

Des polluants organiques dans l'air de l'Eurométropole de Strasbourg ? Quelques pistes.

La pollution de l'air en ville

La pollution de l'air est un enjeu qui préoccupe de plus en plus les populations en particulier à cause de ses effets sur la santé et l'environnement. Les polluants que l'on va retrouver dans l'air seront soit sous forme gazeuse soit sous forme particulaire selon leurs propriétés physico-chimiques, leur source et mode d'émissions. La qualité de l'air en France est surveillée par différents organismes comme le laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA) et les Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air au niveau régional (AASQA). Ces organismes se focalisent presque exclusivement sur la surveillance des polluants réglementés comme les oxydes d'azote (NOx), l'ozone, les particules de diamètre aérodynamique inférieurs à 10 ou 2,5 μm (PM10 ; PM2,5) et certains composés organiques volatils (COVs) ou semi-volatils (COSV).

D'autres polluants organiques comme les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs,) ou les polychlorobiphényles (PCBs) ne sont pas réglementés. Il est donc nécessaire de mettre en place des stratégies de prélèvement et d'analyse de ces molécules dans l'air, notamment en milieu urbain. Ces zones sont en effet de fortes émettrices de polluants, en raison du trafic routier ou du chauffage domestique. De plus, les grandes agglomérations étant très

peuplées, l'exposition des habitants peut être importante et varier selon l'activité du quartier où ils vivent."

C'est pourquoi, les stratégies de mesure doivent englober le mieux possible les différents contextes urbains afin de disposer d'informations non seulement sur les niveaux de contamination mais également sur leur variabilité dans l'espace et dans le temps.

Cette étude vise à tester et déployer des techniques d'échantillonnage passif pour mesurer dans l'air la présence de certains polluants organiques. L'accent a été mis sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), qui suscitent des interrogations de la part des associations locales et des habitants vivant près de zones industrielles.

Des capteurs passifs pour collecter les polluants de l'air

La méthode classique utilisée pour collecter des échantillons d'air contenant des polluants organiques semi-volatils à la fois en phase gazeuse et particulaire est le prélèvement actif à l'aide d'une pompe pour faire circuler l'air à travers un filtre (pour capter les formes particulaires) puis un matériau adsorbant (pour capter les formes gazeuses). Cependant, malgré l'efficacité du prélèvement actif, le coût, le besoin

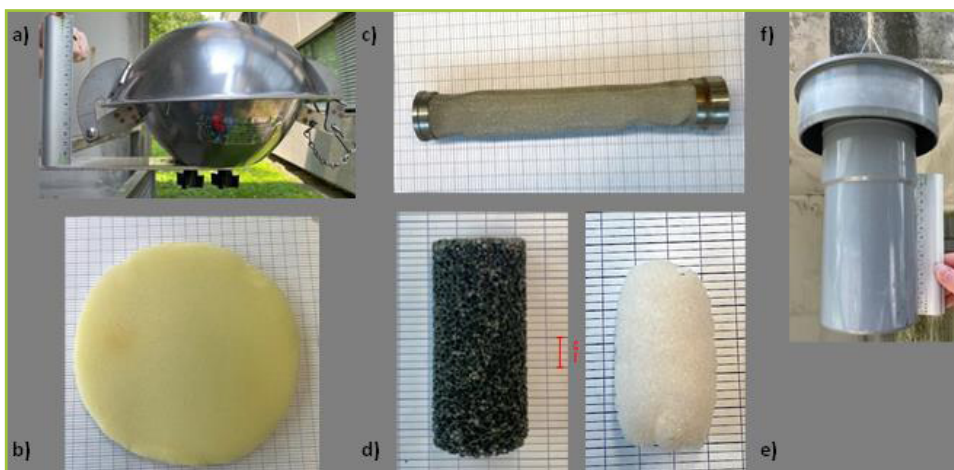


Figure 1 : Capteurs passifs utilisés lors des analyses. a) Abri disque PUF b) Disque PUF c) Résine XAD-2 d) NMC@SiC e) Mini PUF f) Abri PVC

d'une alimentation électrique et les nuisances sonores provenant du système de pompage rendent parfois difficile l'utilisation de ce type de dispositif sur de grandes échelles et à proximité de zones habitées. Une alternative intéressante est d'utiliser des préleveurs passifs car le mode passif est moins coûteux, silencieux et ne nécessite pas d'alimentation électrique. Dans ce cas, les polluants sont collectés sur des périodes plus longues, et les valeurs obtenues sont alors moyennées sur la durée de prélèvement, ce qui permet néanmoins d'étudier des tendances. Cependant, en raison de l'absence de pompe, le volume d'air analysé pendant la durée du prélèvement ne peut pas être déterminé avec certitude et par conséquent le débit d'échantillonnage doit être estimé avant d'entreprendre des campagnes de prélèvement utilisant l'échantillonnage passif.

Dans le but d'étudier la variabilité spatiale et temporelle de la concentration en pesticides, HAPs et PCBs dans l'air au niveau de l'Eurométropole de Strasbourg (EMS) à l'aide de capteurs passifs, quatre sites de prélèvement ont été retenus en concertation avec l'EMS. Ils ont été répartis pour prendre en compte différents secteurs de la ville tels que des zones très urbanisées, des zones industrielles et des espaces ruraux, pour évaluer les variations spatiales et temporelles de concentrations en polluants.

