safety executive

IC : Ion-exchange Chromatography (chromatographie ionique)

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

INRAE : Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

IR : infra rouge

ISO : International Standard Organization

LCSQA : Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air

LOAEC : Lowest Observed Adverse Effect Concentration (= Concentration minimale entraînant un effet néfaste observé)

LOQ : limite de quantification

MCE : ester de cellulose

MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances

MRL : minimum risk level

NH₃ : ammoniac

NH₄⁺ : ion ammonium

NH₄OH : hydroxyde d'ammonium

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

NOAEC : No Observed Adverse Effect Concentration (= Concentration maximale n'entraînant pas d'effet néfaste observé)

NRC : National Research Council

OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (équivalent à Cal-EPA : California Environmental Protection Agency)

OMS : Organisation mondiale de la santé

OQAI : Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

PM_{2,5} : particules fines

PNSE : Plan national santé-environnement

PST : Plan santé au travail

PTFE : polytétrafluoroéthylène

RAC : Risk Assessment Committee (comité d'évaluation des risques)

RfC : reference concentration for inhalation

REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals (enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques)

REL : recommended exposure level

ReV : Reference Values

SBM : syndrome des bâtiments malsains (en anglais : SBS : sick building syndrome)

SM : Spectrométrie de masse (MS : Mass Spectrometry)

TCEQ : Texas Commission on Environmental Quality

TO : °Toxic Organic Compendium

UF : Facteur d'incertitude (= Uncertainty Factor)

UF_A : Facteur d'incertitude inter-espèces

UF_D : Facteur d'incertitude au manque de données

UF_H : Facteur d'incertitude interindividuel

UF_{H-TK} : Composante toxicocinétique du facteur d'incertitude interindividuel

UF_{H-TD} : Composante toxicodynamique du facteur d'incertitude interindividuel

UF_{B/L} : Facteur d'incertitude lié à l'utilisation d'un LOAEL ou d'une BMD

UF_S : Facteur d'incertitude lié à la transposition subchronique à chronique

US EPA : United States Environmental Protection Agency (États-Unis)

VG : Valeur guide

VGAI : Valeur Guide de qualité d'Air Intérieur

VGAI CT : valeur guide de qualité d'air intérieur court terme

VGAI LT : valeur guide de qualité d'air intérieur long terme

VLB : Valeur limite biologique

VLCT : Valeur limite court terme

VLEP : Valeur limite d'exposition professionnelle

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

Liste des tableaux

Tableau 1 : Identification de l'ammoniac _____	19
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac _____	19
Tableau 3 : Seuils olfactifs (références citées par OMS-IPCS 1986, ATSDR 2004, NRC 2007, TCEQ 2015, US EPA 2016) _____	20
Tableau 4 : Classification harmonisée de l'ammoniac selon le règlement CLP, au 01/02/2017 _____	20
Tableau 5 : Valeurs guides du projet INDEX pour une exposition aiguë proposée pour l'ammoniac (CE 2005) _____	30
Tableau 6 : Synthèse des VTR disponibles pour une exposition aiguë et chronique par inhalation _____	32
Tableau 7 : VTR Anses par voie respiratoire pour l'ammoniac _____	38
Tableau 8 : Synthèse des VGAI de l'ammoniac proposées par l'Anses _____	39
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'ammoniac dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	42
Tableau 10 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'ammoniac au regard des VGAI _____	44
Tableau 11 : Classement des méthodes de mesure de l'ammoniac pour le suivi des VGAI long terme et court terme _____	45
Tableau 12 : Recommandations des conditions de prélèvements _____	52
Tableau 13 : Proposition d'adaptation de débit du protocole avec prélèvement sur filtre imprégné dans une cassette fermée pour une durée de prélèvement de 24H et 7 jours ____	56
Tableau 14 : Proposition d'adaptation de débit des différents protocoles avec prélèvement sur tube imprégné pour une durée de prélèvement de 24H _____	56
Tableau 15 : Méthodes recommandées pour le suivi de la VGAI de l'ammoniac _____	62
Tableau 16: Principales caractéristiques des échantillonneurs Gradko, Ogawa et ALPHA pour l'analyse de l'ammoniac _____	71
Tableau 17 : Principales caractéristiques des échantillonneurs Passam et Radiello pour l'analyse de l'ammoniac _____	73
Tableau 18 : Principales caractéristiques techniques d'analyseurs à spectroscopie transportable pour la mesure de l'ammoniac issues des données fournisseurs (liste non exhaustive). _____	75
Tableau 19 : Paramètres descriptifs de la méthode 5 : Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ suivi d'une désorption dans de l'eau ou H ₂ SO ₄ et analyse par IC/CD _____	76
Tableau 20: Données de validation de la méthode 5 _____	76
Tableau 21 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 6 _____	80
Tableau 22 : Paramètres descriptifs de la méthode 7 _____	81
Tableau 23 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 8 _____	82
Tableau 24 : Principales caractéristiques techniques de quelques détecteurs portables de gaz pour le prélèvement et l'analyse de l'ammoniac _____	83

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2020).....	41
Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VGAI CT et VGAI LT	46

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

En France, comme pour l'air extérieur, la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments constitue une préoccupation de santé publique, en particulier puisque chaque individu passe en moyenne, en climat tempéré, 85 % de son temps dans des environnements clos dont une majorité de ce temps dans l'habitat. L'environnement intérieur offre une grande diversité de situations de pollutions par de nombreux agents physiques et contaminants chimiques ou microbiologiques, liées notamment à la nature des matériaux de construction, aux équipements, à l'environnement extérieur immédiat et aux activités des occupants. Or, les pollutions peuvent avoir des conséquences importantes sur l'état de santé des individus, même si elles ne sont pas toutes quantifiables avec précision et s'il est souvent difficile de s'accorder sur la part des déterminants génétiques, sociaux et environnementaux dans l'apparition et le développement des pathologies observées : irritations, maladies allergiques, pathologies dermatologiques d'origine immunitaire, affections broncho-pulmonaires, intoxications aiguës, cancers, syndrome des bâtiments malsains (SBM ou *sick building syndrome* (SBS)), etc.

Les données collectées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), mis en place par les pouvoirs publics en 2001, ont confirmé la nécessité de disposer, au niveau national et par polluant, de valeurs de référence permettant de situer les niveaux de concentrations mesurées dans les environnements clos et d'instaurer des mesures de réduction des émissions proportionnées notamment au risque potentiel encouru. Par ailleurs, le manque de niveaux de référence pour la qualité de l'air intérieur limite le développement de référentiels utiles pour la qualification, en termes sanitaires, des émissions de composés par les produits de construction, de décoration ou de consommation. Ces éléments manquent également pour la conception de protocoles en vue de la spécification de bâtiments à Haute Qualité Environnementale (HQE).

À l'échelle internationale, des valeurs dites « de recommandation » sont proposées dans certains pays et par quelques organismes reconnus. Le rapport du projet européen INDEX (CE 2005), financé par la Direction Générale de la Commission Européenne pour la santé et la protection des consommateurs (DG SANCO), a dressé en 2005 une liste de polluants chimiques prioritaires des environnements intérieurs susceptibles d'être réglementés dans le futur et a proposé des valeurs guides de qualité d'air intérieur. Par ailleurs, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) s'est engagée en 2006 à proposer des valeurs guides de qualité de l'air intérieur (OMS, 2006) en distinguant trois groupes : substances chimiques, agents biologiques et polluants émis par la combustion intérieure. Des travaux relatifs spécifiquement à l'humidité et aux moisissures ont été publiés en 2009 (OMS, 2009). Puis, des valeurs guides de qualité d'air intérieur ont été publiées fin 2010 pour neuf substances chimiques (OMS, 2010).

En France, des actions à court, moyen et long terme afin d'améliorer la qualité de l'air dans les espaces clos ont été proposées en octobre 2013 par les ministères chargés de l'écologie et de la santé lors du lancement du Plan d'actions sur la qualité de l'air intérieur à l'occasion

de la seconde édition des assises nationales de la qualité de l'air. Ces actions constituaient le volet sur l'air intérieur du troisième Plan national santé-environnement (PNSE 3).

Pour faire face à l'enjeu sanitaire que représente la qualité de l'air intérieur et apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion de ce risque, l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail (Anses)¹ s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI), fondées sur des critères sanitaires.

Les VGAI proposées par l'Anses constituent le socle initial du processus institutionnel visant à fixer des valeurs réglementaires de surveillance de la qualité de l'air intérieur.

Afin d'appuyer les pouvoirs publics dans l'élaboration de valeurs opérationnelles permettant de mettre en place des actions d'amélioration de la qualité d'air intérieur, le ministère chargé de la santé a demandé au Haut conseil de la santé publique (HCSP) de proposer, à partir des VGAI de l'Anses, des valeurs repères d'aide à la gestion de la qualité d'air intérieur, ainsi qu'un calendrier pour leur déploiement. Le HCSP formule des propositions afin d'éclairer les gestionnaires du risque sur les niveaux de concentration à partir desquels des actions sont à entreprendre. Le HCSP tient compte de considérations pratiques, réglementaires, juridiques, économiques et sociologiques.

Enfin, conformément à la loi du 1^{er} août 2008 relative à la responsabilité environnementale, en se basant sur les travaux de l'Anses et du HCSP, des VGAI réglementaires sont établies par le Ministère chargé de l'écologie, inscrites dans le code de l'environnement et sont associées à des mesures de gestion.

1.1 Objet de la saisine

Les VGAI élaborées par l'Anses sont définies comme des concentrations dans l'air d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale, en l'état des connaissances actuelles. Elles visent à préserver la population de tout effet néfaste lié à l'exposition par inhalation à cette substance. Cette définition est directement applicable aux valeurs guides construites pour protéger d'effets à seuil de dose. Dans le cas d'effets sans seuil de dose identifiés, les VGAI sont exprimées sous la forme de concentrations correspondant à des probabilités de survenue d'un effet morbide ou d'une pathologie.

L'expertise de l'Anses repose sur une méthode actualisée d'élaboration des VGAI pour les substances pour lesquelles l'exposition par inhalation est majoritaire (Anses 2016).

À ce jour, l'Anses a élaboré des VGAI pour les substances suivantes : formaldéhyde (2007 et mise à jour en 2018), monoxyde de carbone (2007), benzène (2008), naphthalène (2009), trichloroéthylène (2009 et mise à jour en 2019), tétrachloroéthylène (2010), particules (2010), acide cyanhydrique (2011), dioxyde d'azote (2013), acroléine (2013), acétaldéhyde (2014), éthylbenzène (2016) et toluène (2018).

Par ailleurs, l'Anses a proposé des valeurs toxicologiques de référence (VTR) par inhalation aiguë, subchronique et chronique à seuil pour l'ammoniac (Anses 2018).

¹ L'Anses a été créée le 1^{er} juillet 2010, agence reprenant les missions de l'Agence française de sécurité sanitaire de l'alimentation (Afssa) et l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset)

La démarche de construction d'une VGAI étant similaire à celle d'une VTR par voie respiratoire, l'Anses a souhaité valoriser les travaux d'expertise relatif à la proposition de VTR pour l'ammoniac pour la proposition de VGAI relatives à cette même substance.

1.2 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

Pour poursuivre les travaux d'expertise relatifs aux VGAI réalisés à l'Afsset puis à l'Anses depuis 2005, l'organisation suivante a été mise en place, reposant sur les instances d'expertise créées et renouvelées tous les 3 ans listées ci-dessous :

- le comité d'experts spécialisés (CES) dédié aux « Valeurs sanitaires de référence », appelé CES VSR, qui a la charge de l'élaboration et de la validation des diverses valeurs de référence sur lesquelles l'Anses est sollicitée (VTR, valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP), valeur limite biologique (VLB), valeur biologique de référence (VBR), VGAI, Derived No Effect Level (DNEL)) ;
- le groupe de travail (GT) « Métrologie », notamment en charge de recommander des méthodes de mesures à des fins de comparaison de résultats de mesure avec les VGAI et VLEP et de documenter les niveaux de concentration et d'exposition pour les polluants étudiés ;
- le CES « Évaluation des risques liés aux milieux aérien », appelé CES Air, chargé des questions relatives à l'évaluation des dangers et des risques pour la santé humaine (population générale et travailleurs) liés à la qualité des milieux aériens.

Les travaux d'expertise ont été soumis régulièrement aux CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport produit tient compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres des CES.

Ces travaux sont ainsi issus de collectifs d'experts aux compétences complémentaires.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) ».

1.3 Prévention des risques de conflit d'intérêts

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

2 Introduction

Selon la méthode d'élaboration de VGAI définie depuis 2011 par l'Anses et révisée en 2016 (Anses, 2016), la démarche adoptée par les experts de l'Anses et appliquée dans le présent rapport à l'ammoniac repose sur les étapes suivantes :

- L'ammoniac n'ayant pas fait l'objet d'une valeur proposée spécifique pour l'air intérieur par l'OMS, la VGAI est élaborée selon le processus suivant : analyse de la cohérence des données de toxicocinétique, de toxicodynamie et des effets liés à la substance, ainsi qu'un recueil des différentes valeurs guides (VG) et VTR avec le détail de leur construction et des études de référence ;
 - a. Choix d'un ou de plusieurs effet(s) critique(s), du ou des mécanisme(s) d'action et des durées d'exposition pertinentes (aiguë, intermédiaire, chronique) ;
 - b. Construction d'une ou de plusieurs VGAI selon les principes développés dans les guides méthodologiques publiés par l'Agence pour l'élaboration des VTR.

Au final, des VGAI sont proposées pour le ou les effets critiques retenus, le ou les mécanismes d'action établis et la ou les durées d'exposition pertinentes.

Par ailleurs, les VGAI sont accompagnées de recommandations pour les méthodes de mesure et la stratégie d'échantillonnage. Enfin, une mise en perspective des valeurs établies est proposée, incluant l'identification des situations à risque ; une discussion sur la part de l'exposition *via* l'air intérieur par rapport à l'exposition globale et, lorsque cela est disponible, des éléments permettant la quantification du gain sanitaire lié au respect de la VGAI, sont fournis.

Compte tenu de la méthode de construction, les VGAI s'appliquent à une exposition par inhalation (exposition quotidienne, toute la vie) sans prise en compte de contexte particulier d'exposition. Leur dépassement doit conduire à réaliser une évaluation quantitative des risques sur la santé spécifique au contexte local afin de conclure quant aux risques sur la santé.

3 Informations générales

3.1 Identification de la substance

Tableau 1 : Identification de l'ammoniac

Identification de la substance	
Nom (IUPAC) :	Ammoniac
Synonymes :	gaz agmmoniac, ammoniac anhydre, niture d'hydrogène
N° CAS :	7664-41-7
N° CE (EINECS ou ELINCS)	231-635-7
Formule brute :	NH ₃
Famille chimique	Composés inorganiques

3.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	gaz	US EPA (2016)
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	17,03	NRC (2007), TCEQ (2015), US EPA (2016)
Point d'ébullition (°C) :	-33,3	ATSDR (2004), TCEQ (2015), US EPA (2016)
Point de fusion (°C) :	-77,7	OMS-IPCS (1986), TCEQ (2015), US EPA (2016)
Densité vapeur (air=1)	0,5967	TCEQ (2015), US EPA (2016),
Densité relative (eau=1) :	0,8669	NRC (2007)
Tension de vapeur (Pa) :	29 922 Pa à 20°C	TCEQ (2015), US EPA (2016)
Solubilité (g.L ⁻¹) :	4,28.10 ² à 24 °C Solubles dans l'éthanol, le chloroforme et l'éther	ATSDR (2004), TCEQ (2015), US EPA (2016)
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 0,707 mg.m ⁻³	ATSDR (2004), US EPA (2016)
Principales impuretés	Non documenté	

L'ammoniac est un gaz incolore suffocant et piquant, dont les seuils olfactifs rapportés sont très variables : d'environ 0,04 à 53 ppm (0,03 à 37,5 mg.m⁻³) (Tableau 3).

Tableau 3 : Seuils olfactifs (références citées par OMS-IPCS 1986, ATSDR 2004, NRC 2007, TCEQ 2015, US EPA 2016)

Référence	Seuil (ppm)
DallaValle & Dudley (1939)	52
Henderson et Haggard (1943)	53
Carpenter <i>et al.</i> (1948)	1
Saifutdinov (1966)	0,7 (individu le plus sensible)
Leonardos <i>et al.</i> (1969)	46,8
MacEwen <i>et al.</i> (1970)	> 30
Stephens (1971)	3,9
Ferguson <i>et al.</i> (1977)	10-20 (en présence d'autres odeurs)
Amoore et Hautala (1983)	25
AIHA (1989)	17 (moy. géométrique ; 0,041 -53)
Devos <i>et al.</i> (1990)	5 (moyenne)
Pierce (1994)	5-53
Budavari <i>et al.</i> (1996)	53
Michaels (1999)	0,04-57
Van Doorn (2002)	0,15 - 1,59 (selon les méthodes)
Van Thriel <i>et al.</i> (2006)	0,05 (médiane)
O-Neil <i>et al.</i> (2006)	53
Smeets <i>et al.</i> (2007)	2,6 (moyenne)

3.3 Réglementation

3.3.1 La classification européenne

Classification et étiquetage : Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP :

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un liquide ou vapeur inflammable, peut provoquer des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves, est toxique par inhalation et très toxique pour les organismes aquatiques.

Tableau 4 : Classification harmonisée de l'ammoniac selon le règlement CLP, au 01/02/2017

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Pictogrammes
------------	---------------------------------	--------------------	--------------

Règlement (CE) N°1272/2008	00	Gaz sous pression - Press. Gas Gaz inflammable - Flam. Gas 2 Corrosion / irritation cutanée - Skin Corr. 1B Toxicité aiguë - Acute Tox. 3 Danger pour le milieu aquatique - Aquatic Acute 1	H221 : Gaz inflammable H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H331 : Toxique par inhalation H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques	
---	----	---	--	---

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/11196>, consulté le 05/08/2020)

3.3.2 Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH

Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

L'ammoniac est produit et/ou importé dans l'Union Européenne à hauteur de 10 à 100 millions de tonnes par an (ECHA 2017).

Les sels d'ammonium inorganiques font l'objet d'une restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006, car ils sont inscrits à l'annexe XVII limitant leur utilisation ou mise sur le marché pour un usage précis: Ils ne peuvent pas être mis sur le marché ni utilisés dans des mélanges isolants en cellulose ou des articles isolants en cellulose depuis le 14 juillet 2018, sauf si les émissions d'ammoniac provenant de ces mélanges ou articles donnent lieu à une concentration inférieure à 3 ppm en volume (2,12 mg.m⁻³ - DNEL) dans les conditions d'essai spécifiées .

Cette mesure s'appuie sur les propositions du comité d'évaluation des risques de l'agence européenne sur les substances chimiques - ECHA (Risk Assessment Committee - RAC) concernant l'évaluation des risques pour la population générale en cas d'émission d'ammoniac à partir de ouates de cellulose contenant des sels d'ammonium utilisées pour l'isolement de logement.

3.4 Sources d'émission

3.4.1 Utilisation

Utilisé majoritairement comme engrais, l'ammoniac trouve également une application dans de nombreux autres domaines industriels :

- dans l'industrie chimique comme agent intermédiaire pour la synthèse de substances chimiques ou de nylon et de fibres synthétiques, en tant que produit de revêtement, réfrigérant, régulateur de pH et produit de traitement de l'eau pour éviter les mauvaises odeurs, comme nettoyant ainsi que dans les produits cosmétiques et d'hygiène corporelle. Il est également utilisé dans les domaines tels que l'industrie pétrochimique, des textiles, cuirs et fourrures, des produits à base de pâte à papier, des produits plastiques et aimants, de la métallurgie et des produits en bois ;

- dans le domaine agricole, en plus de l'usage majoritaire en tant qu'engrais, il est également utilisé pour contrôler le mûrissement des fruits stockés et protéger le maïs contre le développement de moisissures ;
- dans le domaine pharmaceutique il est utilisé pour la fabrication de certains médicaments.

L'ammoniac peut être rejeté dans l'environnement suite à son utilisation dans des procédés industriels et peut également se retrouver dans des articles complexes tels que des machines et produits électroniques (ordinateurs, caméras, lampes, réfrigérateurs, machines à laver par exemple) (ECHA 2017).

3.4.2 Situations d'exposition et données de concentration dans l'air

3.4.2.1 Milieu intérieur

3.4.2.1.1 *Situations d'exposition*

Les sources intérieures d'exposition à l'ammoniac par voie respiratoire sont liées à l'utilisation de produits de consommation dans lesquels l'ammoniac entre dans la composition (cosmétiques et produits de soins personnels, produits de lavage et de nettoyage). L'ammoniac est aussi susceptible d'être émis dans des environnements intérieurs par des processus de dégradation chimique, en particulier en présence d'humidité, de matériaux de construction en contenant tels que les colles, les revêtements ou adhésifs, les matériaux de remplissage utilisés dans les sols, les murs et les plafonds (CE, 2005 ; ECHA, 2017).

