

la mesure des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les Pays de la Loire



bilan de l'année 2008

le contexte

Selon la directive 2004/107/CE du 15 décembre 2004, le benzo(a)pyrène doit être utilisé comme traceur du risque cancérigène lié aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Une valeur cible pour ce polluant dans l'air ambiant est donc définie (1 ng/m^3 en moyenne annuelle). Deux seuils d'évaluation minimal (LAT: 0.4 ng/m^3 en moyenne annuelle) et maximal (UAT: 0.6 ng/m^3 en moyenne annuelle) sont également définis. La situation des niveaux de pollution par rapport à ces seuils d'évaluation conditionne le type de surveillance et de mesures à réaliser (mesures fixes, mesures indicatives, modélisation et/ou estimation objective). Parallèlement, les états membres devront évaluer la contribution du B(a)P en surveillant d'autres HAP. Une liste minimale de 6 HAP à surveiller est donnée par la directive. Ce sont le Benzo(a)anthracène, le Benzo(b)fluoranthène, le Benzo(j)fluoranthène, le Benzo(k)fluoranthène, le Dibenzo(a,h)anthracène et le Indéno(1,2,3-cd)pyrène) qui sont à mesurer conjointement avec le B(a)P. Ces molécules ne sont pas soumises à des valeurs réglementaires.

Au niveau national, dans le cadre de la mise en œuvre de la directive 2004/107/CE, un groupe de travail national s'est constitué afin d'élaborer un guide de recommandation relatif à la surveillance des HAP en France. Air Pays de la Loire a participé à ce groupe de travail. Les conclusions du groupe ont été diffusées à l'ensemble des AASQA via un courrier du MEEDDAT (ministère en charge de l'écologie) daté du 29 janvier 2008. Le MEEDDAT souligne l'importance de l'évaluation et de la surveillance de ces polluants dès 2008 afin de pouvoir transmettre les résultats à la commission européenne en 2009 conformément à la directive.

Dans les Pays de la Loire, une première étude exploratoire sur la mesure des HAP a été menée dans le centre ville d'Angers durant l'hiver 2005. Une dizaine de prélèvements journaliers (gaz et aérosol) avait été réalisée à cette occasion. Ces mesures n'ont pas été poursuivies dans l'attente de précisions sur la stratégie de surveillance et sur les choix métrologiques à mettre en œuvre. En 2008, conformément aux recommandations du ministère, Air Pays de la Loire, a débuté la surveillance des HAP dans les Pays de la Loire.

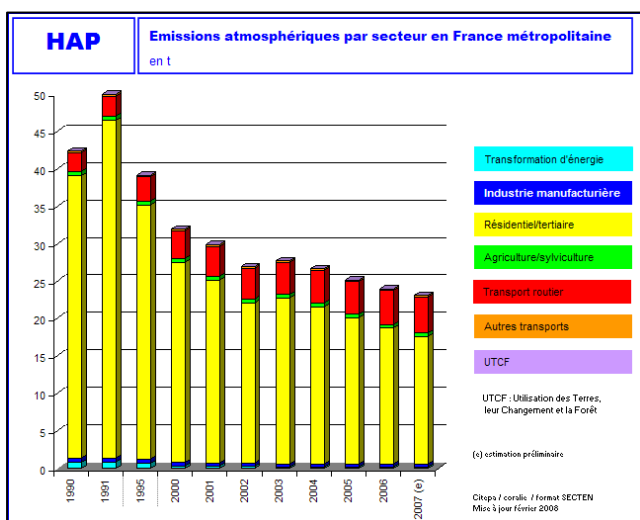
Ce document fait le bilan sur les concentrations enregistrées à Nantes et Angers durant l'année 2008 (du 13 janvier au 20 décembre 2008).

sources et émissions des HAP dans l'air

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) regroupent de nombreux composés organiques formés de 2 ou plusieurs noyaux benzéniques. Les composés à 2 noyaux se trouvent préférentiellement en phase gazeuse tandis que les composés plus lourds se trouvent en phase particulaire. Leur présence dans l'air a un double effet par leur impact direct sur la santé et par leur réactivité avec d'autres composés atmosphériques.

Les HAP se forment dans des proportions relativement importantes lors de la combustion et tout particulièrement celle de la biomasse qui s'effectue souvent dans des conditions mal maîtrisées (par exemple en foyer ouvert) dans le secteur résidentiel. Ainsi en termes d'émissions, le secteur résidentiel contribue majoritairement aux émissions nationales de HAP suivi du transport routier

notamment les véhicules diesels (cf. graphique suivant). Depuis 1990 nous observons une baisse des émissions de HAP.