Entre 2011 et 2013 en France, des sels d'ammonium ont été utilisés comme retardateurs de flamme en substitution aux sels de bore pour traiter la ouate de cellulose qui servait à l'isolation des logements. Par suite, la France a adopté une mesure provisoire d'interdiction des ouates de cellulose adjuvantées de sels d'ammonium par arrêté ministériel en date du 21 juin 2013² et a conduit un dossier de restriction au niveau de l'Union européenne qui a été adopté le 23 juin 2016. En effet, en raison de sa forte volatilité, l'ammoniac pouvait se diffuser, dans certaines conditions (en particulier d'humidité relative élevée), dans les pièces de vie et générer des situations à risque pour la santé des occupants (Anses 2014).

3.4.2.1.2 *Données de concentration dans l'air intérieur*

L'OQAI n'a pas documenté les concentrations en ammoniac dans le cadre de la campagne nationale « Logements » (2003-2005). Peu d'études en France ont été identifiées. Une synthèse des données relatives aux niveaux observés en Europe issues du projet INDEX est proposée dans ce rapport d'expertise, complétée par les données de campagnes de mesure en Europe publiés dans la littérature.

En 2005, le projet INDEX soulignait le manque de connaissances et de publications sur les concentrations et les expositions intérieures à l'ammoniac, celui-ci étant étudié principalement comme un polluant de l'air extérieur. Les concentrations dans l'air extérieur de fond typiques de l'ammoniac se situent entre 0,71 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 3,55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1 et 5 ppb) (ATSDR 2002).

Fisher *et al.* (2003) ont déterminé les concentrations intérieures et extérieures d'ammoniac dans une résidence inoccupée à Clovis, Californie, d'octobre 2000 à janvier 2001. Les concentrations moyennes mensuelles en intérieur variaient de 10,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 15,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

² Journal officiel : JORF n°0152 du 3 juillet 2013

Des concentrations d'ammoniac considérablement élevées ont été mesurées dans des nouveaux bâtiments construits en 1994-1997 en Finlande. Les concentrations moyennes dépassaient $50 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Puhakka *et al.* (2000) ont mesuré de fortes concentrations dans l'air intérieur de bâtiments pendant des travaux de réparation de sols et des niveaux très élevés à l'intérieur des structures de plancher, jusqu'à $15\,370 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Les concentrations moyennes d'ammoniac dans les habitations avec et sans problèmes connus de qualité de l'air intérieur ont été surveillées en Finlande (VTT 2003). Ces concentrations étaient de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $24 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivement. En particulier, si les matériaux de construction étaient mouillés en raison de dégâts des eaux ou d'une mauvaise ventilation des structures du bâtiment, des concentrations élevées d'ammoniac étaient généralement détectées dans l'air intérieur.

Peu de données sont disponibles sur les concentrations d'ammoniac dans l'air intérieur, en lien avec les ouates de cellulose adjuvantées de sels d'ammonium. Plusieurs rapports³ mentionnent l'existence de mesures de terrain en France avec des méthodes analytiques variables et des conditions de prélèvements plus ou moins décrites. Néanmoins, les valeurs mesurées montrent la présence d'ammoniac dans de nombreux logements où la ouate de cellulose contenant des sels d'ammonium était installée. Les concentrations relevées restent toutefois modérées (de moins de 1 à quelques ppm) et sont le plus souvent associées à une odeur caractéristique.

La Direction de l'Habitat, de l'Urbanisme et des Paysages (DHUP), rattachée au Ministère de l'Écologie, a demandé au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) de caractériser les émissions d'ammoniac de plusieurs isolants en ouate de cellulose traitée aux sels d'ammonium (rapports SC-2013-050 du 16 mai 2013 et SC-2013-106 du 19 septembre 2013). Les essais dynamiques effectués par le CSTB ont notamment testé la stabilité des sels d'ammonium dans des conditions de forte humidité (à 90 % d'humidité relative). Pendant ces essais, les 11 isolants testés ont tous présenté à divers degrés des dégagements d'ammoniac (jusqu'à plus de 200 ppm), reflétant ainsi l'instabilité des sels d'ammonium dans ces produits. Ces 11 matériaux d'isolation en ouate de cellulose testés ont montré le même profil d'émission en ammoniac : une augmentation rapide - dans les 2 premières semaines de l'essai - puis une diminution plus lente des émissions. Pour ces 11 matériaux, le pic d'émission variait de moins de 1 ppm à plus de 200 ppm (soit de 0,7 à plus de 140mg.m^{-3}).

3.4.2.2 Milieu extérieur

3.4.2.2.1 *Situations d'exposition*

L'ammoniac est présent naturellement dans l'environnement du fait de son rôle dans le cycle de l'azote entre les milieux aquatique et terrestre. Du fait de sa libération lors de la décomposition de matières organiques, l'ammoniac est un sous-produit de nombreuses

³ CCTV (2013 a). Rapport sur les expositions à des produits volatils provenant d'isolants à base d'ouate de cellulose. Etude rétrospective des cas d'exposition recensés par les centres antipoison et de toxicovigilance français entre le 1er novembre 2012 et le 31 décembre 2012. Février 2013.

CCTV (2013b). Expositions à des produits volatils provenant d'isolants à base d'ouate de cellulose : étude prospective des cas d'exposition recensés entre le 1er janvier et le 5 juillet 2013 (www.centres-antipoison.net). Septembre 2013.

CETE Nord-Picardie. Mesures d'ammoniac émis par des isolants à base de ouate de cellulose. Mai 2013. (non publié).

activités agricoles et industrielles. Ainsi, les sources d'exposition sont aussi bien d'origines humaine, animale que naturelle.

L'ammoniac fait partie des substances émises lors de la décomposition des algues vertes avec notamment des composés soufrés (Anses, 2010). Au fil du temps, en lien avec le processus de dégradation des algues vertes, différentes phases d'émission sont observées avec une évolution des concentrations en ammoniac.

Dans l'air, il peut être retrouvé à l'état gazeux (NH_3) ou dissous dans la pluie, le brouillard et les nuages, ou sous forme d'ion ammonium (NH_4^+) dans les particules et les aérosols (INERIS 2012). En effet, l'ammoniac réagit chimiquement dans l'atmosphère avec des acides sulfurique et nitrique pour former du sulfate d'ammonium et du nitrate d'ammonium, contribuant à la formation de particules secondaires (Afsset 2009).

Même s'il peut être d'origine naturelle, la majeure partie de l'ammoniac a cependant pour origine l'activité humaine.

Les émissions sont renseignées pour l'ammoniac dans le cadre du bilan national du Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA). La majeure partie des émissions d'ammoniac provient du secteur de l'agriculture/sylviculture : il représentait, en 2018, 94 % du total national des émissions. La volatilisation de l'ammoniac en agriculture est un processus de surface. Elle a lieu généralement suite aux apports d'engrais azotés organiques (déjections animales, boues, composts...) et minéraux, contenant de l'azote uréique (précurseur de l'ammonium) ou ammoniacal (NH_4^+). De plus, l'ammoniac peut se recombiner dans l'atmosphère avec des oxydes d'azote et de soufre pour former des particules fines ($\text{PM}_{2,5}$) secondaires. L'ammoniac peut ainsi contribuer de façon importante aux pics de particules fines au début du printemps, période d'épandage de fertilisants et d'effluents d'élevage.

Globalement, les émissions d'ammoniac ont diminué de 9 % entre 1990 et 2006 : elles sont passées d'environ 653 kt en 1990 à 596 kt en 2006. Depuis 2006, les émissions se stabilisent et oscillent entre 594 kt et 610 kt. Bien que ces émissions semblent graviter autour d'un point d'équilibre, il faut souligner qu'elles sont en baisse depuis 2015. L'année 2018 correspond au niveau le plus bas atteint, avec 594 kt. Cette baisse s'explique en partie par une baisse de l'azote épandu issu des déjections produites en France, en lien avec le recul des cheptels et le développement des stations de nitrification-dénitrification, et par l'utilisation plus importante par les agriculteurs de matériels d'épandage moins émissifs.

Parmi les autres secteurs émetteurs d'ammoniac, le transport routier a connu une hausse entre 1993 et 2001 suite à l'introduction des premiers véhicules catalysés en 1993. La baisse observée depuis 2002 s'explique par l'introduction dans le parc roulant (véhicules particuliers et utilitaires légers) de véhicules de type Euro 3 et Euro 4, moins émetteurs.

Enfin, des expositions accidentelles peuvent se produire. Par exemple, en 2011, une usine de fabrication d'engrais azotés située en Île-de-France a rejeté dans l'air de façon accidentelle du nitrate d'ammonium et de l'ammoniac, provoquant des maux de tête et des nausées chez un chauffeur routier présent à 800 m de l'usine⁴.

⁴ <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/accident/41424>; consulté le 04/08/2020

3.4.2.2 Concentrations dans l'air extérieur

L'ammoniac ne fait actuellement pas partie des polluants réglementés dans le cadre de la surveillance de l'air ambiant. Cependant, la réglementation européenne fixant des objectifs de réduction des émissions d'ammoniac à l'horizon 2030, différentes Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) ont mené des campagnes d'études sur l'ammoniac dans leur région respective ces dernières années.

Une consultation menée auprès des AASQA et de laboratoires de recherche français dans le cadre des travaux d'expertise de l'Anses sur les polluants émergents dans l'air ambiant a permis d'identifier des données de mesures d'ammoniac réalisées entre 2012 et 2016. Les concentrations en ammoniac dans l'air extérieur sont de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$. Le niveau maximal horaire établi à $92 \mu\text{g.m}^{-3}$ a été observé dans le cadre d'une surveillance industrielle.

Air Rhône-Alpes (2016) a réalisé d'avril à octobre 2015 des mesures d'ammoniac à proximité d'activités agricoles, potentiellement émettrices lors des épandages d'engrais. La concentration moyenne horaire était de $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (9 ppb à 25°C). Les concentrations maximales ont été observées durant la première semaine de juin avec un pic horaire à $121 \mu\text{g.m}^{-3}$ (130 ppb).

Air PACA (2016) a réalisé une campagne de mesures entre août 2015 et mai 2016 sur 15 sites de prélèvement. Les concentrations moyennes annuelles d'ammoniac varient, selon les sites, entre 0,3 et $5,3 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Atmo Aquitaine (2016) a mené une campagne de mesures entre février et avril 2016 sur trois sites : rural, urbain et industriel. Les résultats des mesures montrent que les concentrations moyennes sont plus élevées au niveau du site urbain par rapport au site rural. Les mesures sur le site industriel sont intermédiaires, mais ce résultat doit être relativisé car les périodes de mesures sont en partie décalées. Comparés aux mesures réalisées dans l'étude interrégionale, les résultats des sites aquitains sont très faibles : quasiment toutes les mesures hebdomadaires des 2 sites urbain et rural font partie du premier quartile (25 % des mesures les plus faibles). À titre indicatif, la concentration moyenne sur l'ensemble des sites ayant participé à la campagne interrégionale est de $2,4 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Une campagne de mesures menée par l'Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement (INRAE) (anciennement INRA) sur des sites agricoles et en forêt pendant dix ans a montré que la concentration mensuelle moyenne la plus élevée ($24 \mu\text{g.m}^{-3}$ ou 33 ppb) est relevée au mois de mars sur un site agricole en Bretagne. Les concentrations agricoles sont en général trois fois supérieures aux niveaux mesurés en forêt. Les pics de printemps sont deux à trois fois plus élevés que les concentrations en été, en raison des pratiques d'épandage sur les cultures (AirBreizh 2019).

Partie A du CES VSR : Proposition des VGAI

4 Effets sur la santé

L'Anses a réalisé en 2018 une expertise sur les VTR par inhalation pour l'ammoniac. Une VTR est un indice toxicologique qui permet de qualifier ou de quantifier un risque pour la santé humaine. Elle établit le lien entre une exposition à une substance toxique et l'occurrence d'un effet sanitaire indésirable. Dans le présent rapport, une synthèse des effets sanitaires et des VTR proposées par l'Anses pour l'ammoniac est présentée dans les parties suivantes. Les éléments décrits sont directement extraits de l'avis et du rapport d'expertise publiés en 2018 (Anses 2018).

4.1 Toxicocinétique

Par inhalation, l'ammoniac est retenu dans la muqueuse nasale (83-92%) puis un fort pourcentage est libéré dans l'air expiré chez l'Homme. Le taux de rétention pulmonaire est inférieur à 30 % pour des concentrations de 350 mg.m^{-3} (500 ppm), ce qui suggère une capacité d'adaptation ou un phénomène de saturation.

L'absence de changement dans les composés azotés du sang et les composés ammoniac-urinaires supporte l'hypothèse d'une absorption limitée dans la circulation systémique. L'irritation nasale et pharyngée suggère que l'ammoniac est retenu préférentiellement dans les voies respiratoires supérieures.

Lors d'une exposition par inhalation, la distribution est faible.

L'ammoniac et l'ion ammonium sont métabolisés en urée et en glutamine principalement dans le foie. Cependant, il peut également être rapidement converti en glutamine dans le cerveau et d'autres tissus. L'ammoniac absorbé est principalement excrété par les reins sous forme d'urée et de composés urinaires d'ammonium, et dans une moindre mesure sous forme d'urée dans les fèces. L'ammoniac est également éliminé à travers la peau *via* la production de la sueur, ou sous forme inchangée dans l'air expiré.

4.2 Toxicité aiguë et subaiguë par inhalation

Chez l'Homme, du fait de son hydrosolubilité, l'ammoniac produit des lésions de l'arbre respiratoire qui prédominent au niveau des voies aériennes supérieures. Toutefois, une exposition aiguë à de fortes concentrations d'ammoniac endommage gravement le poumon (tissus bronchiolaire et alvéolaire) entraînant des lésions permanentes, voire la mort. L'inhalation de fortes concentrations d'ammoniac se caractérise par une détresse respiratoire intense liée à un bronchospasme d'intensité variable et au développement d'un œdème des muqueuses de l'ensemble du tractus respiratoire avec de la toux et une dyspnée asthmatiforme. À court terme, le pronostic dépend de l'évolution des troubles respiratoires, de l'apparition précoce éventuelle d'un œdème de la glotte entraînant une asphyxie et de l'apparition retardée d'un œdème aigu pulmonaire lésionnel après une phase de rémission apparente. Les complications secondaires résultent des brûlures chimiques (hypersécrétion, desquamation de la muqueuse bronchique, cicatrisation fibrosante) et de leur surinfection

éventuelle : initialement, ce sont des atélectasies (obstructions bronchiques par des débris et/ou des bouchons muqueux), des infections bronchiques et/ou parenchymateuses. Tardivement, les complications les plus fréquentes sont une hyperréactivité bronchique non spécifique, un asthme, un syndrome obstructif séquellaire. Plus rarement, une fibrose parenchymateuse séquellaire, un emphysème, voire une bronchiolite oblitérante, des sténoses bronchiques ou des bronchectasies sont observés.

Pour de fortes concentrations n'entraînant pas la mort, les vapeurs d'ammoniac induisent des lésions oculaires (conjonctivite, brûlure de la cornée, déficience visuelle, voire cécité), des lésions au niveau de la cavité buccale et des lésions au niveau du tractus respiratoire (régions nasopharyngée et trachéobronchique). Les signes cliniques observés sont une toux, un enrrouement de la voix, une aphonie, des râles, une douleur au niveau du pharynx et de la poitrine, des sifflements pulmonaires, une hyperhémie et des œdèmes au niveau du pharynx et du larynx, une trachéite, une bronchiolite, une dyspnée et des sécrétions bronchiques purulentes. Les lésions du pharynx et/ou des régions trachéobronchiques peuvent provoquer une obstruction des voies respiratoires pouvant entraîner la mort, en absence d'aide médicale. Les dommages aux poumons (particulièrement les bronchioles) peuvent se manifester par une bronchopneumonie.

Plusieurs études de cas décrivent des effets irréversibles suite à une exposition accidentelle à l'ammoniac, en particulier des syndromes obstructifs (NRC, 2007). Des effets ont été observés plusieurs années après une exposition aiguë à l'ammoniac : bronchectasie, bronchiolite, atélectasie, emphysème, bronchite chronique et diminution des performances dans les explorations fonctionnelles respiratoires. Les effets à long terme sont considérés comme secondaires aux dommages initiaux causés par l'ammoniac.

Les données chez l'animal montrent des effets similaires.

4.3 Irritation

L'ammoniac est un gaz provoquant des irritations sévères, voire des brûlures au niveau des muqueuses cutanée, oculaire et respiratoire en raison de ses propriétés alcalines. Sa forte solubilité dans l'eau lui permet de se dissoudre sur les muqueuses, la peau et les yeux, notamment sous forme d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), qui provoque des brûlures des tissus. À son tour, la fragmentation des protéines a pour conséquence une réponse inflammatoire qui augmente les dommages des tissus alentour.

L'ammoniac est un irritant sensoriel. L'irritation sensorielle est définie comme un effet chimiosensoriel, c'est-à-dire une interaction entre la substance chimique et les terminaisons nerveuses sensorielles du nerf trijumeau. Cette irritation sensorielle apparaît à de plus faibles concentrations que l'irritation proprement dite induisant des dommages tissulaires.

Les lésions au niveau du tractus respiratoire observées suite à une exposition aiguë par inhalation sont semblables chez l'Homme et l'animal.

4.4 Toxicité subchronique et chronique par inhalation

Suite à une exposition chronique, l'appareil respiratoire est la principale cible de la toxicité de l'ammoniac inhalé chez l'Homme, ainsi que chez l'animal.

Chez l'Homme, des symptômes respiratoires (toux, rhinites, etc.), des effets irritatifs et des effets sur la fonction pulmonaire ont été mis en évidence. Chez l'animal, sont observés des effets immunologiques, des altérations histopathologiques au niveau du foie, des effets sur les reins et la rate ainsi que l'apparition d'une fibrose myocardique.

4.5 Toxicité sur la reproduction et le développement

La seule étude disponible chez l'animal ne permet pas de tirer de conclusions quant aux effets sur la reproduction et le développement de l'ammoniac.

4.6 Génotoxicité et cancérogénicité

La seule étude disponible chez l'Homme ne permet pas de tirer de conclusions quant à la mutagénicité de l'ammoniac. À partir des données anciennes, l'ATSDR considère que l'ammoniac et l'ion ammonium peuvent avoir des propriétés clastogènes et mutagènes.

Le potentiel cancérogène de l'ammoniac par inhalation n'a pas été évalué chez l'Homme et l'animal.

5 Recueil des valeurs guides et VTR existantes

5.1 Valeurs guides par inhalation

L'OMS n'a pas proposé de valeur guide pour une exposition aiguë ou chronique à l'ammoniac dans le cadre de ses travaux dédiés à l'air intérieur publiés en décembre 2010.

La commission européenne propose deux valeurs limites d'exposition dans le rapport du projet INDEX (CE 2005) :

- 0,1 mg.m⁻³ (0,14 ppm) pour une exposition de courte durée basée sur les données chez l'Homme sur l'irritation du nez et de la gorge et l'envie de tousser ;
- 0,07 mg.m⁻³ (0,1 ppm) pour une exposition à long terme basée sur les données chez l'Homme sur la fonction pulmonaire et des symptômes d'irritations oculaire, cutanée et respiratoire.

Tableau 5 : Valeurs guides du projet INDEX pour une exposition aiguë proposée pour l'ammoniac (CE 2005)

Organisme (année)	Effet critique Étude source	Espèce	Dose critique	UF	Valeur guide
Projet INDEX (CE 2005)	Irritation du nez et de la gorge, envie de tousser Verberk 1977	Hommes (volontaires sains)	LOAEC = 35 mg.m ⁻³ <u>Pas d'ajustement temporel</u>	300 UF _H = 10 UF _L = 10 UF* = 3	0,1 mg.m ⁻³
	Fonction pulmonaire et des symptômes d'irritations oculaire, cutanée et respiratoire Holness <i>et al.</i> 1989	Hommes (travailleurs)	NOAEC = 6,4 mg.m ⁻³ <u>Ajustement temporel</u> NOAEC _{ADJ} = 2 mg.m ⁻³	30 UF _H = 10 UF* = 3	0,07 mg.m ⁻³

*facteur additionnel pour prendre en compte les populations sensibles.

5.2 Valeurs toxicologiques de référence par inhalation

En pratique, la construction de la VTR à l'Anses comprend les étapes suivantes :

- Recenser et analyser les données de toxicité disponibles, sur la base d'études épidémiologiques et/ou expérimentales,
- Identifier le ou les organes cibles et l'effet critique ;
- Identifier l'hypothèse de construction, à seuil ou sans seuil de dose, en fonction du mode d'action de la substance,
- Choisir une étude clé de bonne qualité scientifique permettant généralement d'établir une relation dose – réponse ;
- Définir une dose critique chez l'Homme ou l'animal à partir de cette étude, éventuellement dans le cas d'une dose critique obtenue chez l'animal, ajuster cette dose à l'Homme ;

- Pour une VTR à seuil, appliquer des facteurs d'incertitude à cette dose critique de manière à dériver une VTR applicable à l'ensemble de la population concernée ;
- Pour une VTR sans seuil, réaliser une extrapolation linéaire à l'origine afin de déterminer un excès de risque unitaire.

L'élaboration des VTR suit une approche très structurée et exigeante qui implique des évaluations collectives par des groupes de spécialistes.

5.2.1 Synthèse des VTR existantes par inhalation

Le tableau ci-dessous décrit les VTR par inhalation établies pour l'ammoniac par différents organismes internationaux aussi bien pour une exposition aiguë que chronique.

Aucune VTR subchronique, ni aucune VTR sans seuil n'ont été recensées.

Tableau 6 : Synthèse des VTR disponibles pour une exposition aiguë et chronique par inhalation

Organisme (année)	Effet critique Étude source	Dose critique	UF	VTR
VTR aigus				
OEHHA (1999a)	Irritations oculaire et respiratoire modérées Industrial Biotest Laboratories, 1973 ; MacEwen <i>et al.</i> , 1970 ; Silverman <i>et al.</i> , 1949 ; Verberk, 1977 : études sur volontaires	Concentrations des études ajustées sur 1 h BMC _{5L95} = 9,5 mg.m ⁻³ (13,6 ppm)	3 UF _H = 3	REL _A = 3,2 mg.m ⁻³ (4,5 ppm)
ATSDR (2004)	Irritation modérée des yeux, du nez et de la gorge Verberk, 1977 : étude sur travailleurs volontaires	LOAEC = 35 mg.m ⁻³ (50 ppm)	30 UF _H = 10 UF _L = 3	MRL _A = 1,19 mg.m ⁻³ (1,69 ppm)
TCEQ (2015)	Inconfort/irritation oculaire, odeur de solvant, maux de tête, étourdissements et sentiments d'intoxication Sundblad <i>et al.</i> , 2004 : étude sur des volontaires : supportée par Verberk, 1977	LOAEC = 3,55 mg.m ⁻³ (5 ppm)	6 UF _H = 3 UF _L = 2	Acute ReV = 0,59 mg.m ⁻³ (0,833 ppm)
VTR chroniques				
OEHHA (1999b)	Absence de preuve d'une altération de la fonction pulmonaire ou de symptômes subjectifs Holness <i>et al.</i> 1989 : étude chez des travailleurs, supportée par Broderson <i>et al.</i> 1976 : étude subchronique sur des rats	NOAEC = 6,4 mg.m ⁻³ (9,2 ppm) <u>Ajustement temporel</u> NOAEC _{ADJ} = NOAEC x 5/7 x 10/20 = 2,3 mg.m ⁻³	10 UF _H = 10	REL _c = 0,2 mg.m ⁻³ (0,28 ppm)
ATSDR (2004)	Absence de preuve d'une altération de la fonction pulmonaire ou de symptômes subjectifs Holness <i>et al.</i> , 1989 : étude chez des travailleurs	NOAEC = 6,4 mg.m ⁻³ (9,2 ppm) <u>Ajustement temporel</u> NOAEC _{ADJ} = NOAEC x 8/24 x 5/7 = 1,5 mg.m ⁻³	30 UF _H = 10 UF _D = 3	MRL = 0,07 mg.m ⁻³ (0,1 ppm)
TCEQ (2015)	Absence de preuve d'une altération de la fonction pulmonaire ou de symptômes subjectifs Holness <i>et al.</i> , 1989 : étude chez des travailleurs	NOAEC = 8,8 mg.m ⁻³ (12,5 ppm) <u>Ajustement temporel</u> : NOAEC _{ADJ} = NOAEC x 10/20 x 5/7 = 4,464 ppm	10 UF _H = 10	Chronic ReV = 0,32 mg.m ⁻³ (450 ppb)
US EPA (2016)	Diminution de la fonction pulmonaire et augmentation des symptômes respiratoires (toux, respiration sifflante, autres symptômes liés à l'asthme) Holness <i>et al.</i> , 1989 supportée par Rahman <i>et al.</i> , 2007 ; Ballal <i>et al.</i> , 1998 et Ali <i>et al.</i> , 2001 : études chez des travailleurs	Modélisation de l'exposition (log normale) → limite inférieure de l'IC _{95%} du groupe d'exposition le plus exposée → NOAEC = 13,6 mg.m ⁻³ <u>Ajustement temporel</u> : NOAEC _{ADJ} = NOAEC x 10/20 x 5/7 = 4,9 mg.m ⁻³	10 UF _H = 10	RfC = 0,5 mg.m ⁻³ (0,71 ppm)

RfC: reference concentration for inhalation, REL: recommended exposure level, MRL : minimum risk level, ReV : Reference Values

5.2.2 Proposition de VTR aiguë par l'Anses

- **Choix de l'effet critique**

Les données disponibles, aussi bien chez l'Homme que chez l'animal, fournissent des preuves solides qu'une exposition aiguë à l'ammoniac par inhalation peut entraîner des lésions au niveau du site de contact, principalement les yeux et les voies respiratoires.

Chez l'Homme, dès une concentration dans l'air de 5 ppm (3,5 mg.m⁻³), quelques symptômes subjectifs tels qu'un inconfort oculaire, des maux de tête, des vertiges et une sensation d'intoxication ont été ressentis (Sundblad *et al.* 2004). Dès 25-50 ppm (17,7 – 35,4 mg.m⁻³), un plus grand nombre de symptômes ont été observés chez des volontaires exposés au repos ou avec une alternance de périodes de repos et d'exercice physique : sensations d'irritations oculaires, nasales, au niveau de la gorge et de la poitrine, envie de tousser, odeur pénétrante, sécheresse nasale, difficulté à respirer, mal de tête, fatigue, nausée, vertige et sensation d'intoxication (Silverman *et al.* 1949, Verberk, 1977, Wallace 1978, Sundblad *et al.* 2004, Pacharra *et al.* 2016).

Des symptômes respiratoires objectifs ont été mis en évidence à des doses plus élevées tels qu'une augmentation de la fréquence respiratoire, une augmentation de la résistance aérienne nasale et des modifications de paramètres ventilatoires et spirométriques dès 85 ppm (60,1 mg.m⁻³) (Silverman *et al.* 1949, Cole *et al.* 1977, MacLean *et al.* 1979, Douglas et Coe 1987). D'autres études concluent à une absence d'effet respiratoire objectif à des concentrations comprises entre 16-20 ppm (11,3 mg.m⁻³) et 50 ppm (35,4 mg.m⁻³) (Verberk 1977, MacEwen *et al.* 1970, Sigurdarson *et al.* 2004, Sundblad *et al.* 2004).

Ainsi, le CES VSR a décidé de retenir comme effet critique les effets respiratoires objectifs.

- **Analyse des VTR existantes**

Trois VTR aiguës sont disponibles : une VTR élaborée par l'OEHHA en 1999, une par l'ATSDR en 2004 et une par le TCEQ en 2015. Celles-ci n'ont pas été retenues par le CES VSR pour les raisons suivantes :

- le choix de l'effet critique : les VTR existantes sont établies sur des symptômes subjectifs, non retenus comme effet critique par le CES VSR ;
- le choix de l'étude clé : les VTR de l'OEHHA et de l'ATSDR sont établies à partir des études chez des volontaires. Ces études présentent les limites suivantes : absence de groupe témoins (Verberk 1977, Mac Ewen *et al.* 1970), absence d'analyse statistique des résultats (Verberk 1977), taux de réponse plus élevé chez les sujets « non experts » par rapport aux « experts » pouvant indiquer un biais lié à l'odeur (Verberk 1977), publication ou travaux non disponibles (Mac Ewen *et al.* 1970, Industrial Bio-Test Laboratories 1973) ;
- le choix de la dose critique : l'OEHHA a compilé les résultats de plusieurs études différentes au moyen d'une modélisation benchmark dose. Cette approche soulève la question de la pertinence de l'agrégation de données expérimentales différentes (protocoles expérimentaux différents, accès aux données individuelles, etc.) ;
- le choix des facteurs d'incertitude retenus par le TCEQ ne suit pas la méthode d'élaboration des VTR de l'Anses (Anses 2017).

Ainsi, compte tenu de ces limites, le CES VSR ne retient pas les valeurs existantes et propose de construire une VTR aiguë par inhalation.

- **Construction de la VTR aiguë**
 - Choix de l'étude clé et de la dose critique

Plusieurs études d'exposition contrôlée chez des volontaires mettent en évidence des effets respiratoires subjectifs ou objectifs. Deux d'entre elles sont jugées de qualité suffisante pour construire une VTR : Cole *et al.* (1977) et Sundblad *et al.* (2004). L'étude de Cole *et al.* (1977) met en évidence des effets objectifs sur la fonction respiratoire dès 150 ppm chez 18 volontaires faisant de l'exercice (augmentation de la fréquence respiratoire moyenne, diminution du volume minute, augmentation du volume courant à 150 ppm uniquement) (NOAEC = 101 ppm). Sundblad *et al.* (2004) ont mis en évidence uniquement quelques effets subjectifs transitoires (inconfort oculaire, odeur de solvant, mal de tête, vertige et sensation d'intoxication) à la plus faible dose (5 ppm) alors que l'intégralité des effets subjectifs était notée à 25 ppm chez des volontaires exposés 3 h avec une alternance de repos et d'exercice physique augmentant la ventilation pulmonaire. Aucun effet objectif (spirométrie, hyperréactivité bronchique, concentration d'interleukines IL-6 et IL-8, modification de la composition cellulaire dans les liquides de lavage nasal, modification de la numération différentielle leucocytaire dans le sang périphérique, oxyde d'azote exhalé) n'a été mis en évidence à la plus forte concentration de 25 ppm, représentant donc la NOAEC concernant les effets respiratoires de l'ammoniac.

D'autres études concluent à une absence d'effet respiratoire objectif à des concentrations comprises entre 16-20 et 50 ppm (Verberk 1977, MacEwen *et al.* 1970, Sigurdarson *et al.* 2004, Sundblad *et al.* 2004). Une autre étude retrouve cependant des effets objectifs dès 85 ppm (augmentation de la résistance des voies aériennes) (Douglas et Coe 1987).

Au vu de l'ensemble de ce corpus de données, le CES retient comme étude clé, l'étude de Sundblad *et al.* (2004) permettant d'identifier une absence d'effet objectif sur la fonction pulmonaire (NOAEC = 25 ppm), soutenu par l'étude de Cole *et al.* (1977). Le CES note que la dose critique se situe dans l'écart de seuil olfactif (0,04 à 53 ppm).

- Ajustements

Aucun ajustement temporel n'a été réalisé car l'ammoniac entraîne des effets irritants locaux qui seraient dépendants de la concentration plutôt que de la dose totale et/ou de la durée d'exposition.

Aucun ajustement allométrique n'est nécessaire, l'étude clé étant réalisée chez l'Homme.

- Choix des facteurs d'incertitude

Le calcul de la VTR à partir d'une NOAEC_{ADJ} de 17,7 mg.m⁻³ (25 ppm) a été effectué à l'aide d'un facteur d'incertitude interindividuelle (UF_H) de 3. La majorité des études sur volontaires ont été réalisées sur de petits échantillons d'individus en bonne santé. Plusieurs études d'exposition humaine contrôlée n'ont pas mis en évidence de différence de sensibilité respiratoire à l'ammoniac entre des individus sains et des individus présentant une pathologie respiratoire (Mac Lean *et al.*, 1979 ; Sigurdason *et al.*, 2004 ; Petrova *et al.*, 2008 ; Pachara *et al.*, 2017). Le NRC considère qu'il n'est pas attendu une réponse différente chez les asthmatiques par rapport aux non asthmatiques (NRC 2007).

Deux études ont mis en évidence des irritations sensorielles plus importantes chez des volontaires naïfs (non familiers avec l'odeur ou les effets de l'ammoniac) par rapport à des volontaires non naïfs (Verberk 1977, Ihrig *et al.* 2006).

Cependant, malgré l'absence d'étude permettant la comparaison des effets de l'ammoniac au niveau respiratoire entre l'adulte et l'enfant, on peut supposer que les enfants peuvent être plus vulnérables

aux agents corrosifs que les adultes en raison du diamètre plus petit de leurs voies aériennes (ATSDR 2004), ce qui justifie l'application d'un facteur d'incertitude de 3.

○ Proposition de VTR aiguë par inhalation

VTR = 5,9 mg.m⁻³ (8,3 ppm)

Dans le cadre des VTR et en lien avec les scénarios généralement pris en compte en évaluation des risques sanitaires chez l'Homme, l'Anses considère que la durée d'application des VTR pour les expositions aiguës est de 1 à 14 jours. Cependant, pour les substances irritantes telles que l'ammoniac, le CES décide de retenir une durée d'application de 24 h.

Le CES attire cependant l'attention sur le fait que cette VTR ne protège pas d'effets liés à d'éventuels pics d'exposition.

Le niveau de confiance global **moyen/fort** a été attribué à cette VTR aiguë en se basant sur les 4 critères : la nature et la qualité des données (niveau de confiance fort), le choix de l'effet critique et le mode d'action (niveau de confiance fort), le choix de l'étude clé (niveau de confiance moyen) et le choix de la dose critique (niveau de confiance moyen).

5.2.3 Proposition de VTR chronique à seuil par l'Anses

- Choix de l'effet critique

Suite à une exposition par inhalation, le système respiratoire constitue l'organe cible de l'ammoniac aussi bien chez l'Homme que chez l'animal. Des études transversales en milieu professionnel ont mis en évidence une toxicité respiratoire chez l'Homme, en particulier des modifications de la fonction pulmonaire et une augmentation de la prévalence des symptômes respiratoires (toux, oppression thoracique, écoulement nasal, expectorations, dyspnée, sifflement, asthme...). Ces études sont confortées par les études chez des travailleurs exposés à l'ammoniac en tant que produit désinfectant ou de nettoyage, en milieu agricole, les études d'exposition contrôlée et les études animales qui mettent également en évidence des effets sur l'appareil respiratoire.

Ainsi, le CES VSR a décidé de retenir comme effet critique les effets respiratoires.

- Analyse des VTR existantes

Les 4 VTR chroniques recensées pour l'ammoniac sont toutes fondées sur des effets respiratoires et sur la même étude clé, de bonne qualité, Holness *et al.* (1989) (étude épidémiologique en milieu professionnel), ne mettant pas en évidence d'effet sur la fonction pulmonaire.

Les différences entre les VTR proposées reposent sur :

- Les études retenues comme études support : l'OEHHA a retenu comme étude support l'étude de Broderson *et al.* (1976) conduite chez des rats. L'US EPA et le TCEQ ont retenu comme études support des études chez des travailleurs : Rahman *et al.* (2007), Ballal *et al.* (1998) et, uniquement pour l'US EPA, Ali *et al.* (2001).
- L'ajustement temporel journalier et horaire par l'ATSDR *versus* journalier et respiratoire (volume respiratoire plus élevé au moment de l'activité professionnelle qu'au repos) par l'US EPA, le TCEQ et l'OEHHA. L'ajustement temporel journalier et respiratoire a été considéré comme pertinent par le CES lorsqu'on part d'une étude en milieu professionnel ;
- L'application d'un facteur d'incertitude de 3 sur le manque de données par l'ATSDR. Le CES considère les données disponibles sur l'ammoniac suffisantes et par conséquent, il n'est pas

nécessaire d'ajouter un facteur d'incertitude supplémentaire pour prendre en compte le manque de données ;

- La détermination de la concentration critique. L'OEHHA et l'ATSDR ont retenu comme NOAEC la concentration moyenne chez les travailleurs exposés, tandis que le TCEQ et l'US EPA ont considéré la concentration du groupe le plus exposé. Enfin, l'US EPA a modélisé l'exposition du groupe le plus exposé et a retenu comme dose critique la limite inférieure de l'intervalle de confiance de la concentration moyenne. La modélisation réalisée par l'US EPA a été jugée de bonne qualité et pertinente.

Ainsi, le CES VSR retient la VTR de l'US EPA. Un facteur d'incertitude UF_H de 10, qui diffère de l' UF_H de 3 choisi par le CES pour la construction de la VTR aiguë, est appliqué. Cependant, le CES considère en effet que la variabilité inter-individuelle est plus élevée pour des expositions long terme que court terme.

- **Proposition de VTR chronique par inhalation**

$$\text{VTR} = 0,5 \text{ mg.m}^{-3} (0,71 \text{ ppm})$$

Le niveau de confiance global **moyen/fort** a été attribué à cette VTR chronique en se basant sur les 4 critères : la nature et la qualité des données (niveau de confiance moyen), le choix de l'effet critique et le mode d'action (niveau de confiance fort), le choix de l'étude clé (niveau de confiance moyen) et le choix de la dose critique (niveau de confiance moyen).

5.2.4 Proposition de VTR subchronique par l'Anses

Aucune VTR subchronique n'est disponible.

La seule étude exposant en subchronique des volontaires sains, Ferguson *et al.* (1977), ne peut pas être retenue à cause de la difficulté à déterminer une LOAEC/NOAEC du fait des différentes durées d'exposition et d'une incohérence entre les durées d'exposition décrites dans le texte et celles décrites dans un tableau de synthèse de la publication. Les études chez l'animal disponibles ont été réalisées avec des concentrations plus fortes que la LOAEC identifiée pour une exposition aiguë et ne sont pas d'assez bonne qualité pour dériver une VTR subchronique.

Sur la base de l'argumentaire ci-dessus, le CES VSR n'élabore pas de VTR subchronique pour l'ammoniac et propose l'application de la VTR chronique en cas d'exposition subchronique.

Le niveau de confiance global **moyen** a été attribué à cette VTR subchronique en se basant sur les 4 critères : la nature et la qualité des données (niveau de confiance faible), le choix de l'effet critique et le mode d'action (niveau de confiance fort), le choix de l'étude clé (niveau de confiance moyen) et le choix de la dose critique (niveau de confiance moyen).

5.2.5 Synthèse des VTR Anses (2018) par inhalation pour l'ammoniac

Le Tableau 7 résume les VTR aiguë, subchronique et chronique par voie respiratoire, proposées par l'Anses pour l'ammoniac.

La nature de la VTR (aiguë, subchronique, chronique) est déterminée en partie par la durée d'exposition des études toxicologiques mais également des besoins en évaluation de risques sanitaires. Le CES VSR attire l'attention sur le fait que la VTR aiguë, applicable pour un pas de temps de 1 à 14 jours, ne protège pas des effets dus à d'éventuels pics d'exposition.

Pour rappel, dans le cadre des VTR et en lien avec les scénarios généralement pris en compte en évaluation des risques sanitaires chez l'Homme, l'Anses distingue trois types de durée d'exposition :

- Pour les expositions aiguës, de 1 à 14 jours. Pour les substances irritantes telles que l'ammoniac, le CES VSR décide de retenir une durée d'application de 24 h ;
- Pour les expositions subchroniques, de 15 à 364 jours ;
- Pour les expositions chroniques, à partir de 365 jours.

Le potentiel cancérigène de l'ammoniac par inhalation n'a pas été évalué chez l'Homme et l'animal. Ainsi, seule une VTR chronique à seuil est proposée.

Tableau 7 : VTR Anses par voie respiratoire pour l'ammoniac

Type de VTR	Organisme	Effet critique (étude clé)	Concentration critique	UF	VTR
VTR aiguë	Anses	Irritation respiratoire <i>Sundblad et al. (2004)</i> supportée par <i>Cole et al. (1977)</i>	NOAEC = 25 ppm (17,7 mg/m ³) <u>Pas d'ajustement temporel</u>	3 UF _H = 3	5,9 mg.m ⁻³ (8,3 ppm)
					Niveau de confiance Moyen/fort
VTR subchronique	Anses	Reprise de la VTR chronique			0,5 mg.m ⁻³ (0,71 ppm)
					Niveau de confiance Moyen
VTR chronique	US EPA (2016)	Diminution de la fonction pulmonaire et augmentation des symptômes respiratoires (toux, respiration sifflante, autres symptômes liés à l'asthme) <i>Holness et al. (1989)</i> supportée par <i>Rahman et al. (2007)</i> ; <i>Ballal et al. (1998)</i> et <i>Ali et al. (2001)</i> : études chez des travailleurs	Modélisation de l'exposition (log normale) → limite inférieure de l'IC _{95%} du groupe d'exposition le plus exposé → NOAEC = 13,6 mg/m ³ <u>Ajustement temporel</u> NOAEC _{ADJ} = NOAEC x 5/7 x 10/20 = 4,9 mg/m ³	10 UF _H = 10	0,5 mg.m ⁻³ (0,71 ppm)
					Niveau de confiance Moyen/fort

6 Proposition de VGAI

Sur la base de l'expertise de l'Anses sur les VTR pour l'ammoniac présentée dans le chapitre 5.2, il est proposé des VGAI pour l'ammoniac (Tableau 8).

Les effets respiratoires observés chez l'Homme ont été retenus pour la construction des VTR aiguë et chronique. Le niveau de confiance global est moyen/fort pour ces deux VTR. Il est donc proposé une VGAI court terme à $5,9 \text{ mg.m}^{-3}$ et une VGAI à long terme à $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$, en cohérence avec les VTR aiguë et chronique élaborées par l'Anses en 2018 (Tableau 8). À noter que la VTR aiguë ne protège pas d'effets liés à d'éventuels pics d'exposition.