Émissions atmosphériques pour les HAP (en tonne ; source CITEPA 2007)

la mesure des HAP dans les Pays de Loire

Les modalités de mesure des HAP dans les Pays de Loire sont basées sur les recommandations métrologiques de l'INERIS¹. Le tableau suivant récapitule les principales recommandations métrologiques.

| recommandations pour le prélèvement et l'analyse du B(a)P et des autres HAP dans l'air ambiant | |
|--|--|
| appareillage | |
| Granulométrie | PM ₁₀ tête équivalente à la norme EN12341. |
| Appareil de prélèvement | Haut débit > 15 m ³ /h. |
| Placement de l'appareil | Extérieur ou intérieur cabine. |
| Utilisation appareil sur le terrain | Graissage des plateaux d'impaction. |
| Nettoyage de l'appareil | Nettoyage des têtes de prélèvement tous les 2 mois à l'eau faiblement savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et séchage sur une surface propre. |
| Nettoyage des portes filtres | Nettoyage des supports de filtre après chaque utilisation à l'eau faiblement savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et séchage sur une surface propre. |
| Scrubbers à ozone | Pas nécessaire. |
| stratégie de prélèvement | |
| Durée de prélèvement | 24 h |
| Fréquence de prélèvement | 1j/6 j |
| substrats de collecte | |
| Support de collecte | Filtre fibre de verre ou fibre de quartz (rendement 99.5 % pour particule < 0.3µm). |
| Conditionnement et stockage des filtres | Calcination au four à 500° C pendant une nuit. |
| Durée de stockage avant exposition | Illimitée. |
| Transport avant exposition | Ensemble porte filtre nettoyé + filtre conditionné prêt à l'emploi emballé dans un papier d'aluminium puis dans un sachet sous vide. L'ensemble est disposé dans une boîte en plastique pour limiter les risques de casse. Transport à température ambiante. |
| Mise en place de l'ensemble porte filtre + filtre | Nécessité de gants non poudrés. |

¹ Leoz-Garziandia E, 2007 : surveillance des HAP : recommandation pour le prélèvement et l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant ; rapport LCSQA 34 pages.

| | |
|--|---|
| Stockage des échantillons après prélèvement | Nécessité de gants non poudrés. Retrait de l'ensemble porte filtre + filtre du collecteur - emballage dans le papier d'aluminium utilisé lors du transport aller. L'ensemble est ensuite mis dans un sac zippé sur lequel est mentionné la référence de l'échantillon puis dans une boîte plastique. Stockage à T<6°C et à l'abri de la lumière avant envoi au laboratoire. |
| Transport après exposition | Le transport se fait à T< 6°C à l'abri de la lumière. |
| Stockage des échantillons avant analyse au laboratoire | Stockage à T<6 °C et à l'abri de la lumière au laboratoire - durée de stockage avant extraction < 1 mois. |

extraction et analyse

| | |
|---|---|
| Extraction des filtres | Soxhlet ou par reflux ou par μ onde ou par ASE. |
| Rendement d'extraction | 90% < Rendement<110 %. |
| Analyse | GC/MS ou HPLC avec détection fluorimétrique ou barrette de diode. |
| Molécule prioritaire | B[a]p |
| Molécule complémentaire | B(a)A ; B(b)F ; B(j)F, B(k)F, IP, DB(ah)A. |
| Limite de détection labo | <28.2 ng pour B(a)P. |
| Blancs analytiques | 6 blancs lors du premier contact avec labo et 2 blancs par lot de filtre. |
| Valeurs acceptables pour les blancs analytiques | <28.2 ng pour B(a)P. |
| Blanc terrain | <28.2 ng pour B(a)P - 1 blanc terrain tous les 20 prélèvements. |

Le choix du laboratoire prestataire s'est basé sur la campagne de comparaison inter- laboratoire menée en 2006².

La stratégie de surveillance est fondée sur les recommandations nationales soit en 2008 des mesures journalières 1 jour sur 6 (soit 16 % de l'année) simultanément dans les 2 ZAS - Zones Administratives de Surveillance des Pays de la Loire (PPA et autre région ; cf. tableau suivant).

| type d'environnement | ZAS | nom | 2008 | 2009 |
|-------------------------------------|------------------|------------|---|---|
| urbain (source diffuse) | PPA | Nantes | 1 site urbain (14 % du temps - 1/6 j) | 1 site urbain 14 % du temps si [b(a)p] 2008 < UAT ou 33 % si [b(a)p] 2008 > UAT |
| | | St Nazaire | | |
| | région | Angers | 1 site urbain (14 % du temps - 1/6 j à confirmer) | si [b(a)p] 2008 > LAT et <UAT à Angers en 2008 : conservation d'1 site urbain (14 % du temps - 1/6) |
| | | Le mans | | si [b(a)p] 2008 < LAT à Angers en 2008 : 1 site urbain au Mans (14 % du temps - 1/6) |
| | | Cholet | | |
| | | Laval | | |
| | la Roche sur yon | | | |
| industriel (source fixe ponctuelle) | | | | |

NB : dans l'hypothèse où la moyenne annuelle 2008 en B(a)P à Angers dépasse le seuil d'évaluation maximal, il conviendrait alors de poursuivre en 2009 ces mesures à Angers (1j/6j) et de les compléter par le suivi d'un autre site urbain de la zone PPA (Le Mans, 1j/6j) soit en Pays de la Loire 3 sites urbains (Nantes, Angers et le Mans).