Étant donné que l'Anses n'a pas élaboré de VTR subchronique, il n'est pas proposé ici de VGAI intermédiaire. De même, en l'absence de VTR cancérigène, il n'est pas proposé de VGAI long terme pour des effets cancérigènes.

Tableau 8 : Synthèse des VGAI de l'ammoniac proposées par l'Anses

Étude clé	Effet critique	VGAI	Durée d'application
VGAI court terme			
Sundblad <i>et al.</i> (2004)	Effets respiratoires Irritation respiratoire	$5,9 \text{ mg.m}^{-3}$ (8,3 ppm)	Pour une exposition de 24 heures
VGAI long terme			
Holness <i>et al.</i> (1989)	Effets respiratoires Diminution de la fonction pulmonaire et augmentation des symptômes respiratoires (toux, respiration sifflante, autres symptômes liés à l'asthme)	$0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,71 ppm)	Pour une exposition de plus d'une année

Il est à noter que les niveaux mesurés jusqu'ici dans les environnements intérieurs sont généralement plus faibles (en moyenne de l'ordre de dizaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Partie B du CES Air : Évaluation des méthodes de mesure

7 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

Les méthodes de mesure de la concentration d'une substance dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur sont évaluées de manière à recommander une ou plusieurs méthodes de référence permettant d'effectuer des mesures de concentration de la substance à des fins de comparaison avec les valeurs de référence proposées par l'Anses.

L'objectif n'est pas de classer l'ensemble des méthodes selon un système de notation chiffrée mais plutôt de présenter de manière structurée et systématique les critères permettant d'arriver à un choix final fondé sur un jugement scientifique.

La méthodologie détaillée a fait l'objet d'un rapport du groupe de travail « Métrologie ». Le principe général est le suivant.

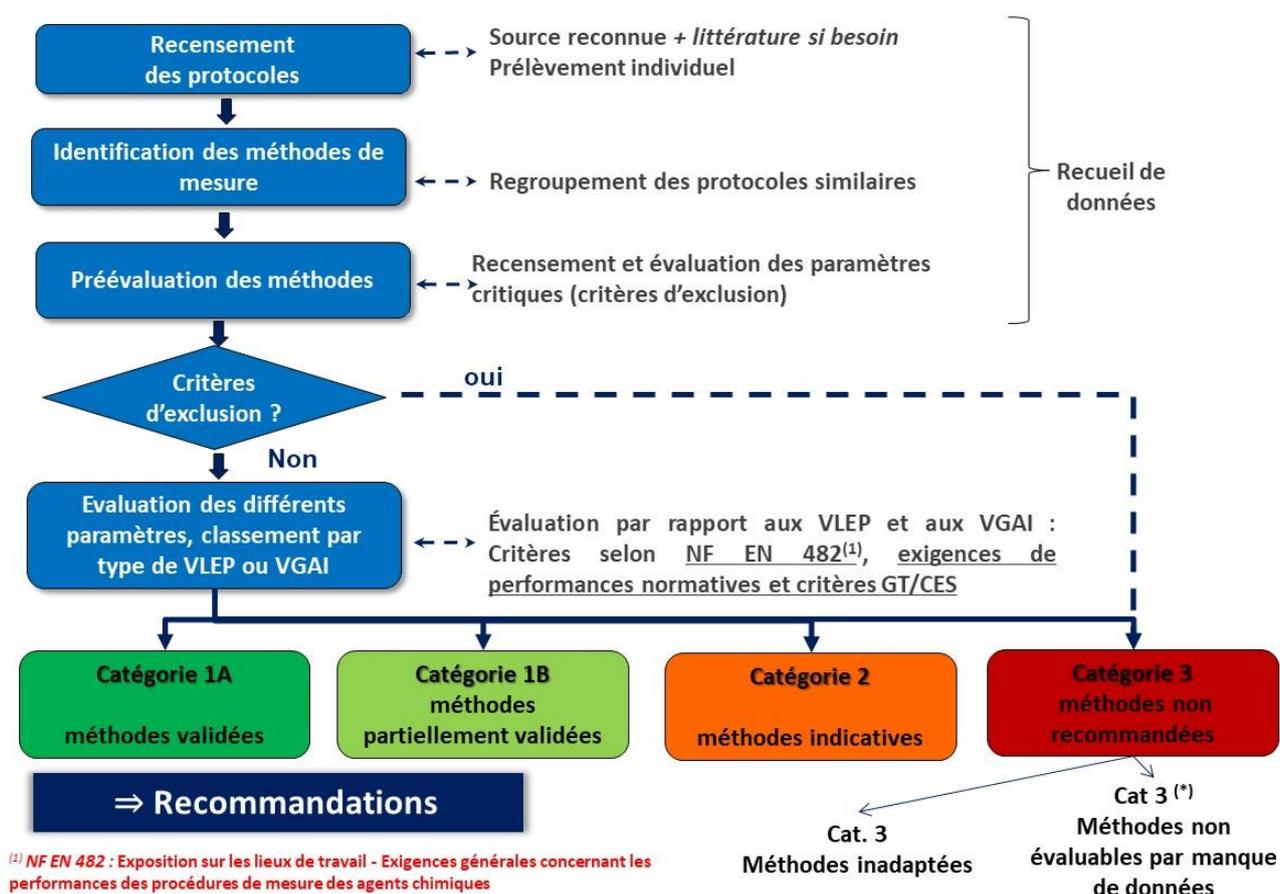


Figure 1 : Principe général (Anses, 2020)⁵

⁵ Le terme « norme filles » fait référence aux normes disponibles fixant des exigences complémentaires à celles de la norme NF EN 482 devant être satisfaites pour certains types particuliers de procédures et de dispositifs de mesurage

Le sigle GT de cette figure désigne spécifiquement le GT Métrologie en charge du travail d'évaluation des méthodes de mesure

7.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 9 présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en ammoniac dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'ammoniac dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	descriptif	Air intérieur/Air ambiant	Air des lieux de travail
1	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par chromatographie ionique (IC)	NF EN 17346 (mai 2020)**	/
2	Prélèvement passif sur tube ou badge, Désorption solvant Analyse par spectrophotométrie		/
3	Prélèvement actif par dénudeur	LCSQA** MetNH3**	/
4	Spectroscopie transportable à cavité optique ou laser infrarouge (transportable)		/
5	Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ Désorption Eau ou H ₂ SO ₄ Analyse par IC/CD	/	filtre imprégné Métropol M13 (2020)
			tube adsorbant imprégné DFG Ammonia method 2 (2003) NIOSH 6016 (1996) OSHA ID 188 (2002) IFA 6150 (2009)
6	Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ Désorption Eau Analyse par spectrophotométrie - absorption visible	/	NIOSH 6015 (1994)
7	Prélèvement actif par barboteur H ₂ SO ₄ Analyse photométrie	/	DFG ammonia method 1 (1991)
8	Prélèvement actif par barboteur H ₂ SO ₄ Analyse par électrode spécifique	/	OSHA ID 164 (1988)
9	Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier (FTIR portable)	/	NIOSH 3800 (2003)

(**) : Méthodes dédiées spécifiquement à l'air ambiant

Parmi les 9 méthodes de mesure de l'ammoniac recensées, aucune méthode n'est commune au domaine de l'air intérieur et l'air des lieux de travail. Quatre méthodes sont spécifiques au domaine de l'air ambiant et visent à mesurer des niveaux environnementaux faibles. Cinq méthodes sont spécifiques au domaine de l'air des lieux de travail. Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon et d'analyse est donné dans le Tableau 10 et l'Annexe 1.

Une recherche dans la littérature a été réalisée pour compléter les informations relatives aux méthodes reposant sur des prélèvements passifs. La requête suivante a été formulée sur SCOPUS le 16 octobre 2020 :

(TITLE-ABS-KEY (ammonia) AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (diffusive OR diffusion OR passive) AND TITLE-ABS-KEY (air) AND TITLE-ABS-KEY (sampl*))

Cette requête a permis d'identifier 306 articles. Après tri sur titre et résumé, 53 articles ont été retenus puis associés à un niveau de priorité. 20 articles dont un en allemand non disponible via les abonnements de l'Anses concernent des mesures d'ammoniac par prélèvement passif. 22 articles concernant le prélèvement dénuder dont dix disponibles via les abonnements de l'Anses. 11 articles décrivaient d'autres méthodes qui n'ont pas été expertisées dans le cadre de ce travail.

Tableau 10 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'ammoniac au regard des VGAI

Méthodes					
N°	référence protocoles	prélèvement	support	Désorption	Analyse
1	NF EN 17346	passif	ALPHA (filtre imprégné d'acide citrique ou acide phosphorique (H ₃ PO ₄)) Gradko (échantillonneur circulaire , préfiltre + adsorbant)	Désorption solvant	Chromatographie ionique (IC ou AMFIA (AMmonia Flow Injection Analysis system))
2		passif	PASSAM (adsorbant imprégné H ₃ PO ₄) Radiello (adsorbant en polyéthylène imprégné H ₃ PO ₄)	Désorption solvant	Spectrophotométrie Absorption visible
3	LCSQA MetNH3 Braban et al. (2018)	actif	DELTA denuder (dénuder imprégné d'acide citrique + filtre imprégné en sortie)		
4		continu	G2013 de Picarro ProCEAS NH ₃ d'AP2E	-	Spectroscopie d'absorption
5	MétroPol M13	actif	Cassette avec préfiltre en Téflon ou fibre de quartz Filtre en fibre de quartz imprégné d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Eau Ultra pure	Chromatographie ionique (IC/CD)
	NIOSH 6016		PréFiltre MCE Tube de gel de silice imprégné H ₂ SO ₄	Eau déionisée	
	OSHA ID 188		Cassette avec préfiltre MCE Tube de charbon imprégné H ₂ SO ₄ (CISA)		
	DFG Ammonia method 2		Filtre téflon Tube de charbon imprégné H ₂ SO ₄ (Orbo 77-Supelco)	solvant (H ₂ SO ₄)	
	IFA 6150				
6	NIOSH 6015	actif	PréFiltre MCE Tube de gel de silice imprégné H ₂ SO ₄	Eau déionisée	Spectrophotométrie Absorption visible
7	DFG ammonia method 1	actif	Barboteur contenant H ₂ SO ₄	-	Photométrie
8	OSHA ID 164	actif			Electrode spécifique
9	NIOSH 3800	-	Cellule de mesure à trajet optique variable	-	FTIR

7.1.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesures pour la comparaison aux VGAI

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour le suivi des VGAI élaborées pour l'ammoniac. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 11 : Classement des méthodes de mesure de l'ammoniac pour le suivi des VGAI long terme et court terme

	Méthode	Protocole	Catégorie Pour le suivi de la VGAI CT	Catégorie Pour le suivi de la VGAI LT	
			sur 24 h	sur 7 jours	sur 24 h répété 7 fois
1	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par chromatographie ionique	NF EN 17346 (2020)	3		
2	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par spectrophotométrie				
3	Prélèvement par dénuder	LCSQA**	3		
4	Spectroscopie transportable	MetNH3**	3		
5a	Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ Désorption Eau Analyse par chromatographie ionique	Filtre imprégné	MétroPol M13 (2020)	3	
5b		Tube imprégné			
6	Prélèvement actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ Désorption Eau Analyse par spectrophotométrie - absorption visible	NIOSH 6015 (1994)	3*		
7	Prélèvement actif par barboteur H ₂ SO ₄ Analyse photométrie	DFG ammonia method 1 (1991)	3		
8	Prélèvement actif par barboteur H ₂ SO ₄ Analyse par électrode spécifique	OSHA ID 164 (1998)	3		
9	Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier (FTIR portable)	NIOSH 3800 (2003)	3*		

(**): Méthodes dédiées spécifiquement à l'air ambiant

^a : sous réserve d'un débit adapté pour atteindre un prélèvement de 24h : MetroPol M13 : 330 mL.min⁻¹ ; DFG 2 : 28 mL.min⁻¹; NIOSH 6016 : 67 mL.min⁻¹

Exigences : Compte tenu des VGAI court terme et long terme de l'ammoniac, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,59 – 11,8 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VGAI-CT) sur 24 heures
- 0,05 – 1 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VGAI-LT) sur 7 jours

Le graphique ci-dessous présente le domaine accessible au regard des VGAI CT et LT recommandées.

Seule la méthode n° 5 est représentée car les données de validation essentielles sont disponibles.

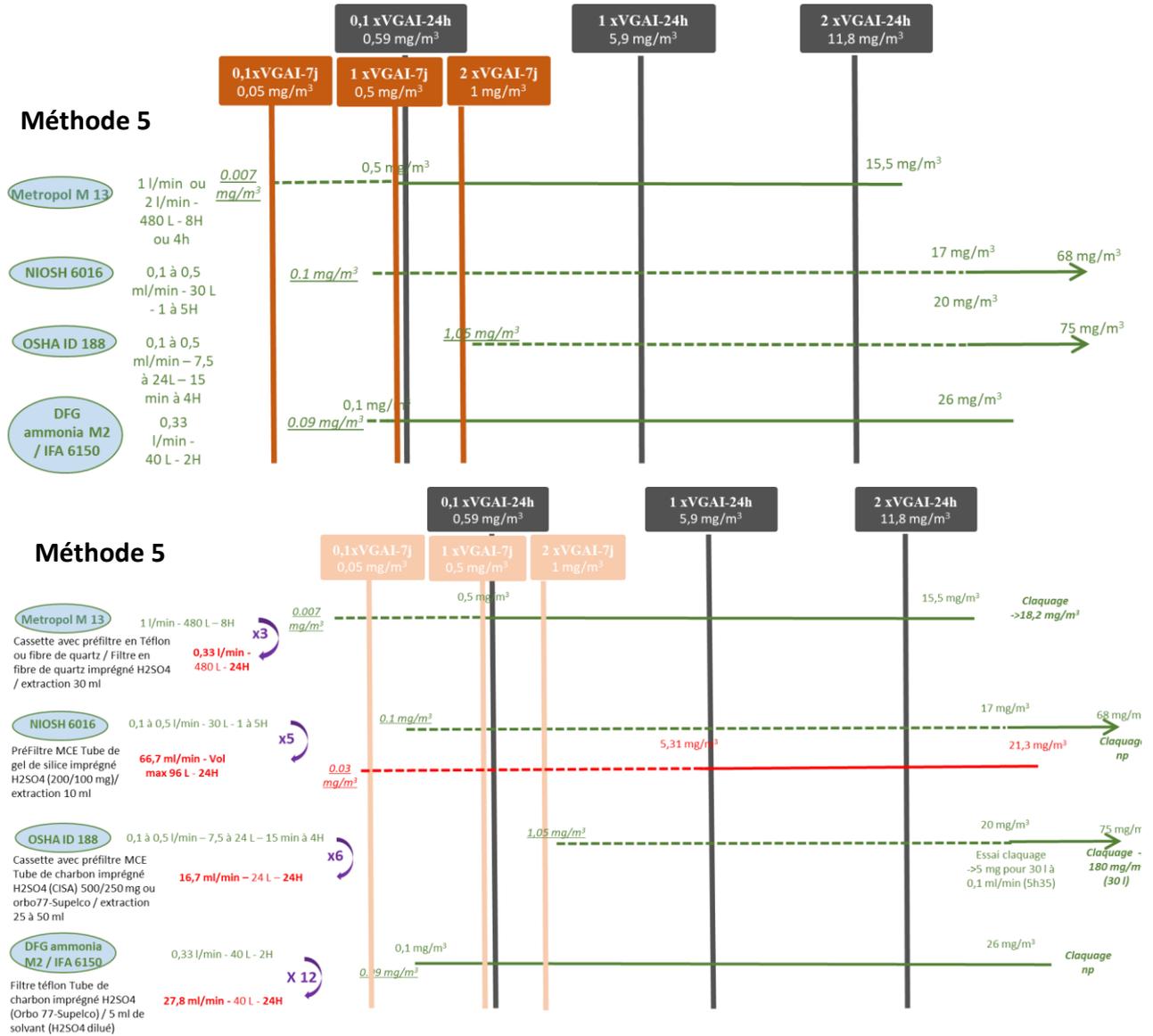


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VGAI CT et VGAI LT

7.1.1.1 Méthode n°1 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par chromatographie ionique

La méthode n°1 consiste à effectuer un prélèvement passif (tube, badge ou échantillonneur à diffusion radiale imprégné), puis une désorption solvant et une analyse par chromatographie ionique. Cette méthode est décrite au travers d'une norme dédiée à la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion dans l'air ambiant (norme NF EN 17346 ; mai 2020).

La norme NF EN 17346 décrit, sans les nommer, les échantillonneurs par diffusion disponibles dans le commerce et ceux développés par les organismes pour répondre à des besoins de recherche spécifiques. Ceux-ci sont classés en trois catégories (tube, badge ou échantillonneur à diffusion radiale). Ces échantillonneurs comportent un papier filtre en cellulose, un filtre en fibre de verre ou une grille en acier inoxydable, recouvert d'un acide (acide citrique, acide phosphorique, acide phosphoreux, acide sulfurique ou acide tartrique). Les filtres et grilles sont ensuite extraits dans l'eau ultra-pure et analysés par chromatographie ionique.

La gamme de concentrations et la durée d'exposition dépendant de l'échantillonneur, les données de validation disponibles pour certains échantillonneurs dans les rapports de fabricants ainsi que celles présentes dans la revue de littérature sur les préleveurs passifs pour la mesure de l'ammoniac de Braban *et al.* (2018) ont été prises en considération par le groupe de travail, afin de compléter les données disponibles dans les annexes de la norme NF EN 17346.

Quatre supports de prélèvement détaillés ci-dessous ont été identifiés pour l'analyse par chromatographie ionique.

- Le tube DIF 400 RTU (Gradko) : tube en polymère d'éthylène fluoré de 3,5 cm équipé de capuchons en caoutchouc thermoplastique jaune et blanc. Le capuchon jaune contient l'absorbant. Un filtre de porosité d'un micron est installé sur le capuchon blanc pour empêcher le prélèvement de particules en suspension dans l'air contenant des ions ammonium. Les grilles imprégnées d'acide sont après prélèvement extraites dans de l'eau déionisée.
- Le badge DIFRAM400 (Gradko) : échantillonneur diffusif circulaire en plastique (H.D.P.E.) contenant un sorbant (acide sulfurique) pour mesurer l'ammoniac gazeux dans l'air ambiant. Cet échantillonneur a été conçu pour fournir un taux d'absorption considérablement plus élevé que le tube à diffusion axiale passive, ce qui permet une plus grande flexibilité de mesure de la pollution de l'air ambiant.
- Le badge Ogawa : badge qui peut être équipé d'un filtre en fibre de verre enduit d'acide citrique de chaque côté du corps de l'échantillonneur. Extraction des filtres à l'eau déionisée.
- Le badge ALPHA (CEH) : badge développé par le Center for Ecology & Hydrology au Royaume-Uni et constitué d'un flacon circulaire en polyéthylène avec une extrémité ouverte. Une arête interne supporte un filtre enduit d'un acide tel que l'acide citrique, qui sert à capter l'ammoniac, et est maintenu en place par un anneau en polyéthylène. L'extrémité ouverte est coiffée d'un capuchon en polyéthylène avec un trou percé au centre, qui maintient en place une membrane blanche en polytétrafluoroéthylène (PTFE) permettant la diffusion de l'ammoniac gazeux. D'après Braban *et al.* (2018), l'analyse après extraction de ce type de badge peut être réalisée par analyseur d'ammonium par injection en flux continu (FIA) avec détection par conductimétrie, spectrophotométrie ou chromatographie ionique (méthode recommandée dans le manuel EMEP et donc retenue ici).

A noter que l'échantillonneur de type Ferm n'a pas été décrit de par l'absence d'information sur le débit de diffusion celui-ci étant dépendant de la membrane utilisée.

L'Annexe 1.1 décrit les principales caractéristiques de ces échantillonneurs pour l'analyse de l'ammoniac. Les paramètres de validation ont été déterminés, à l'exception du badge Ogawa, dans un domaine de concentration inférieur à $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ soit un domaine de l'ordre du ppb, très inférieur aux domaines recherchés. Ils portent sur le débit de diffusion, la conservation des échantillons, l'efficacité de désorption, la limite de détection, l'incertitude de mesure ainsi que la reproductibilité et la rétrodiffusion.

Le phénomène de rétrodiffusion est considéré comme négligeable car la réaction sur le support imprégné par chimisorption conduit à un produit/sel d'ammonium stable.

A l'exception du badge DIFRAM 400 de Gradko pour lequel un rapport final de validation décrit les tests effectués pour l'obtention des résultats présents dans les documents des fabricants (Swaans *et al.*, 2012) les informations fournies par les fabricants ne sont pas explicitées.

Le badge DIFRAM 400 apparaît comme étant l'échantillonneur présentant les données de validation les plus complètes mais celles-ci ont été obtenues avec des tests réalisés pour des concentrations en ammoniac comprises entre 8 et $30 \mu\text{g.m}^{-3}$, ordre de grandeur des concentrations présentes dans l'air ambiant mais très inférieures à celles recherchées pour la comparaison aux VGAI-CT ($0,59$ à $11,8 \text{ mg.m}^{-3}$) et VGAI-LT ($0,05$ à 1 mg.m^{-3}).

Afin de compléter ces informations une recherche dans la littérature a été réalisée telle que décrite dans le chapitre 7.1. Vingt articles concernent des mesures d'ammoniac par prélèvement passif.

Ces différentes études ont pour objectif de réaliser des prélèvements en air ambiant par prélèvement passif, avec comparaison avec des « méthodes de référence » telles que dénuder ou des barboteurs qui cependant ne sont pas des méthodes de référence définies et acceptées.

Plusieurs études mettent en évidence la difficulté de mesurer des concentrations élevées avec notamment Noorgijk *et al.* (2020) qui soulignent que l'écart entre les valeurs d'ammoniac mesurées par la moyenne d'un triplicat de tubes Gradko augmente avec les concentrations pour des concentrations comprises entre 0 et $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ (prélèvement d'un mois) et la saturation des tubes ALPHA pour des prélèvements d'1 mois à des concentrations comprises entre 10 et $15 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Roadman *et al.* (2003) fournissent également un graphique permettant de connaître les concentrations d'ammoniac mesurables en fonction de la durée de prélèvement pour les préleveurs Ogawa et il s'avère que la gamme de mesure recherchée pour comparer les VGAI-CT et VGAI-LT ne sont pas mesurables sur respectivement 24h et 7 jours.

De plus, Puchalski *et al.* (2011) qui comparent les résultats obtenus par des préleveurs ALPHA à ceux obtenus avec un dénuder annulaire et ceux des badges Ogawa avec ceux obtenus par un analyseur (Nitrolux) mettent en évidence des écarts respectifs sur la moyenne de 2.4 et -44% pour des prélèvements et des concentrations comprises inférieures à $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ et Pan *et al.* 2020 obtiennent un écart de 13.4% entre les concentrations mesurées par des tubes ALPHA et un dénuder DELTA

Il apparaît donc que la majorité de ces préleveurs ont été étudiés et validés uniquement sur des concentrations très inférieures aux domaines de validation recherchés pour les mesures de VGAI-CT et VGAI-LT. Les données de validation sont fournies par les documents fabricant sans expliciter les méthodes d'essais à l'exception du badge Gadko. Les données complémentaires issues de la littérature mettent en évidence des difficultés pour mesurer des niveaux de concentration supérieurs à quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Ces éléments conduisent à classer la méthode n°1 en catégorie 3 pour le suivi des VGAI pour des durées de prélèvement de 24h et de 7 jours.

7.1.1.2 Méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par spectrophotométrie.

La méthode n°2 consiste à effectuer un prélèvement passif (tube, badge ou échantillonneur à diffusion radiale imprégné), puis une désorption solvant et une analyse par spectrophotométrie.

Cette méthode est décrite au travers de la même norme que la méthode n°1, NF EN 17346 (mai 2020), dédiée à la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion dans l'air ambiant.

Par rapport à la méthode n°1 seule la technique d'analyse est différente. Celle-ci peut modifier les données de validation et notamment la limite de quantification mais dans le cas de l'ammoniac les contraintes de la méthode sont essentiellement liées au type d'échantillonneur utilisé.

Comme précédemment dans le cas de l'évaluation de la méthode n°1, les données de validation disponibles pour certains échantillonneurs dans les rapports de fabricants ainsi que celles présentes dans la revue de littérature sur les préleveurs passifs pour la mesure de l'ammoniac de Braban *et al.* (2018) ont été prises en considération par le groupe de travail, afin de compléter les données disponibles dans les annexes de la norme NF EN 17346.

Deux supports de prélèvement détaillés ci-dessous ont été identifiés pour l'analyse par spectrophotométrie.

- Le badge Passam : badge composé d'un boîtier en polypropylène comprenant un matériau absorbant imprégné d'acide phosphorique
- Le tube Radiello code 168 : échantillonneur à diffusion radiale composé d'un corps de diffusion entourant une cartouche centrale renfermant un support polyéthylène imprégné d'acide phosphorique.

Les ions ammonium ainsi formés réagissent avec le phénol et l'hypochlorite de sodium pour former l'indophénol. Le produit ainsi formé présente une intense couleur bleue dont l'absorbance est mesurée à 635 nm.

L'Annexe 1.2 décrit les principales caractéristiques de ces échantillonneurs Passam et Radiello code 168 pour l'analyse de l'ammoniac. Les paramètres de validation issus principalement des données fabricant ne sont pas explicités et les données issues de Braban *et al.* (2018) ont été obtenues à des concentrations de l'ordre de la dizaine ou centaine de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, soit déterminés dans un domaine de concentration de l'ordre du ppb, très inférieur à ceux recherchés. Ils portent sur le débit de diffusion, la conservation des échantillons, l'efficacité de désorption, la limite de détection, l'incertitude de mesure ainsi que la reproductibilité. Le phénomène de rétrodiffusion est considéré comme négligeable car la réaction sur le support imprégné par chimisorption conduit à un produit/sel d'ammonium stable.

La variation du débit n'est pas documentée, critère essentiel de la démarche d'évaluation des méthodes de mesure pour les méthodes reposant sur des prélèvements passifs (Anses, 2020).

Les temps d'exposition recommandés pour l'utilisation des badges Passam ne permettent pas d'utiliser ce type de tube sur 24h ou 7 jours. Le tube Radiello quant à lui peut être utilisé (données fabricants) sur une période allant de 1h à 14 jours. Cependant, les données de validation concernant

l'efficacité de prélèvement, sont obtenues par comparaison avec un dénuder, ainsi que la reproductibilité pour des valeurs très largement inférieures à la gamme de mesure recherchée pour la comparaison aux VGAI-CT et VGAI-LT.

De plus, la recherche bibliographique présentée dans le chapitre 7.1 a permis de mettre en évidence une dérive élevée entre les valeurs mesurées suite à un prélèvement Radiello et un dénuder considéré comme étant la méthode de référence (-37%) (Puchalski *et al*, 2011). Aucune étude ne fournit de données ou informations concernant la variation du débit d'échantillonnage de ces supports de prélèvement.

Ces deux préleveurs ont été étudiés uniquement sur des concentrations très inférieures aux domaines de validation recherchés pour les mesures de VGAI-CT et VGAI-LT. Les données de validation sont fournies par les documents fabricant sans expliciter les méthodes d'essais.

Ces éléments conduisent à classer la méthode n°2 en catégorie 3 pour le suivi des VGAI pour des durées de prélèvement de 24h et de 7 jours.

7.1.1.3 Méthode n°3 : Prélèvement par dénudeur

La méthode reposant sur un prélèvement actif par Dénudeur, considérée comme simple à déployer, est fréquemment prise en référence pour l'étalonnage et la validation des échantillonneurs passifs utilisés pour la mesure de l'ammoniac.

Il s'agit d'un tube imprégné d'acide qui permet de capturer l'ammoniac lorsqu'un flux d'air laminaire passe à travers. L'aérosol d'ammonium passe à travers sans être affecté et peut être collecté sur un filtre positionné en arrière du dénudeur.

Les données de validation de la mesure de l'ammoniac par dénudeur dépendent des caractéristiques du dénudeur utilisé.

Les dénudeurs utilisés dans les études de mesure de l'ammoniac et décrits dans la publication de Braban *et al.* (2018), sont :

- Les dénudeurs tubulaires simples qui atteignent une bonne efficacité de sorption uniquement à de faibles débits d'air. Le plus simple étant le dénudeur de Ferm : il mesure 0,5 m de long (3 mm de diamètre intérieur) fonctionnant à un débit d'échantillonnage d'air de 3 L.min⁻¹, ce qui convient pour des périodes d'échantillonnage comprises entre 1 et 24 h.
- Le système d'échantillonnage DELTA (DENuder for Long-Term Atmospheric) développé par CEH utilise des tubes en verre borosilicate plus courts (10 cm de long, 6,5 mm de diamètre interne) et un débit plus faible (0,2 - 0,4 L.min⁻¹), conçus pour échantillonnage à plus long terme (hebdomadaire à mensuel).
- Les systèmes de dénudage annulaire qui se composent de tubes coaxiaux, forçant le flux d'échantillon à s'écouler à travers l'espace annulaire entre les tubes externe et interne.
- Les dénudeurs en nid d'abeilles qui fonctionnent généralement à un débit beaucoup plus élevé (10 à 15 L.min⁻¹) et sont conçus pour un échantillonnage à court terme compris entre 1 et 24 h.

Le prélèvement par dénudeur peut ensuite être analysé en ligne. Le prélèvement du dénuder est alors directement envoyé dans le détecteur pour une analyse en continu (par exemple AMOR (AMmonia moniOR qui est le réseau national néerlandais de suivi de l'ammoniac) ou AMANDA

(Ammonia Measurement by ANular Denuder with online Analysis). L'analyse peut également être réalisés hors ligne (extraction au laboratoire puis analyse chimique par exemple Ferm ou DELTA).

La recherche effectuée dans la littérature présentée dans le chapitre 7.1 a également permis d'identifier 22 articles concernant des mesures d'ammoniac par prélèvement dénudeur.

Dans ces articles, différents types de dénudeurs (simples, en série, différentes longueurs ou pour différents composés) sont utilisés pour la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant. L'efficacité de prélèvement a pu être évaluée que ce soit à partir des calculs théoriques issus de la publication de Ferm (1979) mais pour des concentrations mesurées en air ambiant et donc faibles au regard du domaine recherché pour les mesures de VGAI CT ou VGAI-LT ou avec des tests effectués en laboratoire avec différents types d'imprégnation des dénudeurs, mais les données de validation seront dépendantes des caractéristiques de ces dénudeurs et ne sont pas évaluées pour des concentrations équivalentes aux VGAI-LT et VGAI-CT (Ferm, 1979 ; Dimmock *et al.*, 1985 Koutrakis *et al.*, 1993, Sioutas *et al.*, 1996 et Perino & Gherardi 1999). L'Annexe 1.3 présente les références disponibles pour les différents types de dénudeur.

Il apparait donc que cette méthode, utilisée pour valider les prélèvements passifs (méthodes 1 et 2), est dépendante des caractéristiques des dénudeurs utilisés et présente des données de validation uniquement sur des concentrations très inférieures aux domaines de validation recherchés pour les mesures de VGAI-CT et VGAI-LT.

Ces éléments conduisent à classer la méthode n°3 en catégorie 3 pour le suivi des VGAI pour des durées de prélèvement de 24h et de 7 jours.

7.1.1.4 Méthode n°4 : Spectroscopie transportable

Les analyseurs correspondant à la méthode n°4 fonctionnent sur le principe de la spectroscopie à cavité optique (analyseur G2013 de Picarro) ou la spectroscopie laser infrarouge (analyseur ProCEAS NH₃ d'AP2E).

Les fiches fournisseurs permettent d'obtenir des informations sur certaines données de validation notamment l'étendue de mesure de l'ammoniac (Cf. Annexe 1.4).

L'analyseur G2013 de Picarro est utilisé pour le suivi de l'ammoniac dans l'air ambiant et la gamme de mesure garantie est inférieure aux VGAI court terme et long terme (gamme garantie 0 – 0,3485 mg.m⁻³).

Le ProCEAS NH₃ d'AP2E est quant à lui utilisé pour détecter l'ammoniac dans les processus de combustion et de gaz pur. L'étendue de mesurage est supérieure aux VGAI court terme et long terme (34,85 - 697 mg.m⁻³).

Les informations fournies par les fiches fournisseurs ne permettent d'obtenir l'ensemble des données de validation de plus, les méthodes d'essais ne sont pas précisées.

Par ailleurs les étendues de mesure ne permettent pas de mesurer les VGAI long et court terme.

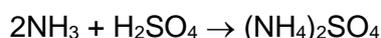
De ce fait, la méthode n°4 est classée en catégorie 3.

7.1.1.5 Méthode n°5 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption à l'eau ou H₂SO₄ et analyse par IC/CD

La méthode n°5 basée sur un prélèvement actif sur support imprégné, désorption dans un solvant (eau ou solution avec de l'H₂SO₄ dilué) suivie d'une analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique.

L'évaluation de la méthode n°5 détaillée ci-dessous repose sur l'analyse des données issues de 5 protocoles : MétroPol M13 ; NIOSH 6016 ; OSHA ID 188 ; DFG Ammonia method 2 et IFA 6150 (les deux derniers protocoles étant similaires, le protocole IFA 6150 est rédigé en allemand et présente moins de données que le protocole du DFG). Ces 5 protocoles diffèrent essentiellement par le type de support d'imprégnation et la solution d'extraction utilisée. L'ensemble des données recueillies pour chaque protocole est détaillé en annexe 1.5.

Le principe de la méthode est le suivant : le préfiltre permet de retenir les particules qui peuvent interférer sur l'analyse de NH₃ (notamment les particules d'ammonium) ; l'imprégnation avec de l'acide sulfurique qui réagit avec le gaz NH₃ selon l'équation suivante :



Le sel d'ammonium ainsi formé est stable et soluble dans l'eau (760 g.L⁻¹ à 20°C) et est dosé par chromatographie ionique.

Les principales caractéristiques des différents supports sont décrites ci-après :

- MétroPol M13 : Casette avec préfiltre en Téflon ou fibre de quartz + Filtre en fibre de quartz imprégné H₂SO₄ / extraction eau,
- NIOSH 6016 : PréFiltre MCE + tube de gel de silice imprégné H₂SO₄ / extraction eau désionisée,
- OSHA ID 188 : Casette avec préfiltre MCE + tube de charbon imprégné H₂SO₄ (CISA) / extraction eau désionisée,
- DFG Ammonia method 2 et IFA 6150 : Filtre téflon + tube de charbon imprégné H₂SO₄ (Orbo 77-Supelco) / extraction H₂SO₄.

Conditions de prélèvement :

Dans le tableau suivant sont synthétisées les recommandations en terme de débit, volume et durée de prélèvements pour les 5 protocoles.

Tableau 12 : Recommandations des conditions de prélèvements

	MétroPol M13	NIOSH 6016	OSHA ID 188	DFG Ammonia method 2 & IFA 6150
Débit (L.min⁻¹)	1 ou 2	0,1 à 0,5	0,1	0,33
Volume (L)	480	30	24	40
Durée	4h à 8h	np (calculée entre 1 et 5h)	4h	np (calculée : 2h)
np : non précisé				

Domaine de validation :

Cette méthode est décrite pour la mesure dans des gammes de concentration allant de quelques mg.m^{-3} à 72 mg.m^{-3} pour des durées d'exposition variables de quelques minutes à plusieurs heures et aussi dépendant de la capacité de piégeage du support utilisé.

- MétroPol M13 : le domaine mentionné est compris entre $3,36 \mu\text{g}$ à $7,46 \text{ mg}$ (pour 480 L) soit $0,007$ à $15,5 \text{ mg.m}^{-3}$, néanmoins les données de validation sont données pour des teneurs comprises entre $0,25$ et $7,46$ soit entre $0,5$ et $15,5 \text{ mg.m}^{-3}$
- NIOSH 6016 : 17 à 68 mg.m^{-3} (4 à $100 \mu\text{g}$ par échantillon pour 30 L)
- OSHA ID 188 : 22 à 72 mg.m^{-3} (21 L pendant 210 min)
- DFG Ammonia method 2 et IFA 6150 : $0,5$ à 26 mg.m^{-3}

Pour rappel, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant : $0,59 - 11,8 \text{ mg.m}^{-3}$ ($0,1$ à $2 * \text{VGAI-CT}$) sur 24 heures et $0,05 - 1 \text{ mg.m}^{-3}$ ($0,1$ à $2 * \text{VGAI-LT}$) sur 7 jours.

Spécificité de la méthode :

La méthode est basée sur l'analyse d'un sel d'ammonium ce qui suppose que les particules d'ammonium éventuellement présentes dans l'aérosol prélevé soient séparées avant prélèvement de la fraction gazeuse d' NH_3 . Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre l'ammoniac et d'éventuels interférents analytiques.

Sélectivité / interférences :

Tout analyte ayant un temps de rétention voisin de l'ammoniac peut devenir une interférence. Le choix d'une colonne et de conditions chromatographiques adaptées (nature de l'éluant, débit de la pompe) permet de s'en affranchir. Parmi les interférents cités, il est précisé que les éthanolamines (monoéthanolamine, isopropanolamine, and propanolamine) ont des temps de rétention similaires à l'ammonium (NH_4^+) (NIOSH 6016 et OSHA ID 188), ainsi que le sodium (MetroPol M13). Le protocole DFG ammonia method 2 précise que les conditions analytiques proposées évitent les interférences pouvant être générées par les cations alcalins et alcalino-terreux.

Influence des conditions environnementales :

Le protocole de l'OSHA ID 188 (support tube avec gel de silice sensible aux variations d'humidité) précise que des essais ont été effectués avec une humidité relative (HR) de 30, 50 et 80% et entre 30 et 100 ppm (soit entre 21 et 71 mg.m^{-3}). Il n'y a pas de différences significatives entre les différents essais.

Le protocole DFG Ammonia method 2 (Filtre téflon + tube de charbon imprégné H_2SO_4 (Orbo 77-Supelco)) mentionne que des tests ont été effectués avec 70 % d'HR et là encore il n'y a pas d'effet significatif sur les taux de récupération (la validation de la méthode ayant été menée à 40 % d'HR).

Conservation des échantillons :

La conservation a été évaluée pour les 4 protocoles suivants :

- MétroPol M13 : La conservation après prélèvement a été testée par dopage sur des filtres de quartz avec ou sans glycérol pour des concentrations de $0,7 \text{ mg.m}^{-3}$ de NH_3 (soit $0,1 \text{ VLEP-8h}$) jusqu'à plus de 2 mois à température ambiante. Les taux de récupération varient (TR min/max) entre $96,1 \pm 2,3\%$ à J+7 et $100,9 \pm 3,8\%$ à J+63 sans glycérol et entre $95,7 \pm 1,3\%$ à J+7 et $103,5 \pm 2,3\%$ à J+63 avec glycérol. En conclusion, il n'y a pas de perte sur 63 jours de stockage et pas de différence significative entre les filtres de quartz imprégnés avec ou sans glycérol.

- NIOSH 6016 : une étude de conservation sur des supports de gel de silice a été effectuée. Lorsqu'ils sont conservés à température ambiante pendant cinq jours puis réfrigérés pendant 21 jours, les échantillons de gel de silice ont un taux de récupération moyen de $103 \pm 3,8\%$ ($n = 12$) à 14 jours et de $102 \pm 3,8\%$ ($n = 8$) à 35 jours. Tandis que les grains de charbon actif imprégnés d' H_2SO_4 (support utilisé par le protocole OSHA 188-ID) ont un taux de récupération moyen de $95 \pm 1,6\%$ ($n = 8$) à 35 jours, significativement plus faible par rapport aux résultats sur les tests à 14 jours à $108 \pm 7,0\%$ ($n = 12$).
- OSHA ID 188 : précise que les échantillons peuvent être conservés dans des conditions de laboratoire ambiantes (20 à 25 ° C) pendant au moins 29 jours. La récupération moyenne des échantillons analysés après 29 jours était à moins de 5% de la récupération moyenne des échantillons analysés après 1 jour de stockage.
- DFG Ammonia method 2 : des essais en atmosphère contrôlée ont été réalisés à deux niveaux de concentrations (1 et 10 mg.m^{-3}). Les échantillons prélevés ont été stockés pendant 7 jours à température ambiante puis à 4°C jusqu'à 4 semaines ; les 9 échantillons analysés au cours de cette période ne montrent pas d'évolution significative de la concentration en NH_3 .

Efficacité de désorption / taux de récupération analytique :

- MétroPol M13 : les essais entre 0,25 et 7,46 mg de NH_3 ont été effectués (7 concentrations différentes). Pour réaliser ces essais, le dispositif de prélèvement a été connecté à une pompe de prélèvement réglée à 2 L.min^{-1} . Un volume constant de $70 \mu\text{L}$ de NH_4OH à différentes concentrations est déposé sur le filtre en téflon et la pompe de prélèvement est mise en fonctionnement pendant environ 4h soit 480L, pour évaporer cette microgoutte. Le nombre de répétition par quantité vaporisée est de 5. Le taux de récupération moyen, toutes concentrations confondues, est de 98,9 % avec un CV moyen de 6,5 %.
- OSHA ID 188 : Les essais ont été réalisés en atmosphère contrôlée à un débit de $0,1 \text{ L.min}^{-1}$ entre 180 et 240 min ; L'efficacité de collecte à environ 71 mg.m^{-3} (2 fois la valeur limite) était de 100%. D'autres données sont disponibles et détaillées dans le « backup report » (dont la capacité du tube théorique ($8,5 \text{ mg d}'NH_3$)).
- DFG Ammonia method 2 : taux de récupération moyen de 105% pour des tests entre 0,51 et $26,4 \text{ mg.m}^{-3}$ (avec 4 concentrations différentes) ;
- IFA 6150 : des tests à 1,43 ; 14,4 et $26,4 \text{ mg.m}^{-3}$ ont été réalisés ; le taux de récupération est de 103 % respectivement.