² Leoz, 2007 : essai d'inter-comparaison analytique sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), rapport LCSQA, 55 pages.

les résultats 2008

validation des mesures

La totalité des blancs (5 blancs analytiques et 7 blancs de terrains) demeure inférieure aux limites de quantification du laboratoire (cf. tableau suivant). Les éventuelles contaminations lors des conditionnements des filtres, de leurs poses et déposes sont de ce fait négligeables.

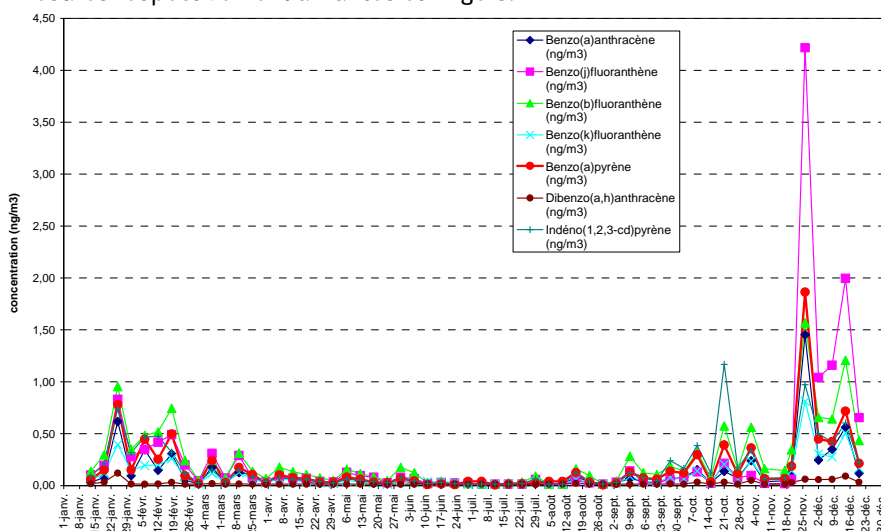
| | Benzo(a)anthracène | Benzo(j)fluoranthène | Benzo(b)fluoranthène | Benzo(k)fluoranthène | Benzo(a)pyrène | Dibenzo(a,h)anthracène | Indéno(1,2,3-cd)pyrène |
|--|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|------------------------|------------------------|
| LQ (ng/filtre) | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 | 10 | 10 |
| LQ(ng/m3) pour un prélèvement journalier à 720 m3 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,007 | 0,014 | 0,014 |
| LQm exigée (ng/m3) | nd | nd | nd | nd | 0,04 | nd | nd |

nd : non définie

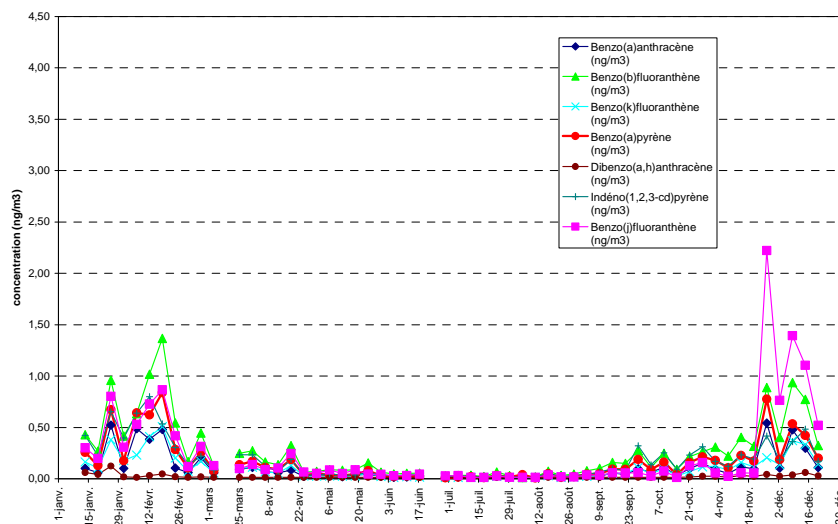
Limites de quantification du laboratoire et limite de quantification exigée par le groupe de travail national

évolution temporelle variations saisonnières

Les deux graphiques suivants présentent l'évolution temporelle des concentrations pour les 7 HAP mesurés respectivement à Nantes et Angers.