Linéarité du détecteur :

- MétroPol M13 : calibration entre 0 à $11 \mu\text{g.L}^{-1}$ de NH_4^+ : différentes courbes d'étalonnage sont représentées et comparées en fonction des conditions afin d'évaluer les éventuels effets de matrice H_2O / H_2O+ filtre de quartz imprégné / H_2O+ filtre de quartz imprégné+glycérol ;
- OSHA ID 188 : calibration entre 1 et 20 mg.L^{-1} ;
- DFG Ammonia method 2 et IFA 6150 : calibration entre 0,6 et 6 mg.L^{-1} de NH_4^+ non linéaire mais représentée par une fonction de second degré.

Capacité de piégeage/volume de claquage :

Les informations suivantes sont disponibles concernant la capacité de piégeage et/ou le volume de claquage :

- MétroPol M13 :

- Des essais de rétention ont été réalisés à 2 L.min⁻¹ pendant 4 heures à 10 niveaux de NH₃ vaporisé, le claquage est observé entre 7,46 et 9,33 mg de NH₃ soit entre 15,5 et 19,5 mg.m⁻³ (pour un volume de 480 L).
- Des essais complémentaires ont été effectués dans les mêmes conditions à un débit de 1 L.min⁻¹, le claquage n'est pas observé dans ces conditions pour des quantités sur support comprises entre 4,36 et 8,73 mg, correspondant à une concentration de 9,1 et 18,2 mg.m⁻³.
- OSHA ID 188 : pas de claquage observé dans les conditions suivantes : essais en atmosphère contrôlée à un débit de 0,1 L.min⁻¹ et une concentration de 180 mg.m⁻³, 50 % HR, 25°C, 335 min, soit un volume de 33,5 L correspondant à une quantité de 6 mg sur support.

Limite de quantification :

Elles sont données ci-dessous dans les conditions de prélèvement des protocoles :

- MétroPol M13 : limite de quantification évaluée à 7 µg.m⁻³ (3,36 µg sur filtre pour 480 L)
- NIOSH 6016 : à partir de la limite de détection analytique, la limite de quantification est estimée à 0,2 mg.m⁻³ (10/3*LOD, 2 µg par échantillon pour un volume de 30L)
- OSHA ID 188 : 1,5 ppm soit 1,06 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 24L
- DFG Ammonia method 2 : 0,09 mg.m⁻³ (20 ng pour 40 L)
- IFA 6150 : 0,1 mg.m⁻³ pour 40 L

En conclusion, les protocoles présentent des limites de quantification inférieures à 0,1 fois la VGAI CT soit 0,59 mg.m⁻³. En revanche, seul le protocole MetroPol M13 permet d'atteindre 0,1 fois la VGAI LT de 0,05 mg.m⁻³.

Incertitudes⁶ :

- MétroPol M13 : de nombreuses données sont fournies notamment les différentes incertitudes (composantes de l'incertitude élargie) avec une estimation de l'incertitude élargie en fonction du domaine de validation à savoir : U=27,1 % (entre 0,1 et 0,5 fois la VLEP de 7 mg.m⁻³) ; U= 17,7 % (entre 0,5 et 2 VLEP de 7 mg.m⁻³),
- NIOSH 6016 : incertitude élargie de 14,5% (*accuracy*), fidélité globale de 0,071 (*overall precision*), biais -2,4% OSHA ID 188 : incertitude type composée relative de 10,9% (*overall error*),
- DFG Ammonia method 2 : fidélité analytique comprise entre 0,8 à 1,5 % (*analytical precision*),
- IFA 6150 : U=11,4-11,6% entre 1,43 et 26,4 mg.m⁻³.

Domaine de mesure accessible :

Pour l'évaluation du domaine de mesure accessible pour comparaison aux VGAI LT et VGAI CT ici préconisées, il convient d'adapter les protocoles établis pour le domaine de l'air des lieux de travail à des durées de prélèvements beaucoup plus importantes, en réduisant le débit :

- pour atteindre une concentration de 2*VGAI CT en ammoniac (11,8 mg.m⁻³) pour un prélèvement sur 24 heures ;
- pour atteindre une concentration de 2*VGAI LT en ammoniac (1 mg.m⁻³) pour un prélèvement sur 7 jours.

⁶ Termes relatifs aux incertitudes des protocoles NIOSH et OSHA sont détaillées en Annexe 1 du rapport méthodologique (Anses, 2020)

Compte tenu des supports préconisés dans les différents protocoles qui constituent cette méthode, il a été décidé de maintenir le volume recommandé par les différents protocoles. Ainsi, afin d'atteindre la durée minimale de 24h seule une diminution du débit a été proposée.

Les tableaux suivants indiquent, les adaptations de débit proposées afin d'atteindre un prélèvement de 24h et 7 jours, avec les domaines accessibles associés, basés sur les quantités déterminées à partir du domaine de validation et la limite de quantification de chaque protocole. Pour tenir compte des particularités/spécificités des supports utilisés, il est distingué les données en fonction du type de support de prélèvement :

- « Filtre imprégné » documenté par le protocole MétroPol M 13 (filtre imprégnés en cassette fermée)
- « Tube imprégné » : en gel de silice pour le protocole NIOSH 6016 et charbon pour les protocole DFG Ammonia method 2 & IFA 6150.

Le protocole de l'OSHA est mentionné à titre indicatif étant donné que le domaine de validation n'est pas adapté et accessible pour atteindre 0,1 fois la VGAI proposée.

Tableau 13 : Proposition d'adaptation de débit du protocole avec prélèvement sur filtre imprégné dans une cassette fermée pour une durée de prélèvement de 24H et 7 jours

	Vol	LQ	Capacité	Débit pour un prélèvement de 24h à volume équivalent	Débit pour un prélèvement de 7 jours à volume équivalent	Domaine accessible associé
MétroPol M13	480 L	3,36 µg	8,73 mg*	330 mL.min ⁻¹	47 mL.min ⁻¹	<u>0,007</u> à 15,5 mg.m ⁻³
* Données issues d'essais de capacité de piégeage (étude de rétention) (Les LOQ sont soulignées).						

Tableau 14 : Proposition d'adaptation de débit des différents protocoles avec prélèvement sur tube imprégné pour une durée de prélèvement de 24H

	Vol	LQ	Capacité	Débit pour un prélèvement de 24H à volume équivalent	Débit pour un prélèvement de 7 jours à volume équivalent	Domaine accessible associé
NIOSH 6016	96 L (max)	6,66 µg	0,1 mg	66,7 mL.min ⁻¹	9,5 mL.min ⁻¹	<u>0,03</u> à 21 ,3 mg.m ⁻³
OSHA ID 188 (*)	24 L	25 µg	6 mg**	16,7 mL.min ⁻¹	2,3 mL.min ⁻¹	<u>1,05</u> à 180 mg.m ⁻³
DFG Ammonia method 2 & IFA 6150	40 L	20 µg	0,78 mg	27,8 mL.min ⁻¹	3,9 mL.min ⁻¹	<u>0,09</u> à 26 mg.m ⁻³
** Données issues d'essais de capacité de piégeage (claquage) (*) : domaine de validation non conforme / VGAI						

Les débits ici proposés de 28 à 330 mL.min⁻¹ pour un prélèvement de 24h sont tout à fait envisageables compte tenu de la disponibilité sur le marché de pompe bas débit et probablement suffisamment stables. En revanche il conviendra de s'assurer de la stabilité du débit ($\pm 5\%$) sur cette durée. De même, afin d'assurer un bon fonctionnement des pompes sur une durée de prélèvement sur 24h, il est recommandé de brancher les pompes sur secteur. A noter qu'il est également possible

d'utiliser des diviseurs ou des adaptateurs de débit pour des pompes à volume de prélèvement fonctionnant à des débits plus élevés.

Ainsi le débit recommandé :

- pour un prélèvement sur cassette fermée avec filtre imprégné (MetroPol M 13) est de 330 mL.min⁻¹,
- pour un prélèvement sur gel de silice imprégné (NIOSH 6016) est de 67 mL.min⁻¹,
- pour un prélèvement sur charbon imprégné (DFG Ammonia method 2 & IFA 6150) est de 28 mL.min⁻¹.

L'utilisation de cette méthode de mesure sur 7 jours amène à réduire davantage le débit pour prélever le volume recommandé par les protocoles. Cette adaptation n'est pas recommandée par manque d'informations sur le volume à prélever et/ou le comportement du support imprégné qui seraient à étudier pour permettre de réaliser des mesures sur plusieurs jours.

En conclusion, il est possible de couvrir le domaine de concentrations 0,59 - 11,8 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 * VGAI-CT) sur 24 heures (MétroPol M13, NIOSH 6016, DFG Ammonia method 2 & IFA 6150).

Ces protocoles permettant de disposer de l'ensemble des critères de performance de la méthode sont des protocoles relatifs à l'air des lieux de travail pour lesquels la durée d'échantillonnage est au maximum de 8h. Pour permettre une comparaison sur la gamme 0,1 à 2*VGAI CT (soit 0,59 à 11,8 mg.m⁻³), les données de validation sont prises en compte mais il est nécessaire d'adapter les conditions de prélèvement pour réaliser des mesures sur 24h. Ainsi, pour une comparaison à la VGAI CT, il est proposé de réduire le débit de prélèvement sur une durée de 24h. Il conviendra de s'assurer de la stabilité du débit ($\pm 5\%$) sur cette durée. Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 1B pour le suivi de la VGAI-CT sur une durée de 24 heures.

Du fait du manque d'informations sur le comportement des supports sur une durée aussi longue que 7 jours, il est proposé de se limiter à une durée de prélèvement de 24h à répéter 7 fois. La méthode n°5 est donc classée en catégorie 3* pour un prélèvement unique pendant 7 jours.

7.1.1.6 Méthode n°6 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau et analyse par spectrophotométrie absorption visible

La méthode n°6 est décrite par un seul protocole (NIOSH 6015) ; elle est basée sur un prélèvement actif sur un support avec préfiltre en ester de cellulose (MCE) et un tube de gel de silice imprégné d'H₂SO₄ suivie d'une extraction à l'eau désionisée puis une analyse par spectrophotométrie absorption visible à 630 ou 660 nm.

Elle est décrite comme partiellement validée par le NIOSH. Le débit de prélèvement préconisé est de 0,1 à 0,2 L.min⁻¹ pour un volume minimum de 0,1 L à 50 ppm (soit 35,3 mg.m⁻³) et un volume maximal de 96 L, et 8h maximum. Le domaine étudié est de 1,5 à 20 µg correspondant à 0,2 à 400 ppm (soit 0,15 à 300 mg.m⁻³) pour un volume de prélèvement de 10 L accompagné d'une limite de détection est précisée à savoir 0,5 µg/échantillon. L'ensemble des données recueillies pour ce protocole est détaillé en annexe 1.6.

En raison de données de validation se limitant à un domaine étudié et une limite de détection, cette méthode est donc classée en catégorie 3*, méthode ne pouvant pas être évaluée par manque de données.

7.1.1.7 Méthode n°7 : Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par photométrie

La méthode n°7 est décrite par un seul protocole (DFG Ammonia Method 1) ; elle est basée sur un prélèvement actif par barboteur contenant une solution d'H₂SO₄ suivi par une analyse par photométrie. Le principe est le suivant : l'ammoniac est prélevé dans une solution d'acide sulfurique dilué et converti en sulfate d'ammonium. Les ions ammonium forment un pigment d'indophénol jaune avec du phénol et de l'hypochlorite de sodium. La réaction est catalysée par le pentacyanonitrosylferrate de sodium (III) (nitroferricyanure de sodium). L'extinction de la solution échantillon est déterminée photométriquement à une longueur d'onde d'environ 620 nm.

L'ensemble des données recueillies pour ce protocole est détaillé en annexe 1.7.

La durée de prélèvement recommandée est de 5 min pour un volume de 4 L donc un débit équivalent de 0,8 L.min⁻¹.

Le domaine de validation est compris entre 19,7 et 35 mg.m⁻³.

Les essais ont été effectués en atmosphère contrôlée à deux niveaux de concentrations (n=10) entre 19,7 et 35 mg.m⁻³. Le taux de récupération est de 98%. L'incertitude élargie est de 7,5%.

Seule la limite de détection est mentionnée ; « 3 µg correspondant à une concentration de 0,8 mg/m³ », soit une LOQ calculée de 2,7 mg.m⁻³.

Du fait de conditions de prélèvement limitées (durée recommandée de 5 min et volume de 4L) non compatibles avec une adaptation pour des prélèvements de 24h, cette méthode est classée en catégorie 3.

7.1.1.8 Méthode n°8 : Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par électrode spécifique

La méthode n°8 est décrite par un seul protocole (OSHA ID 164) ; elle est basée sur un prélèvement actif sur barboteur contenant 10 mL d'H₂SO₄ suivi par une analyse par électrode spécifique.

La méthode est décrite par l'OSHA comme partiellement validée. L'ensemble des données recueillies pour ce protocole est détaillé en annexe 1.8.

Le débit de prélèvement recommandé est de 1 L.min⁻¹ pour un volume de 120 L donc une durée équivalente de 2h.

Le domaine de validation (« *working range* ») est très large compris entre 2 µg à 850 mg de NH₃ soit entre 0,017 et 7083 mg.m⁻³. Cependant les incertitudes ont été évaluées sur une très faible gamme entre 43 à 103 µg d'ammonium soit entre 0,36 et 0,86 mg.m⁻³ (coefficient de variation CVt=0,129, n=57). Il est précisé que les facteurs qui influencent la précision sont la température de l'électrode, la dérive et le "bruit de fond" ("noise").

Seule la limite de détection de 2 µg de NH₃ en solution est mentionnée. Si on considère un prélèvement de 120 L il est possible d'estimer la LOQ correspondante à une concentration de 0,055 mg.m⁻³.

En l'absence de données de validation concernant la capacité de piégeage, le taux de récupération et la conservation des échantillons, cette méthode est classée en catégorie 3.

7.1.1.9 Méthode n°9 : Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier

La méthode de mesure n°9, décrite par le protocole NIOSH 3800, correspond à une mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier.

Cette méthode consiste à aspirer en continu l'air à analyser au travers d'une cellule de mesure chauffée à trajet optique variable et connectée à un détecteur infra rouge. La quantification est effectuée par rapport aux bandes d'absorption infra rouge spécifiques de la substance à mesurer. Les concentrations sont calculées en utilisant l'algorithme d'analyse classique des moindres carrés sur le spectre résultant de l'addition de multiples spectres infra rouge (amélioration du rapport signal / bruit).

Le protocole NIOSH 3800 est général à la mesure de COV et les seules données de validation propres à l'ammoniac sont une limite de détection (calculée et non mesurée pour un trajet optique de 10m) et une concentration maximale (issue du spectre de référence). Le domaine de mesure ainsi fourni se situe entre 0,77 (0,54 mg.m⁻³) et 470 ppm (328 mg.m⁻³) pour un trajet optique de 10 m.

Le domaine de mesure varie en fonction du constructeur et de la longueur du trajet optique de la cellule. Les données des trois constructeurs (Thermo Fisher Scientific, Cerex et Gasmot) sont présentées en Annexe 1.9.

La difficulté avec cette méthode réside essentiellement sur le traitement des interférences, la correction de la ligne de base et sur la disponibilité de spectres IR de référence.

Suivant les constructeurs ces analyseurs portables peuvent être calibrés avec un gaz étalon ou à partir d'un spectre infra-rouge (IR) d'étalonnage réalisé en usine. Ces appareils fonctionnent sur batterie et disposent généralement d'une autonomie de 4 heures. L'utilisation d'un transformateur alternatif / continu permet de réaliser des mesures en continu.

Les données de ces trois constructeurs ne permettent pas d'affirmer que ces appareils puissent être utilisés, sans réétalonnage ou intervention, pendant des durées de l'ordre d'une journée. Ce type d'appareil devrait probablement permettre d'effectuer des mesures en référence à une VGAI sur une durée minimale de 24 h, après la réalisation d'essais complémentaires de validation, visant notamment à estimer la stabilité de la mesure au cours du temps, sans intervention technique.

En raison de données de validation se limitant à une étendue de mesure, la dérive du point zéro et écart de linéarité, cette méthode est donc classée en catégorie 3*, méthode ne pouvant pas être évaluée par manque de données.

7.1.2 Discussion sur la mesure de concentration dans l'air intérieur

Dans le cadre de l'évaluation des méthodes de mesure présentée précédemment, les données prises en compte proviennent essentiellement de protocoles relatifs à l'air des lieux de travail pour

lesquels l'ensemble des paramètres a été évalué sur une durée maximale de 8 heures et à des niveaux de l'ordre de dizaines voire centaines de mg.m^{-3} . Elle repose sur des exigences et la validation des méthodes sur les intervalles de concentrations suivants :

- Pour le suivi de la VGAI court terme : $0,59 - 11,8 \text{ mg.m}^{-3}$ ($0,1$ à $2 * \text{VGAI-CT}$) sur 24 heures ;
- Pour le suivi de la VGAI long terme : $0,05 - 1 \text{ mg.m}^{-3}$ ($0,1$ à $2 * \text{VGAI-LT}$) sur 7 jours.

Une seule méthode de mesure (méthode n°5) sur les 9 évaluées est recommandée pour la comparaison avec les VGAI de l'ammoniac : Prélèvement actif sur support imprégné, désorption solvant, puis analyse par chromatographie ionique. Pour la réalisation de mesures sur des périodes relativement longues de l'ordre de 24 heures ou plus, il convient de s'assurer de la stabilité du débit. Il pourrait également être étudié la possibilité d'échantillonner des volumes supérieurs aux volumes recommandés dans les protocoles. Les volumes de rétention ou volume d'échantillonnage de sécurité sont à établir dans les conditions de prélèvements supérieures à ceux étudiés.

Comme cela a été précisé dans le chapitre 3.4.2, peu de données sont disponibles en France sur les niveaux de concentration en ammoniac mesurées en air intérieur. Les données relatives aux niveaux en Europe sont de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$. La concentration maximale recensée atteint des niveaux très élevés de plus de 15 mg.m^{-3} . Dans l'air ambiant, les niveaux mesurés en ammoniac sont également de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$ avec des concentrations maximales de l'ordre de centaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ à proximité d'activités agricoles émettrices.

En conséquence, cette évaluation des méthodes ne permet pas d'appréhender la mesure de niveaux ubiquitaires car elle vise la comparaison à des VGAI CT et LT respectivement de 5,9 et $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$, soit un domaine de mesure plus élevé.

Les méthodes de mesure documentées par des protocoles relatifs à la mesure dans l'air ambiant, méthodes n°1 à 4, ont été étudiées dans des gammes de concentration de l'ordre du ppb et sur des durées d'exposition plus longues (jusque 4 semaines voire 3 mois):

- Méthode n°1 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par spectrophotométrie.
- Méthode n°3 : Prélèvement actif par dénuder
- Méthode n°4 : Spectroscopie transportable – mesure directe

Le détail des données disponibles pour ces méthodes de mesure est donné dans l'Annexe 1 (Annexe 1.1 à 1.4). Les données de validation spécifiques à l'ammoniac sont issues principalement des documents de fabricants sans informations sur les conditions d'essais/d'étude.

Elles sont mises en œuvre notamment dans les études environnementales où les niveaux globaux de concentrations attendus sont faibles. Elles ne sont pas adaptées en contexte particulier de source connue avec des concentrations de l'ordre du mg.m^{-3} (risque de saturation du support).

Les données de la littérature complémentaires identifiées comparent les résultats de mesure reposant sur différentes techniques de prélèvement. Les méthodes prises en référence sont la méthode de prélèvement par dénudeur (méthode n°3) ou par barbotage (méthode n°7 ou 8) qui cependant ne sont pas des méthodes de référence définies et acceptées. Certaines publications renseignent des difficultés de mesure des concentrations comprises de 12 et $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ par la méthode par prélèvement passif, désorption solvant et analyse par chromatographie ionique

(méthode n°1). Pour cette méthode, le support pour lequel le plus grand nombre de données sont disponibles est le DIFRAM 400 de Gradko.

Pour des prélèvements passifs sur adsorbant solide, un paramètre important concerne la rétrodiffusion et le débit de diffusion. Dans le cas de la mesure de l'ammoniac, le phénomène de rétrodiffusion est considéré comme négligeable car la réaction sur le support imprégné conduit à un produit/sel d'ammonium stable. De plus, il est nécessaire de garder à l'esprit que ce mode de prélèvement repose sur des débits d'échantillonnage qui peuvent être influencés par les paramètres environnementaux et notamment la vitesse de l'air. En fonction de leur géométrie, des mouvements d'air trop faibles à la surface de l'échantillonneur peuvent conduire à une sous-estimation des concentrations mesurées d'autant plus importante que la superficie de la section du préleveur est large et sa colonne d'air courte (badges) (NF EN 13528-3). Les vitesses d'air habituellement rencontrées en environnements intérieurs non professionnels sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 m.s⁻¹ et les performances des tubes à diffusion axiale ne sont pas altérées dans de telles conditions (NF ISO 16017-2). En revanche, les échantillonneurs à diffusion radiale requièrent une vitesse minimale frontale de l'ordre de 0,1 m.s⁻¹ (référence Radiello®). Il faudrait étudier l'incertitude de mesure résultant de l'utilisation des badges pour des vitesses d'air rencontrées en environnement intérieur.

7.2 Conclusions

Neuf méthodes de mesure de l'ammoniac dans l'air intérieur et dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par spectrophotométrie.
- Méthode n°3 : Prélèvement par dénuder
- Méthode n°4 : Spectroscopie transportable
- Méthode n°5 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau ou H₂SO₄ et analyse par chromatographie ionique
- Méthode n°6 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau et analyse par spectrophotométrie absorption visible
- Méthode n°7 : Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par photométrie
- Méthode n°8 : Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par électrode spécifique
- Méthode n°9 : Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier

La **méthode n°5**, décrite par 5 protocoles, a été classée selon la méthodologie proposée par l'Anses (2016) en **catégorie 1B** pour la comparaison à la VGAI CT pour un prélèvement de 24 heures et répété 7 fois pour une mesure sur 7 jours pour la comparaison à la VGAI LT.

Elle est basée sur un prélèvement actif sur support (filtre ou tube) imprégné, désorption dans de l'eau ou H₂SO₄ suivie d'une analyse par chromatographie ionique. Pour la réalisation d'une mesure sur 24h, une réduction de débit de prélèvement variable selon les supports de prélèvement est nécessaire ; cette mesure pouvant être répétée 7 fois pour obtenir une durée totale de 7 jours.

Seule la méthode n° 5 est recommandée pour le suivi des VGAI CT et LT de l'ammoniac. Les données de validation prises en compte sont issues des protocoles relatifs à l'air des lieux de travail pour lesquels il est nécessaire d'adapter les conditions de prélèvement pour réaliser des mesures sur 24h. Du fait du manque d'informations sur le comportement des supports sur une durée aussi longue que 7 jours, il est proposé de se limiter à une durée de prélèvement de 24h à répéter 7 fois. La méthode n°5 est donc classée en catégorie 3* pour un prélèvement unique pendant 7 jours.

Les 8 autres méthodes (n°1, n°2, n°3, n°4, n°6, n°7, n°8 et 9) ont été classées en **catégorie 3 ou 3***.

- Méthode n°1 : En l'absence de données de validation sur la gamme de concentrations recherchée et les difficultés à mesurer des concentrations supérieures à quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ mises en évidence dans la littérature.
- Méthode n°2 : De par l'étude sur des gammes de concentrations très inférieures aux domaines de validation recherchés et l'absence de précision concernant les méthodes d'essais utilisées.
- Méthode n°3 : Du fait de l'absence de données de validation sur la gamme de concentration recherchée et la multiplicité des modèles existants devant être validés.
- Méthode n°4 : De par le peu de données de validation disponibles et l'absence de précision concernant les méthodes d'essais utilisées.
- Méthode n°6 : En raison des données de validation limitées ne permettant pas d'évaluer la méthode par manque de données (catégorie 3*).
- Méthode n°7 : Du fait de conditions de prélèvement limitées (durée recommandée de 5 min et volume de 4L) non compatibles avec une adaptation pour réaliser des prélèvements de 24h.
- Méthode n°8 : En l'absence de données de validation concernant la capacité de piégeage, le taux de récupération et la conservation des échantillons.
- Méthode n°9 : En raison des données de validation limitées ne permettant pas d'évaluer la méthode par manque de données (catégorie 3*).

La mise en œuvre de la méthode n°5 présentée dans le Tableau 15 est recommandée pour le suivi de la VGAI sur une durée de 24 heures pouvant être répétée 7 fois pour une durée de 7 jours, moyennant une adaptation des débits de prélèvements.

Tableau 15 : Méthodes recommandées pour le suivi de la VGAI de l'ammoniac

Méthode		Protocole	Catégorie Pour le suivi de la VGAI court terme	Catégorie Pour le suivi de la VGAI Long terme	
			Sur 24 h	sur 7 jours	sur 24h répété 7 fois
5a	Prélèvement actif actif sur support imprégné H ₂ SO ₄ suivi d'une désorption dans de l'eau ou H ₂ SO ₄ et analyse par IC/CD	Filtre imprégné	<u>1B^a</u>	3*	<u>1B^a</u>
5b		Tube imprégné			

^a : sous réserve d'un débit adapté pour atteindre un prélèvement de 24h : MétroPol M13 : 330 mL.min⁻¹ ; DFG 2 : 28 mL.min⁻¹ ; NIOSH 6016 : 67 mL.min⁻¹

L'ammoniac est un composé inorganique qui est mesuré dans l'air ambiant sur des périodes de mesure plus longues en lien avec des activités émettrices et de façon plus occasionnelle dans l'air intérieur. Les niveaux de concentration habituellement mesurés sont de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les méthodes reposant sur un prélèvement passif (méthode n°1 et 2) sont classiquement mises en œuvre sur le terrain. Cependant, elles sont moins adaptées en contexte particulier de source connue avec des concentrations de l'ordre du mg.m^{-3} (risque de saturation du support). Dans le cadre de l'évaluation de ces méthodes, il a été souligné que peu de données de validation sont disponibles et proviennent essentiellement des documents fabricants sans précision sur les conditions d'essais. La norme NF EN 17346 relève que la validation complète des méthodes par prélèvement passif de l'ammoniac requière des installations spécifiques et souligne l'absence de méthode de « référence ».

Il serait donc nécessaire d'encourager les recherches pour la validation des méthodes de mesure par prélèvement passif de l'ammoniac et de compléter les données de validation manquantes.

Date de validation du rapport d'expertise collective par le groupe de travail et le comité d'expert spécialisé (CES) Air : respectivement les 8 et 17 décembre 2020

8 Bibliographie

- AIRAQ (2016) Campagne de mesures : Évaluation de la qualité de l'air en milieu urbain et rural. Bordeaux, Le Temple et Origne (33). Rapport n°ET/MM/16/03. Atmo Aquitaine. 34 pages
- AirBreizh (2019) Stratégie de surveillance de l'ammoniac dans l'air ambiant en Bretagne. ETUDE PRSE 2019. Version du 31 janvier 2020. 30 pages.
- AirPACA (2016) Plan de surveillance de l'ammoniac NH₃ dans l'air ambiant. Etude POLIS 12 pages
- Afsset (2009) Pollution par les particules dans l'air ambiant – Synthèse des éléments sanitaires en vue d'un appui à l'élaboration de seuils d'information et d'alerte du public pour les particules dans l'air ambiant. Maisons-Alfort: Anses, 137 pages.
- Ali BA, Ahmed HO, Ballal SG, Albar AA. (2001) Pulmonary function of workers exposed to ammonia: a study in the Eastern Province of Saudi Arabia. *Int J Occup Environ Health*. 2001 Jan-Mar;7(1):19-22.
- Afsset (2009) Pollution par les particules dans l'air ambiant, Synthèse des éléments sanitaires en vue d'un appui à l'élaboration de seuils d'information et d'alerte du public pour les particules dans l'air ambiant, Saisine n° 2007/006. Maisons-Alfort: Anses.
- Anses (2014) Avis de l'Anses relatif à une proposition de restriction des sels d'ammonium utilisés dans la fabrication de ouates de cellulose. Maisons-Alfort: Anses.
- Anses (2016) Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur. Méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur. Avis de l'Anses et Rapport d'expertise collective. Seconde édition - mise à jour en 2016. Maisons-Alfort: Anses, 90 pages.
- Anses (2017) Valeurs toxicologiques de référence - Guide d'élaboration de l'Anses. Maisons-Alfort: Anses, 186 pages.
- Anses (2018) Elaboration de VTR aiguë, subchronique et chronique par voie respiratoire pour l'ammoniac. Maisons-Alfort: Anses, 92 pages.
- Anses (2020) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses, 58 pages.
- ATSDR (2004) Toxicological profiles for Ammonia. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services. Disponible sur <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- Ballal SG, Ali BA, Albar AA, Ahmed HO, al-Hasan AY. (1998) Bronchial asthma in two chemical fertilizer producing factories in eastern Saudi Arabia. *Int J Tuberc Lung Dis*. 1998 Apr;2(4):330-5.
- Braban C. , de Bree F., Crunaire S., Fröhlich M. et al. (2018) Literature review on the performance of diffusive samplers for the measurement of ammonia in ambient air and emissions to air. Centre for Ecology & Hydrology Natural environment research council (CEH). NERC CEH project NEC05204/NEC05967 CEN Working Group Review of Ambient Ammonia Passive Samplers. 90 pages
- Broderson, J.R., J.R. Lindsey and J.E. Crawford. (1976). The role of environmental ammonia in respiratory mycoplasmosis of rats. *Am. J. Pathol*. 85: 115-130.
- CE (2005) Commission Européenne. Joint Research Centre. Critical appraisal of the setting and implementation of indoor exposure limits in the EU. The INDEX project. Final Report Januray 2005. 338 pages.

CITEPA (2019) Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique Rapport national d'inventaire. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues.

Cole TJ, Cotes JE, Johnson GR, Martin HD, Reed JW, Saunders JE. (1977) Ventilation, cardiac frequency and pattern of breathing during exercise in men exposed to O-chlorobenzylidene malononitrile (CS) and ammonia gas in low concentrations. *Q J Exp Physiol Cogn Med Sci.* 1977 Oct;62(4):341-51.

Dimmock, N. A., and G. B. Marshall. 1986. "The determination of free ammonia in ambient air with diffusion/denuder tubes." *Analytica Chimica Acta* 185 (C):159-169. doi: 10.1016/0003-2670(86)80042-3

Douglas RB, Coe JE. (1987). The relative sensitivity of the human eye and lung to irritant gases. *Ann Occup Hyg.* 1987;31(2):265-7.

ECHA. (2017). Site disséminé de l'ECHA consulté le 14/01/2017. Disponible sur <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.760>

Ferguson WS, Koch WC, Webster LB, Gould JR. (1977) Human physiological response and adaptation to ammonia. *J Occup Med.* 1977 May;19(5):319-26.

Ferm, M., *METHOD FOR DETERMINATION OF ATMOSPHERIC AMMONIA*. Atmospheric Environment, 1979. **13**(10): p. 1385-1393.

Fisher ML, Littlejohn D, Lunden MM, Brown NJ (2003). Automated Measurements of ammonia and nitric acid in indoor and outdoor air. *Environ Sci Tech* 37, 2114-2119.

Holness D.L., Purdham J.T., Nethercott J.R. (1989) Acute and chronic respiratory effects of occupational exposure to ammonia. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 50: 646-650.

Ihrig A, Hoffmann J, Triebig G. (2006) Examination of the influence of personal traits and habituation on the reporting of complaints at experimental exposure to ammonia. *Int Arch Occup Environ Health.* 2006 Apr;79(4):332-8.

INERIS. (2006). État des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les substances dangereuses. Campagne exceptionnelle 2005. (INERIS, Verneuille en Halatte) 131p.

INERIS (2012) Ammoniac. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. (INERIS, Verneuille en Halatte) 110p.

Koutrakis, P., J. M. Wolfson, and J. D. Spengler. 1988. "An improved method for measuring aerosol strong acidity: Results from a nine-month study in St Louis, Missouri and Kingston, Tennessee." *Atmospheric Environment* (1967) 22 (1):157-162. doi: 10.1016/0004-6981(88)90308-3.

LCSQA (2014) MESURE DE L'AMMONIAC ET DES COMPOSES SOUFRES –NUISANCES OLFACTIVES. Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air. Convention n°2200876095 Sabine Crunaire, Marie Verrielle, Cécilia Merlen – Mines Douai. 66 pages

MacEwen J, Theodore J, Vernot EH. (1970) Human exposure to EEL concentration of monomethylhydrazine. AMRL-TR- 1970; 70-102, 23. Wright-Patterson Air Force Base (OH): SysteMed Corp.; 1970.

MacLean JA, Mathews KP, Solomon WR, Brayton PR, Bayne NK.(1979) Effect of ammonia on nasal resistance in atopic and nonatopic subjects. *Ann Otol Rhinol Laryngol.* 1979 Mar-Apr;88(2 Pt 1):228-34.

- Noordijk, H., M. Braam, S. Rutledge-Jonker, R. Hoogerbrugge, A. P. Stolk, and W. A. J. van Pul. 2020. "Performance of the MAN ammonia monitoring network in the Netherlands." *Atmospheric Environment* 228. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117400.
- NRC (2007) Ammonia. Acute Exposure Guideline Levels. Acute Exposure Guideline Levels for selected Airborne chemicals. Volume 6. National Research Council (National Academy Press, Washington). 81p. Disponible sur https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/ammonia_final_volume6_2007.pdf
- OEHHA (1999a) Ammonia. p8-16. Appendix D2. Acute RELs and toxicity summaries using the previous version of the Hot Spots Risk Assessment guidelines. Disponible sur <https://oehha.ca.gov/media/downloads/crn/appendixd2final.pdf>
- OEHHA. (1999b) Ammonia. P19-23. Appendix D.3 Chronic RELs and toxicity summaries using the previous version of the Hot Spots Risk Assessment guidelines (OEHHA 1999). Disponible sur <https://oehha.ca.gov/media/downloads/crn/appendixd3final.pdf>
- OMS-IPCS (Organisation Mondiale de la Santé- International Programme on chemical Safety) (1986) Environmental Health Criteria n°54 : Ammonia. Disponible sur <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm#SubSectionNumber:9.2.1>
- OMS (2009) WHO guidelines for indoor air quality. Dampness and Mould. Organisation mondiale de la santé. 228 p.
- OMS. (2010). WHO Guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe: 377-141p.
- Pacharra M, Kleinbeck S, Schäper M, Blaszkewicz M, van Thriel C. (2016) Multidimensional assessment of self-reported chemical intolerance and its impact on chemosensory effects during ammonia exposure. *Int Arch Occup Environ Health*. 2016 Aug;89(6):947-59.
- Pan, Y., M. Gu, L. Song, S. Tian, D. Wu, W. W. Walters, X. Yu, X. Lü, X. Ni, Y. Wang, J. Cao, X. Liu, Y. Fang, and Y. Wang. 2020. "Systematic low bias of passive samplers in characterizing nitrogen isotopic composition of atmospheric ammonia." *Atmospheric Research* 243. doi: 10.1016/j.atmosres.2020.105018.
- Perrino, C., and M. Gherardi. 1999. "Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders." *Atmospheric Environment* 33 (28):4579-4587. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00273-3.
- Puchalski, M. A., C. M. Rogers, R. Baumgardner, K. P. Mishoe, G. Price, M. J. Smith, N. Watkins, and C. M. Lehmann. 2015. "A statistical comparison of active and passive ammonia measurements collected at Clean Air Status and Trends Network (CASTNET) sites." *Environmental Sciences: Processes and Impacts* 17 (2):358-369. doi: 10.1039/c4em00531g.
- Puhakka E, Joutsiniemi J, Karkkainen J (2000). Remedial measures against high concentrations of ammonia in buildings. In Proceedings of Healthy Buildings Conference, Espoo, Finland, 6-10 August 2000, vol 3, 451- 456.
- Rahman MH, Bråtveit M, Moen BE. (2007) Exposure to ammonia and acute respiratory effects in a urea fertilizer factory. *Int J Occup Environ Health*. 2007 Apr-Jun;13(2):153-9.
- Roadman, M. J., J. R. Scudlark, J. J. Meisinger, and W. J. Ullman. 2003. "Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings." *Atmospheric Environment* 37 (17):2317-2325. doi: 10.1016/S1352-2310(03)00163-8.

Sigurdarson ST, O'Shaughnessy PT, Watt JA, Kline JN. (2004) Experimental human exposure to inhaled grain dust and ammonia: towards a model of concentrated animal feeding operations. *Am J Ind Med.* 2004 Oct;46(4):345-8.

Silverman L, Whittenberger JL, Muller J. (1949) Physiological response of man to ammonia in low concentrations. *J Ind Hyg Toxicol* 1949;31:74-78.

Sioutas, C., et al., Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder filter pack sampler. *Atmospheric Environment*, 1996. 30(6): p. 885-895.

Sundblad BM, Larsson BM, Acevedo F, Ernstgård L, Johanson G, Larsson K, Palmberg L. (2004) Acute respiratory effects of exposure to ammonia on healthy persons. *Scand J Work Environ Health.* 2004 Aug;30(4):313-21.

TCEQ (Texas Commission on Environmental Quality) (2015) Ammonia. 39p. Disponible sur <http://www.tceq.com/assets/public/implementation/tox/dsd/final/ammonia.pdf>

US EPA (2016) Toxicological Review of Ammonia. Noncancer Inhalation [CASRN 7664-41-7]. EPA/635/R-16/163Fa et b. September 2016. Disponible sur https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=422

Verberk M. (1977) Effects of ammonia in volunteers. *Int Arch Occup Health* 1977;39:73-81.

VTT (2003). Indoor air database. VTT – Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland.

- **Norme et protocoles de mesure**

NF EN 17346 (2020) Air ambiant - Méthode normalisée pour la détermination de la concentration en ammoniac au moyen d'échantillonneurs par diffusion - Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée de détermination de la concentration en ammoniac par échantillonnage par diffusion

IFA 6150 (2009) Ammoniak. BGIA Arbeitsmappe 40. 8 pages (en allemand)

DFG method 1 (2012a). Forwerg, W. and Crecelius, H.J. (2012). Ammonia [Air Monitoring Methods, 1993]. In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety* (eds and). doi:10.1002/3527600418.am766441e0002

DFG method 2 (2012b) Breuer, D. and Heinrich, B. (2012). Ammonia [Air Monitoring Methods, 2005]. In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety* (eds and). doi:10.1002/3527600418.am766441e0009

MétroPol M-13/V02. Octobre 2020. Ammoniac et sels d'ammonim. 5 pages + Données de validation. 10 pages

MetNH3 : Metrology for Ammonia in Ambient Air Joint Research Project (JRP) ENV55 running for three years starting 1st of June 2014 under the European Metrology Research Project (EMRP). <http://www.metnh3.eu/typo3/index.php?id=14>

NIOSH (1994) Manual of Analytical Methods Fourth Edition (NMAM). Ammonia. Method 6015 4(2): 1- 7.

NIOSH (1996) Manual of Analytical Methods Fourth Edition (NMAM). Ammonia. Method 6016 4(1): 1- 4.

NIOSH (2003) Manual of Analytical Methods Fourth Edition (NMAM). Method 3800 ORGANIC AND INORGANIC GASES BY 3800 EXTRACTIVE FTIR SPECTROMETRY. 4(1): 1- 47.

OSHA (1988). Sampling and analytical methods – Ammonia in Workplace Atmosphere Method ID-164 (En ligne : <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/id164/id164.html> , accédé le 30/07/2018)

OSHA (2002). Sampling and analytical methods – Ammonia in Workplace Atmosphere. Solid Sorbent Method ID-188 (En ligne : <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id188/id188.html> , accédé le 30/07/2018)

Swaans *et al.*, (2012) Validation of gradko RAM NH3 diffusive samplers (En ligne : <https://www.gradko.com/assets/downloads/Ammonia%20RAM%20Validation%20Report.pdf>, accédé le 30/11/2020)

NF X 50-110 (mai 2003) Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).

Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission. JOUE du 30 décembre 2006 (L 396).

Règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006. JOUE du 31 décembre 2008 (L 353/1).

ANNEXES

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'ammoniac

Annexe 1.1 : Méthode 1 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par chromatographie ionique.

Tableau 16: Principales caractéristiques des échantillonneurs Gradko, Ogawa et ALPHA pour l'analyse de l'ammoniac

	DIF 400 RTU	DIFRAM400	Ogawa (2 filtres)	ALPHA
Temps d'exposition recommandé	2-4 semaines (1-8 semaines dans [Barban et al., 2018])	1h à 4 semaines Données de validation sur 1-4 semaines	Aucune information fournisseur mais études entre 5 min - 3 semaines	24h – 3 mois
Vitesse de diffusion	$162,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ d'après fournisseur Correspond à une température de 11°C d'après étude et prise en compte d'un facteur de correction lié à l'efficacité de prélèvement avec la membrane (tests laboratoire 0,73-0,77) par rapport à vitesse théorique	$47 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 20°C $52,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ d'après étude	$32,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ Calculée entre 31,1 et 36,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ selon différentes études	$V (\text{m}^3) = 0,00324 \text{ m}^3 \times t (\text{h})$ Issu de comparaison avec denuder DELTA
Conservation	5-10°C 8 semaines avant prélèvement		90 jours avant prélèvement ; 14 jours après (les filtres doivent être analysés le plus vite possible après prélèvements)	6 mois après prélèvement
Efficacité de désorption	$D=0,99$		Pas de données laboratoire	Pas de données laboratoire
Gamme de mesure	1-35 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$		Jusqu'à 100 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ sur 7 jours et ~8000 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ sur 5 min Quantité max de NH_3 ~12 μg	Comparaison avec denuder sur gamme 5-20 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
LoD	<1,5 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 4 semaines d'exposition	<2 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 2 semaines d'exposition	0,18 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ dans études (3 semaines)	

	DIF 400 RTU	DIFRAM400	Ogawa (2 filtres)	ALPHA
Incertitudes de mesure relative étendue	Condition laboratoire 12% à 1 µg. m ⁻³	<i>± 18,8% à 25 µg. m⁻³ (4 semaines terrain)</i> 27% dans doc validation (conditions extrêmes laboratoire)		
Reproductibilité		<i>9,3 % (déviation standard relative moyenne)</i>	Entre 5 et 10% jusqu'à 120 µg.m ⁻³ à 20°C	
Rétrodiffusion		<i>Aucune après 168h</i> Pas d'information dans doc validation		
Les données en italiques sont issues des documents des fabricants et les autres données des publications revues dans Braban et al. (2018)				

Annexe 1.2 : Méthode 2 : Prélèvement passif sur tube ou badge, désorption solvant puis analyse par spectrophotométrie.