Évolution temporelle des concentrations en HAP mesurées en 2008 à Nantes

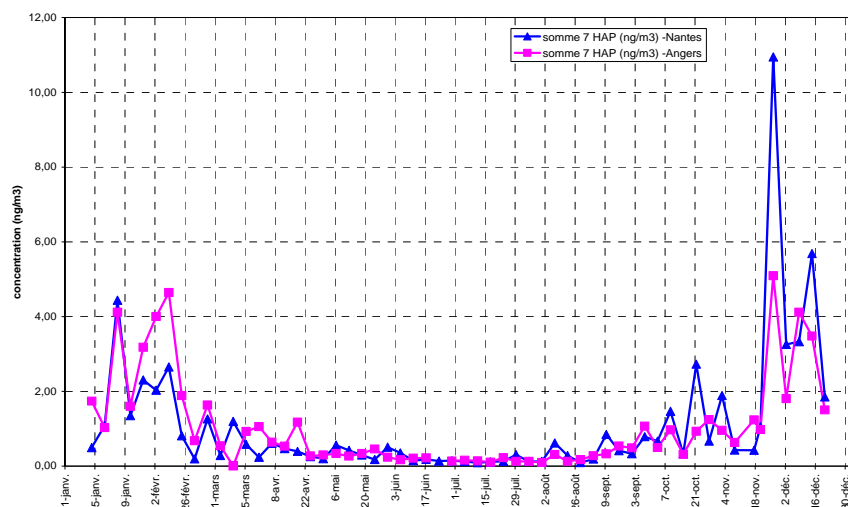


Évolution temporelle des concentrations en HAP mesurées en 2008 à Angers

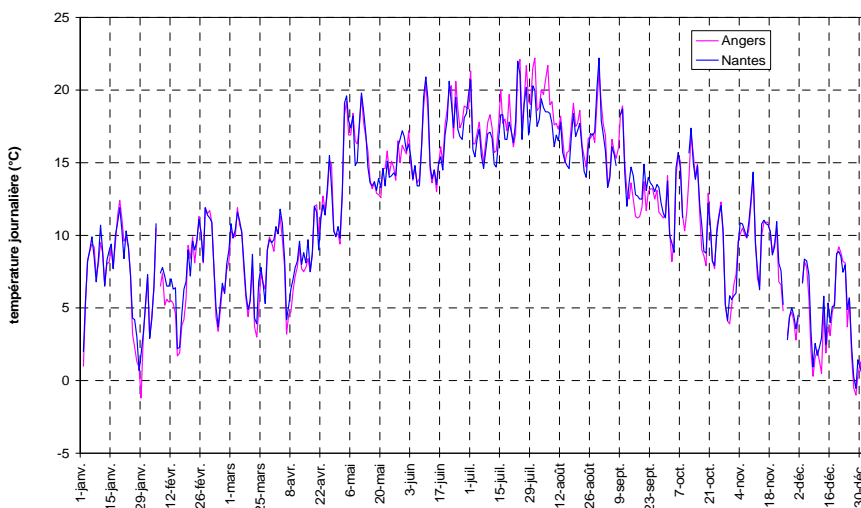
Sur les 2 sites de mesure, nous observons un cycle saisonnier marqué avec des niveaux hivernaux plus élevés que ceux mesurés durant l’été, ces derniers étant proches des limites de détection. Trois facteurs principaux expliquent cette variation saisonnière :

- l’augmentation des émissions avec l’apparition du chauffage domestique comme nouvelle source,
- une plus grande stabilité des basses couches de l’atmosphère qui limite les phénomènes de dispersion l’hiver,
- les processus de dégradation des HAP qui sont moins importants l’hiver.

Si l’on s’intéresse plus précisément aux variations temporelles au sein de l’hiver, nous constatons qu’elles sont inversement liées à la température atmosphérique ; les périodes les plus froides engendrant les teneurs en HAP les plus élevées (cf. les deux graphiques suivants).



Évolution des concentrations totale en HAP à Nantes et Angers



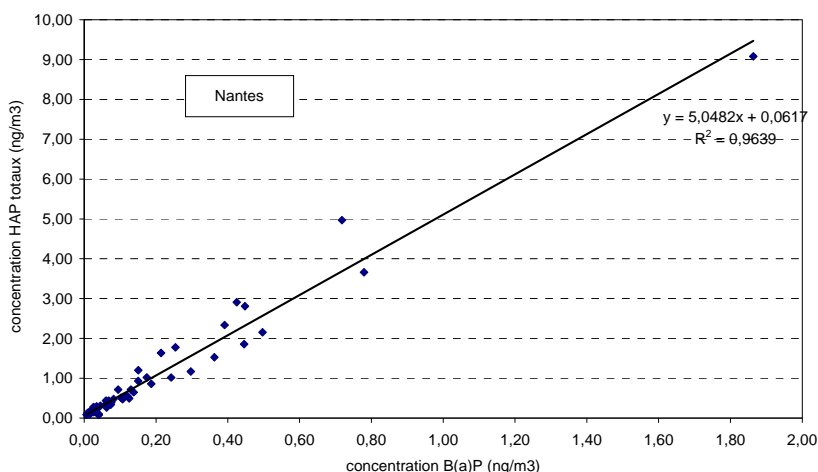
Évolution des températures moyennes journalières à Nantes et Angers (source Météo France)