Tableau 17 : Principales caractéristiques des échantillonneurs Passam et Radiello pour l'analyse de l'ammoniac

	Passam	Radiello (code 168)
Temps d'exposition recommandé	<i>2-4 semaines</i>	<i>1h à 14 jours</i>
Vitesse de diffusion	<i>31,5 mL.min⁻¹ pour 1 mois</i> <i>Vérification avec tests laboratoire</i>	<i>235 mL.min⁻¹ à 25°C et pas d'effet de la T° et RH% entre 2-39°C et 10-90%</i> <i>Facteur de correction ammonium/ammoniac 0,944</i> <i>214 cm³.min⁻¹ à 12°C et 63RH%</i> <i>218 cm³.min⁻¹ à 15°C et 62RH%</i>
Conservation	<i>6 mois avant prélèvement ; 4 mois après</i>	<i>12 mois avant et après prélèvement</i>
Efficacité de désorption	<i>Vérification mesure sur tube/quantité présente dans atmosphère dopée</i>	<i>Comparaison denuder/Radiello sous-estimation de 1,75µg/m³ pour une concentration de 13,62 µg.m⁻³</i>
Gamme de mesure	<i>0,5 – 20 µg.m⁻³</i> <i>Tests entre 2 et 30,8 µg.m⁻³</i>	<i>2 000 - 20 000 000 µg.m⁻³.min</i> <i>Pour exposition à des valeurs > 500 000 µg.m⁻³.min absence de linéarité de l'absorbance il faut donc faire des dilutions</i>
LoD		<i>1 µg.m⁻³ pour 24h</i>
Incertitudes de mesure relative étendue	<i>24,8% à 5 µg.m⁻³d'après le fournisseur</i> <i>29,3% entre 1-5 µg.m⁻³ et 21,4% > 5 µg.m⁻³(Braban et al.,2018)</i>	<i>2 σ à 6,5 % sur toute la gamme</i>
Reproductibilité		<i>4 % (déviation standard entre 6-180 µg.m⁻³)</i> <i>18% entre 0-4 µg.m⁻³</i>
<i>Les données en italiques sont issues des documents des fabricants et les autres données des publications revues dans Braban et al. (2018)</i>		

Annexe 1.3 : Méthode 3 : Prélèvement actif par dénuder

Des données de validations sont décrites pour chaque dénuder (METTRE REFERENCE BIBLIO A CLASSER PAR DENUDER)

Type de dénuder	Références
Denuder tubulaire simple	Fern, 1979 Allegrini et al., 1984 Dimmock et al., 1986 Perrino et al., 1999 McCulloch, 2000
DELTA	Yang et al., 2017
Dénuder annulaire	Possanzini et al., 1999 Dasgupta ; 1984 Perrino et al., 2000
Dénuder en nid d'abeilles	Koutrakis et al., 1993 Sioutas et al., 1996

Annexe 1.4 : Méthode 4 : Spectroscopie transportable

Tableau 18 : Principales caractéristiques techniques d'analyseurs à spectroscopie transportable pour la mesure de l'ammoniac issues des données fournisseurs (liste non exhaustive).

	Picarro	AP2E
Référence	G2013	ProCEAS NH3
Composés analysés	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂	NH ₃ , CH ₄ , N ₂ O
Température de fonctionnement	10-35°C	15-35°C en standard
Débit de prélèvement	>1.5 slm à 760 Torr	3-9L.h
Alimentation	100/240 VAC	110/220 VAC
Dérive	± 0,5ppb (0,35 µg.m ⁻³) sur 1 mois	Aucune
Incertitude	Accuracy ±5% de la lecture + 0.5 ppb (0,35 µg.m ⁻³)	NS
Etendue de mesurage pour l'ammoniac	Gamme garantie 0 – 500 ppb (0 – 0,3485 mg.m ⁻³) Gamme opérationnelle 0 – 10 ppm (0- 6,97 mg.m ⁻³) Gamme optionnelle 0-50 ppm (0- 34,85 mg.m ⁻³)	50-1000 ppm (34,85 - 697 mg.m ⁻³)
Limite de détection	< 0,09 ppb (0,063 µg.m ⁻³)	1 ppb (0,697 µg.m ⁻³)

Annexe 1.5 : Méthode 5 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau ou H₂SO₄ et analyse par IC/CD

Tableau 19 : Paramètres descriptifs de la méthode 5 : Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau ou H₂SO₄ et analyse par IC/CD

Méthode 5		MetroPol M13	NIOSH 6016	OSHA ID 188	DFG ammonia method 2	IFA 6150
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur				
Prélèvement	Actif / passif	Actif				
	Système de prélèvement	préfiltre en Téflon ou fibre de quart Filtre en fibre de quartz imprégné H ₂ SO ₄	Préfiltre 0,8 µm MCE Tube de gel de silice imprégné H ₂ SO ₄	préfiltre MCE Tube de charbon 20/30 mesh imprégné H ₂ SO ₄ (CISA)	Filtre téflon Tube de charbon imprégné H ₂ SO ₄ (Orbo 77-Supelco) / solvant (H ₂ SO ₄)	
	Débit	1 à 2 L.min ⁻¹	0,1 à 0,5 L.min ⁻¹	0,1 L.min ⁻¹	0,333 L.min ⁻¹	20 L.h ⁻¹
	Volume	480 L	30 L	24 L (7,5 L sur 15 min)	40L	40L
	Durée	4 à 8 h	np (1 à 5h)	15 min à 4 h (validation entre 2 et 4h)	np (2h)	2h
Analyse	Préparation échantillon	extraction eau	extraction eau désionisée	extraction eau désionisée (V>25ml)	5 mL de solution H ₂ SO ₄ à 4,5 mmol.L ⁻¹	
	Technique d'analyse	IC / conductimétrie avec membrane de suppression	IC détection conductivité eluent : 48 mM HCl/4 mM DAP-HCl/4 mM, L-histidine-HCl; 1 mL/min ; alternate: 12 mM HCl/0.25 mM DAP-HCl/0.25 mM L-histidine-HCl; 1 mL/min/ Colonne : HPIC-CS3 cation separator; HPIC-CG3 cation guard; CMMS-1 cation micromembrane suppressor	IC / conductimétrie avec membrane de suppression	IC / conductimétrie avec membrane de suppression (la compensation du bruit de fond électrochimique donne des résultats similaires à ceux obtenus par suppression chimique)	
	Paramètres analytiques	extraction du filtre imprégné dans 20 mL eau et du préfiltre dans 5ml de solution blanc filtre + 5 mL de rinçage de la cassette soit 30 ml au total ; injection de 25 µL		extraction dans 10 mL d'eau et injection de 50 µL	extraction dans 25 à 50 mL d'eau et injection de 50 µL	Injection de 25 µL

Tableau 20: Données de validation de la méthode 5

Méthode 5	MetroPol M13	NIOSH 6016	OSHA ID 188	DFG ammonia method 2	IFA 6150
Domaine de validation	0,25 à 7,46 mg 0,5 – 15,5 mg.m ⁻³	17 - 68 mg.m ⁻³ (4 à 100 µg par ech)	30,7 – 101,8 ppm (22 à 72 mg.m ⁻³)	0,04 – 2* VLEP- 8h (14 mg.m ⁻³) 0,5 – 26 mg.m ⁻³	0,1 – 26 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Essais réalisés à 2L.min ⁻¹ pour 7 niveaux d'ammoniac 0,25 mg : 109,9% 0,43 mg : 100,9% 0,94 mg : 93,6 % 1,28 mg : 96,9% 4,19 mg : 98,8% 7,46 : 95,4%	/	Essais en atmosphère contrôlée à 0,1 L.min ⁻¹ à 1 niveau de concentration (2*TWA soit 72 mg.m ⁻³) pendant 200 minutes : Efficacité de désorption: 100%	Essais en atmosphère contrôlée entre 0,51 et 26,4 mg.m ⁻³ (4 concentrations différentes) ; Taux de récupération moyen de 105% % de variation min 0,8% et max de 1,52% n=6 par concentration et HR 40% :	103,2%
Capacité / Volume de claquage	Essais de rétention réalisés à 2 L.min ⁻¹ pour 10 niveaux d'ammoniac : claquage entre 7,46 et 9,33 mg de NH3 : Taux de récupération sur le filtre aval : 7,46 : 0,1 % 9,33 mg : 11,2% 13,32 mg : 14% 11,56 mg : 16,5% A 1 L.min ⁻¹ entre 9,1 et 18,2 mg	/	Essais en atmosphère contrôlée à 0,1 L.min ⁻¹ à 1 niveau de concentration 258 ppm (180 mg.m ⁻³), 50 % HR, 25°C : pas de claquage sur 335 min de prélèvement Dans le backup report : détail des tests à 5000 µg (30L)	/	/
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Calibration entre 0 et 11 µg.L ⁻¹ de NH4+ différentes courbes d'étalonnage représentées et	/	Calibration entre 1 et 10 µg.L ⁻¹ de NH4+	calibration entre 0,6 et 6 µg.mL ⁻¹ de NH4+ non linéaire dans le domaine étudié	Etalonnage entre 0.6 et 6 mg.L ⁻¹ représenté par une fonction de second degré

Méthode 5	MetroPol M13	NIOSH 6016	OSHA ID 188	DFG ammonia method 2	IFA 6150
	comparées en fonction des conditions afin d'évaluer les éventuels effets de matrice H ₂ O / H ₂ O+FQ imprégné / H ₂ O+FQ imprégné+glycérol			mais représenté par une fonction de second degré	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	<p>Essais réalisés avec deux séries de filtres en fibre de quartz, l'une imprégnée par 500 µL d'H₂SO₄ 1,5 M et l'autre imprégnée par 500 µL d'H₂SO₄ 1,5 M + 4 % de glycérol. Un volume de 70 µL de solution est déposé sur le filtre téflon à un débit à 2 L.min⁻¹ jusqu'à disparition complète de ce micro volume.</p> <p>Stockage à température ambiante et dosage à J+1, J+7, J+15, J+34 et J+63.</p> <p>Taux de récupération varient de 96,1 à 100,9 % sur les FQ sans glycérol Entre 95,7 et 103,5% pour les FQ avec glycérol</p>	<p>Essais comparant la conservation de support en gel de silice et de billes de charbon actif imprégnés d'H₂SO₄ utilisé dans le protocole OSHA 188-ID.</p> <p>Stockage à température ambiante sur 5 jours puis réfrigérés jusqu'à 21jours.</p> <p>Taux de récupération moyen :</p> <p>pour support en gel de silice : 103% (± 3.8) à 14 jours (n = 12) ; 102% (± 3.8) à 21 jours (n = 8) ;</p> <p>pour les billes de charbon actif : 108% (± 7) à 14 jours (n = 12) ; 95% (± 1.6%) à 21 jours (n = 8) et</p>	<p>Essais réalisés à température ambiante (20 à 25°C) laboratory conditions sur une durée de 29 jours. Taux de récupération moyens ne diffèrent pas de 5% de celui établi après 1 jour de conservation. Les résultats après 11 mois de conservation sont satisfaisants</p>	<p>Essais en atmosphère contrôlée à deux concentrations (1 et 10 mg.m⁻³).</p> <p>Stockage après prélèvement pendant 7 jours à température ambiante puis à 4°C pour un total de 4 semaines.</p> <p>pas d'évolution significative de la concentration en NH₃ (n=9)</p>	
Conditions environnementales	/	/	Essais en atmosphère contrôlée) à HR de 30, 50 et 80 % pour 3 niveaux de concentration (0,5 ; 1 et 2*TWA - 30 et 100 ppm (soit entre 21 et	Essais en atmosphère contrôlée pour une concentration de 14 mg.m ⁻³ à 70 % d'HR -> pas d'effet significatif sur le taux de récupération	

Méthode 5		MetroPol M13	NIOSH 6016	OSHA ID 188	DFG ammonia method 2	IFA 6150
				70 mg.m ⁻³) -> pas de différences significatives sur le taux de récupération moyen. A noter des résultats plus faibles pour un taux d'humidité de 30% au niveau de concentration de 35 mg.m ⁻³ en raison d'un possible problème sur la génération de NH3 pour ces essais		
Sélectivité / Interférences		/	Interférences : Ethanolamines (monoethanolamine, isopropanolamine, and propanolamine) ayant un temps de rétention similaire à NH4+	sels d'ammonium (interférences positives) d'où la présence d'un filtre en amont (particules) monoethanolamine, isopropanolamine etpropanolamine ont un temps de rétention similaire NH4+ -> amélioration de la résolution en modifiant l'éluant ou le débit de la pompe	conditions analytiques proposées évitent les interférences pouvant être générées par les cations alcalins et alcalino-terreux..	
Spéciation		oui				
Conditions de détermination de VGAI Long terme	Estimation de l'incertitude élargie	U=27,1 % (entre 0,1 et 0,5 fois la VLEP 7 mg/m3) et U= 17,7 % (entre 0,5 et 2 VLEP) ; U= 27,6 % (entre 0,5 et 2 VLEP CT soit 14 mg/m3)	accuracy ±14,5%, overall precision 0,071, bias - 2,4%	Overall error 10,9%	analytical precision 0,8 à 1,5 %	Incertitude de mesure (EN 482) : 11,35 % (1,43 mg.m ⁻³) 12,6% (14,4 mg.m ⁻³) 11,64% (26,4 mg.m ⁻³)
	Limite de détection	1,008 µg/ech → 2 µg.m ⁻³ pour 480 L/ 34 µg.m ⁻³ (VLCT-15 min)	2 µg par échantillon → 0,06 mg.m ⁻³ pour 30 L	0,20 µg.L ⁻¹ →0,6 ppm pour 24 L soit 0,42 mg.m ⁻³	/	/
	Limite de quantification	3.36 µg/ech → 7 µg.m ⁻³ (VLEP-8h) / 112 µg.m ⁻³ (VLCT-15 min)		0,50 µg.L ⁻¹ →1,5 ppm pour 24 L soit 1 mg.m ⁻³	0,09 mg.m ⁻³ (tests dynamiques à cette concentration avec 40% HR (N=9), 40 L) : 7,3 % de variation	0,1 mg.m ⁻³ pour 40 L

Annexe 1.6 : Méthode n°6 – Prélèvement actif sur support imprégné H₂SO₄ suivi d'une désorption dans de l'eau et analyse par spectrophotométrie absorption visible

Tableau 21 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 6

Méthode n°6		NIOSH 6015	Méthode n°6	NIOSH 6015
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte		Gaz	Domaine de validation	Domaine étudié : 1,5 à 20 µg / 0,2 à 400 ppm (0,15 à 300 mg.m ⁻³) pour 10 L
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR
	Système de prélèvement	Préfiltre MCE Tube gel de silice imprégné H ₂ SO ₄	Capacité de piégeage/Volume de claquage	NR
	Débit	0,1 à 0,2 L.min ⁻¹	Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	calibration de 0,05 à 1 µg/l
	Volume	min 0,1L à 50 ppm / max 96 L	Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	NR
	Durée	8h max	Conditions environnementales	
Analyse	Préparation échantillon	20 mL H ₂ O déionisée	Sélectivité / Interférences	NR
	Technique d'analyse	spectrophotométrie absorption visible	Spéciation	
	Paramètres analytiques	630 ou 660 nm	Conditions de détermination de VGAI long terme/ court terme	Estimation de l'incertitude élargie Limite de détection Limite de quantification

Annexe 1.7 : Méthode n°7 – Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par photométrie

Tableau 22 : Paramètres descriptifs de la méthode 7

Méthode n°7		DFG Ammonia Method 1	Méthode n°7		DFG Ammonia Method 1
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte		Gaz	Domaine de validation		19,7 et 35 mg.m ⁻³ + sensibilité à 30 µg
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		n=10 à deux niveaux de concentrations : 19,7 et 35 mg.m ⁻³ taux de recouvrement de 98%
	Système de prélèvement	barboteur / 20 ml H ₂ SO ₄ dilué	Capacité de piégeage/Volume de claquage		NR
	Débit	5 min pour L donc 4/5= 0,8 l/min	Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		de 6,6 à 33 µg/50mL
	Volume	4 L	Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		4h / entre la fin du chauffage et l'analyse
	Durée	5 min	Conditions environnementales		NR
Analyse	Préparation échantillon	2mL nitroferriucuanide, 8 mLde phenol et 2 mL d'hypochlorite de sodium + eau (QSP 50 ml) / 60 min à 50°C	Sélectivité / Interférences		NR
	Technique d'analyse	spectrophotomètre à 620 nm	Spéciation		
	Paramètres analytiques		Conditions de détermination de VGAI long terme/ court terme	Estimation de l'incertitude élargie	precision : SD 3,5% et variation moyenne u=7,5%
		Limite de détection		3 µg correspondant à 0,8 mg.m ⁻³ pour ; "reciprocal calibration factor k' 4,10-2 mg pour des concentrations > 0,03 mg	
		Limite de quantification		NR	

Annexe 1.8 : Méthode n°8 – Prélèvement actif par barboteur avec une solution d'H₂SO₄ suivi d'une analyse par électrode spécifique

Tableau 23 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 8

Méthode n°8		OSHA ID 164	Méthode n°8		OSHA ID 164
Gaz/vapeur – Aérosol – Mixte		Gaz	Domaine de validation		Domaine étudié : 2 µg à 850 mg NH ₃
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		NR
	Système de prélèvement	barboteur / 10 mL H ₂ SO ₄ 0,1 N	Capacité de piégeage/Volume de claquage		NR
	Débit	1 L.min ⁻¹	Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR
	Volume	120 L	Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		NR
	Durée	np (2 h)	Conditions environnementales		NR
Analyse	Préparation échantillon	dilution de la solution prélevée à un qsp de 50 mL avec H ₂ SO ₄ 0,1N	Sélectivité / Interférences		interférences si présence d'amines volatiles, pas d'interférences des anions et cations si reconstitution de la matrice
	Technique d'analyse	électrode spécifique	Spéciation		
	Paramètres analytiques		Conditions de détermination de VGAI long terme/ court terme	Estimation de l'incertitude élargie	Precision CVt=0,129 (échantillons QC dans une gamme allant de 43 à 103 µg d'ammonium) avec n=57. Il est précisé que les facteurs qui influencent la précision intègrent la température de l'électrode, la dérive et le "bruit de fond" ("noise")
		Limite de détection		2 µg de HN ₃ en solution	
		Limite de quantification			

Annexe 1.9 : Méthode n°9 – Mesure séquentielle par infra rouge à transformée de Fourier

Tableau 24 : Principales caractéristiques techniques de quelques détecteurs portables de gaz pour le prélèvement et l'analyse de l'ammoniac

	Gasmet	CEREX	Miran
Référence	DX 4040	Shepherd FTIR	SapphiRe Portable Ambient Analyzer
Nb de gaz analysés	25 simultanément jusqu'à 50 avec un logiciel complémentaire	Jusqu'à 50 gaz simultanément	De 5 à 120 gaz simultanément
Temps de réponse T 90	< 120 secondes	< 120 secondes	De 18 s un seul gaz à 165 s multigaz
Température de fonctionnement	Ambiante 0-40 °C court terme	Ambiante 0-40 °C court terme	0- 40°C
Durée de fonctionnement sur batterie	2,5 heures	3 heures	4h
Alimentation	115/230 VAC	115/230 VAC	115/230 VAC
Longueur optique cellule de mesure	9,8 m fixe	20 mètres	12 mètres
Volume cellule	0,4 L	Non précisé	2,23 L
Plage de longueurs d'onde	900 - 4 200 cm ⁻¹	600 - 4 200 cm ⁻¹	Sept bandes fixes et une variable de 7,7 à 14,1 µm
Résolution	8 cm ⁻¹	Réglable : de 0.5 cm ⁻¹ à 32 cm ⁻¹	NS
Fréquence de balayage	10/sec	6/sec	NS
Dérive du point zéro	<2% de la plage de mesure	NS	NS
Écart de linéarité	<2% de la plage de mesure	NS	NS
Etendue de mesurage pour l'ammoniac	NH ₃ =>0,09 à 69,7 mg/m ³ (théorique)	NS mais limite détection à 0,087 mg/m ³	0.49 à 349 mg/m ³ Accuracy +/- 20%
Débit de prélèvement	120-360 L/h	NS	14 L/min

Notes



anses

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél : 01 42 76 40 40
www.anses.fr — @Anses_fr