le benzo(a)pyrène et les autres HAP

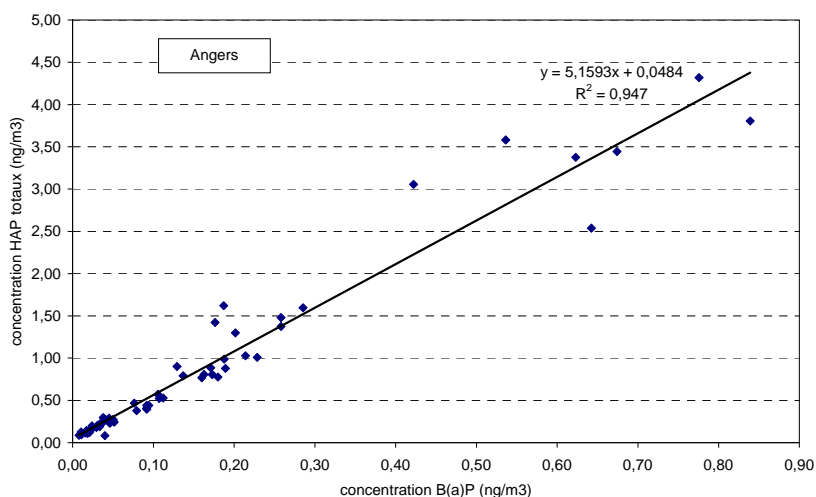
Selon la directive 2004/107/CE, le B(a)P doit être utilisé comme traceur du risque cancérigène lié aux HAP dans l'air ambiant. Il est donc important d'étudier son évolution temporelle par rapport à celle de la totalité des HAP et d'évaluer sa contribution à la concentration totale de HAP.

évolution temporelle des concentrations en B(a)P comparée à celles de HAP

La concentration en B(a)P en fonction de la concentration totale en HAP mesurée respectivement à Nantes et Angers est reportée dans les deux graphiques suivants.



Évolution des concentrations totales en HAP en fonction de celles en B(a)P mesurées à Nantes



Évolution des concentrations totales en HAP en fonction de celles en B(a)P mesurées à Angers

À Nantes et Angers, il existe une très bonne corrélation (R^2 supérieurs à 0.94) entre les teneurs en B(a)P et celle en HAP totaux. L'évolution temporelle du B(a)P est donc représentative de celle des HAP mentionnés dans la directive européenne et de ce fait le B(a)P peut être considéré comme un bon indicateur de l'évolution temporelle des HAP dans l'air ambiant.

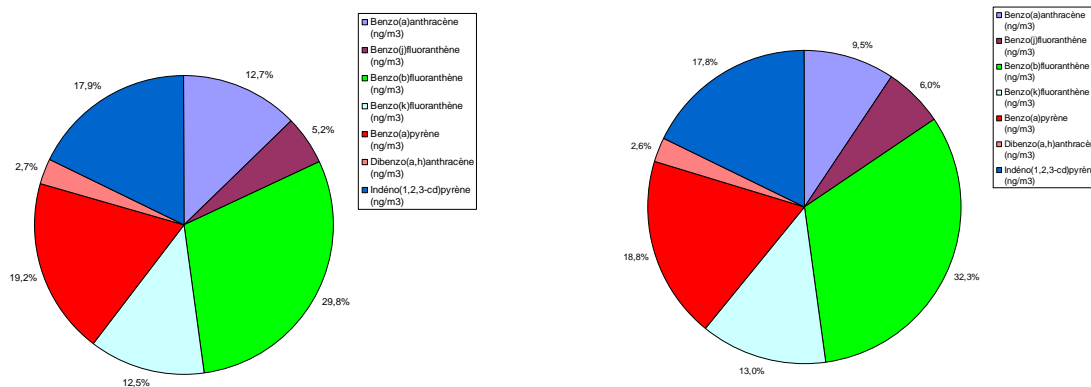
Cette étroite relation entre les évolutions temporelles du B(a)P et des HAP a été mise en évidence dans le cadre du programme de travail pilote (cf. tableau suivant³).

³ Leoz, 2004 : programme pilote national de surveillance des HAP, rapport final, 30 pages.

| AASQA | COEFFICIENTS DE CORRELATION : R (R ²) | |
|------------------|--|---------------|
| | B(a)P / HAP | |
| | 2002 | 2003 |
| AIRMARAIX | 0.981 (0.963) | 0.815 (0.664) |
| AIRFOBEP | 0.996 (0.992) | 0.683 (0.467) |
| AIRCOM | 0.596 (0.355) | 0.781 (0.610) |
| ASCOPARG | 0.978 (0.956) | 0.996 (0.992) |
| COPARLY | 0.956 (0.914) | 0.976 (0.953) |
| ATMO Poitou | 0.959 (0.919) | 0.979 (0.958) |
| AIRNORMAND (G) | 0.926 (0.858) | |
| AIRNORMAND (NDG) | | 0.956 (0.914) |
| AREMALM (M) | 0.978 (0.956) | 0.959 (0.920) |
| AREMALM (P) | 0.961 (0.924) | 0.963 (0.927) |
| AIRPARIF (A) | 0.908 (0.824) | 0.679 (0.461) |
| AIRPARIF (G) | 0.923 (0.852) | 0.949 (0.900) |
| AIRPARIF (LH) | 0.893 (0.798) | 0.945 (0.894) |
| AIRPARIF (V) | | 0.983 (0.966) |

Tableau 7. Coefficients de corrélation (R et R²) entre le B(a)P et les HAP totaux

contribution du B(a)p à la contribution totale des HAP



Contribution des 7 HAP à la concentration totale - Nantes

Contribution des 7 HAP à la concentration totale - Angers

Il est intéressant de souligner que sur les 2 sites de mesure, nous retrouvons quasiment les mêmes contributions de chaque molécule. Le benzo(b)fluranthène est la molécule majoritaire et représente environ 30 % de la contribution totale.

À Nantes et Angers, le B(a)P représente 19 % de la concentration totale en HAP listés dans la directive européenne. Ce taux de contribution est cohérent avec ceux mesurés dans le cadre du programme de travail pilote (cf. tableau suivant⁴).

| | Type de site | Moyenne 2002 | Moyenne 2003 | Moyenne totale |
|-----------------------|---------------|--------------|--------------|----------------|
| AIRMARAIX | urbain | 15% | 23% | 19% |
| AIRFOBEP | urbain, indus | 15% | 21% | 18% |
| AIRCOM | trafic | 15% | 13% | 15% |
| ASCOPARG | trafic | 22% | 19% | 20% |
| COPARLY | trafic | 17% | 14% | 16% |
| ATMO POITOU-CHARENTES | urbain | 25% | 20% | 23% |
| AIRNORMAND (G) | industriel | 15% | | 15% |
| AIRNORMAND (NDG) | industriel | | 15% | 15% |
| AREMA LM (M) | urbain | 18% | 15% | 17% |
| AREMA LM (P) | trafic | 20% | 15% | 18% |
| AIRPARIF (A) | trafic | 17% | 17% | 17% |
| AIRPARIF (G) | urbain, indus | 13% | 16% | 15% |
| AIRPARIF (LH) | urbain | 14% | 15% | 15% |
| AIRPARIF (V) | urbain | 17% | 15% | 16% |

Tableau 8. Moyennes annuelles de la contribution au B(a)P au mélange des HAP proposés par la directive

⁴ Leoz, 2004 : programme pilote national de surveillance des HAP, rapport final, 30 pages.

situation des moyennes annuelles en B(a)P par rapport aux seuils d'évaluation et à la valeur cible

Le tableau suivant récapitule les moyennes annuelles en B(a)P à Nantes et Angers comparées aux seuils d'évaluation minimal (LAT : 0.4 ng/m³), maximal (UAT : 0.6 ng/m³) et la valeur cible annuelle (1 ng/m³).

| | moyenne B(a)P du 13/01/08 au 20/12/08 (ng/m ³) | % du LAT | % du UAT | % de la valeur limite |
|--------|---|----------|----------|--------------------------|
| Nantes | 0.17 | 43 % | 28 % | 17 % |
| Angers | 0.17 | 43 % | 28 % | 17 % |

Les moyennes en B(a)P calculées à partir des mesures enregistrées en 2008 respectivement à Nantes et Angers demeurent inférieures de plus d'un facteur 2 au seuil d'évaluation minimal et à fortiori de l'UAT et de la valeur cible.

Le LAT et par conséquent l'UAT et la valeur cible n'ont donc pas été dépassés en 2008.

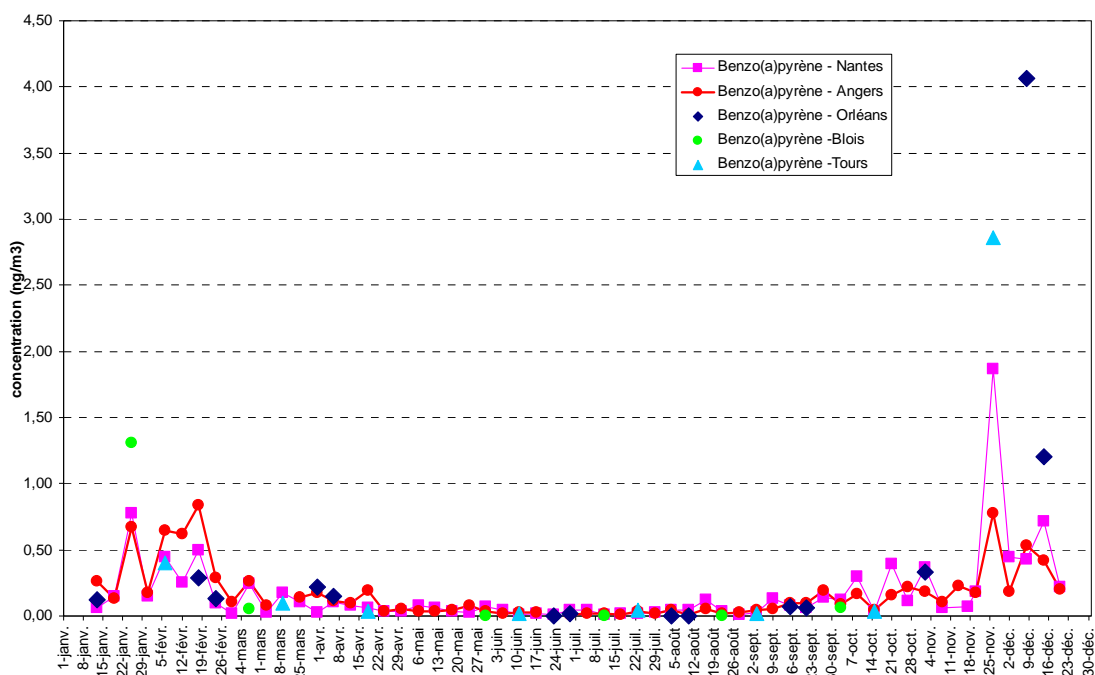
En termes de stratégie de surveillance, ces résultats impliquent en 2009 la poursuite des mesures à Nantes (zone PPA), l'arrêt des mesures à Angers pour un suivi au Mans (zone région) à une fréquence d'échantillonnage d'un jour sur 6.

comparaisons à d'autres villes et d'autres sites

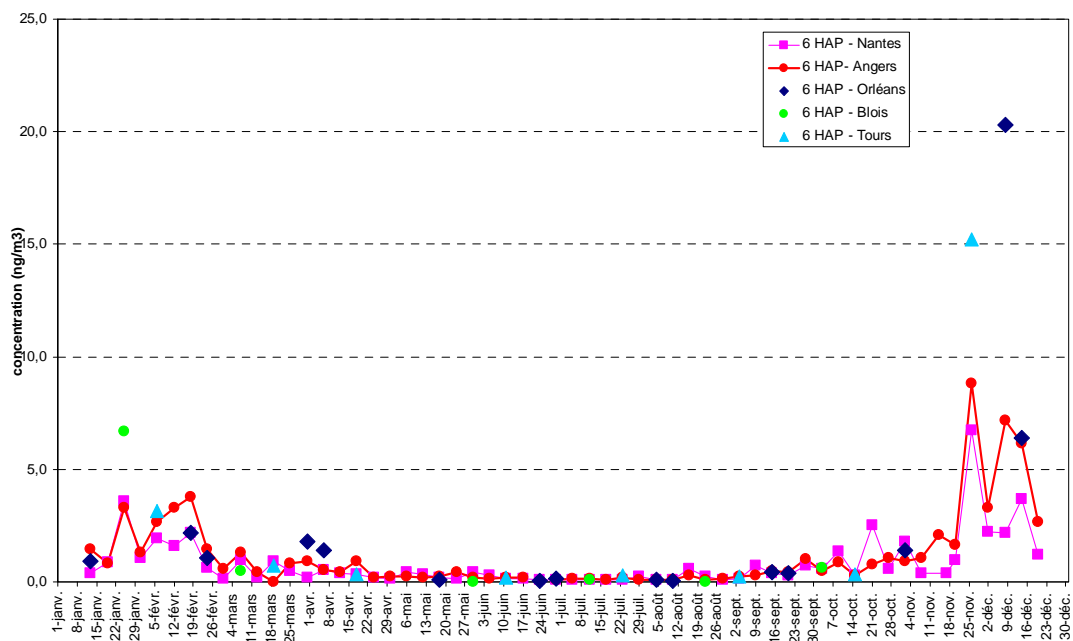
L'association de surveillance de la qualité de l'air en région Centre (Lig'Air) nous a transmis les concentrations en HAP mesurées respectivement à Orléans, Blois et Tours durant l'année 2008. Leur stratégie de surveillance se base sur des prélèvements journaliers groupés par semaine également répartis sur l'année. Les prélèvements coïncidant avec ceux de Nantes et Angers sont reportés dans les deux graphiques ci après.

À titre indicatif, le tableau suivant récapitule la population des différentes agglomérations et communes mentionnées dans les graphiques ; les émissions de HAP à l'échelle de l'agglomération n'étant pas disponibles.

| | Population de l'agglomération (en nombre d'habitants) | Population de la commune (en nombre d'habitants) |
|---------|--|---|
| Nantes | 581 000 | 281 800 |
| Angers | 283 000 | 157 000 |
| Orléans | 266 400 | 113 100 |
| Tours | 265 000 | 133 000 |
| Blois | 109 200 | 49 100 |



Évolution temporelle des concentrations en B(a)P (ng/m³) à Nantes, Angers, Orléans, Tours et Blois



Évolution temporelle des concentrations totales en 6 HAP (Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene) à Nantes, Angers, Orléans, Tours et Blois

Les teneurs journalières en B(a)P et pour les 6 HAP communs mesurés dans les différentes agglomérations se situent dans la même gamme de concentrations hormis pour les prélèvements du 26/11/08 et du 08/12/08 où des niveaux en B(a)P et HAP plus élevés sont enregistrés respectivement à Tours et Orléans. Le cycle saisonnier observé à Nantes et Angers et également visible dans les agglomérations de Tours et Blois.

À titre indicatif, le tableau suivant mentionne les moyennes annuelles en B(a)P mesurées dans le cadre du programme pilote national de surveillance des HAP⁵.

| | Type de site | Moyenne 2002 | Moyenne 2003 | Moyenne totale |
|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| AIRMARAIN | urbain | 0,29 | 0,21 | 0,31 |
| AIRFOBEP | urbain, indus | 0,27 | 0,31 | 0,31 |
| AIRCOM | trafic | 0,51 | 0,25 | 0,43 |
| ASCOPARG | trafic | 0,77 | 1,27 | 1,10 |
| COPARLY | trafic | 0,85 | 1,07 | 0,99 |
| ATMO POITOU-CHARENTES | urbain | 0,60 | 0,51 | 0,55 |
| AIRNORMAND (G) | industriel | 0,14 | | 0,17 |
| AIRNORMAND (NDG) | industriel | | 0,17 | 0,17 |
| AREMA LM (M) | urbain | 1,03 | 0,88 | 0,94 |
| AREMA LM (P) | trafic | 0,63 | 0,62 | 0,63 |
| AIRPARIF (A) | trafic | 0,60 | 0,59 | 0,60 |
| AIRPARIF (G) | urbain, indus | 0,34 | 0,49 | 0,41 |
| AIRPARIF (LH) | urbain | 0,16 | 0,27 | 0,22 |
| AIRPARIF(V) | urbain | 0,16 | 0,27 | 0,26 |

Tableau 5. Moyennes annuelles pour le B(a)P en ng/m³

Avec 0.17 ng/m³ sur l'année 2008, la pollution en B(a)P à Nantes et Angers se situe dans la fourchette basse des niveaux enregistrés sur d'autres sites les années passées.

conclusions

Ce bilan 2008 des concentrations en HAP à Nantes et Angers a permis de mettre en évidence les points suivants :

Les opérations de nettoyage permettent d'éviter les contaminations des substrats de collecte. Aucune contamination parasite survient lors du transport et lors de la pose et dépose des filtres.

Une évolution temporelle très similaire entre Nantes et Angers qui se caractérise par des niveaux hivernaux plus élevés sur les 2 sites en lien avec des émissions plus importantes en période froide, une réactivité chimique moindre et des conditions météorologiques plus propices à l'accumulation des polluants.

Le B(a)P est un bon indicateur de l'évolution temporelle des HAP mentionnés dans la directive compte tenu de l'étroite relation entre son évolution temporelle et celles des autres HAP.

Le B(a)P représente 19 % de la totalité des HAP mentionnés dans la directive. Cette valeur est conforme à celles calculées dans le cadre du programme pilote national.

La pollution moyenne en B(a)P mesurée à Nantes et Angers est restée inférieure au seuil d'évaluation minimal et à fortiori au seuil d'évaluation maximal et à la valeur cible.

Par comparaison à d'autres villes, les teneurs à Nantes et Angers sont globalement comparables et ponctuellement plus faibles que celles enregistrées durant les mêmes journées à Blois, Tours et Orléans.

perspectives

Compte tenu des concentrations enregistrées en 2008 et notamment leur situation par rapport aux seuils d'évaluation, la surveillance des HAP dans les Pays de la Loire se traduit en 2009 par

- la poursuite du suivi à Nantes 1 jour sur 6 comme en 2008 ;
- l'abandon des mesures à Angers au profit d'un suivi 1 jour sur 6 sur un site urbain du Mans.

⁵ Leoz, 2004 : programme pilote national de surveillance des HAP, rapport final, 30 pages.