Protocoles expérimentaux

Des échantillonneurs passifs constitués de mousses en carbure de silicium (SiC) greffées au carbone sous azote (figure 1) ont été utilisés pour prélever les polluants. Ils ont été installés au niveau de quatre établissements scolaires de l'EMS (écoles du Stockfeld, Guynemer, Conseil des XV et Rhin). Ils ont été dans la mesure du possible suspendus à 1,50 m du sol en s'assurant que l'air puisse librement circuler tout autour et passer à travers le préleveur sans discrimination de direction. La campagne de mesure a débuté en octobre 2022 pour se terminer en septembre 2023. Les capteurs ont été récupérés

et changés tous les 14 jours.

Le carbure de silicium est un matériau chimiquement inerte qui résiste à des fortes température et contraintes mécaniques (solide). Constituées d'une distribution de taille de pores adaptées (meso- et macropores) et d'un volume poreux total de $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ces capteurs en SiC possèdent une surface spécifique élevée ($35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ce qui lui permet de pouvoir capter des particules et gaz aisément. C'est la présence de meso- et macropores dans cette mousse qui est à l'origine de l'adsorption des molécules organiques. Le greffage de la couche extérieure de ces mousses par du carbone sous azote permet d'obtenir la surface spécifique de $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, par rapport à d'autres dispositifs classiques. Les propriétés d'adsorption et de stabilité dans le temps sont également améliorées.

Lors du prélèvement, les capteurs étaient placés dans des cylindres en PVC (figure 1) afin d'éviter la désorption des composés par les eaux de pluie, minimiser l'impact des rayonnements lumineux et également afin d'obtenir un débit d'air laminaire (circulation d'air constante sans turbulences) autour du capteur. Cet aspect est important afin de garantir une vitesse d'air la plus régulière possible durant toute la période d'exposition du capteur. En effet, le débit d'échantillonnage calculé est fortement dépendant de la vitesse de l'air en contact avec le capteur. Après exposition des mousses pendant 14 jours, elles ont été emballées dans des feuilles d'aluminium puis conservées au réfrigérateur à 4°C jusqu'à la phase d'extraction, pour éviter les contaminations et la dégradation des analytes (molécules dont on souhaite réaliser l'analyse).

Des polluants variés : HAP, pesticides et PCBs

Le protocole de préparation des échantillons consiste en une extraction solide/liquide sous pression avec de l'acétonitrile à l'aide d'un système d'extraction accélérée par solvants (ASE 350). L'extract obtenu est ensuite évaporé lentement afin de concentrer les polluants extraits dans un petit volume de solvant. A l'issue de ce protocole, les molécules présentes dans les capteurs passifs ont pu être séparées par chromatographie en phase gazeuse et quantifiées par spectrométrie de masse en tandem (triple quadripôle). Certains pesticides polaires et peu volatils ont quant à eux été quantifiés à l'aide d'un système de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Les concentrations en ng m^{-3} ont été déterminées à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Concentration}(\text{ng}/\text{m}^3) = \frac{\text{Masse}(\text{ng})}{\text{Débit}(\text{m}^3/\text{jour}) * \text{nombre de jours}}$$

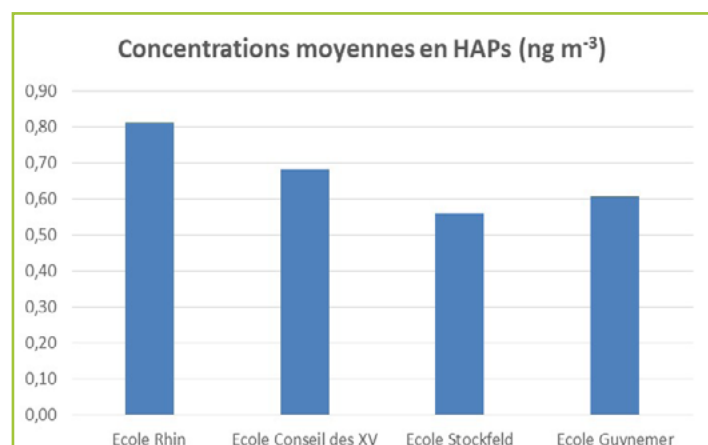


Figure 2 : Concentrations moyennes en HAPs sur les 4 établissements scolaires.

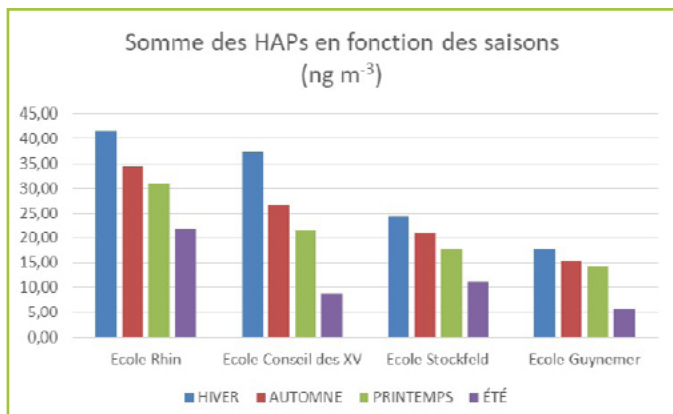


Figure 3 : Concentrations totales en HAPs entre les différentes saisons.

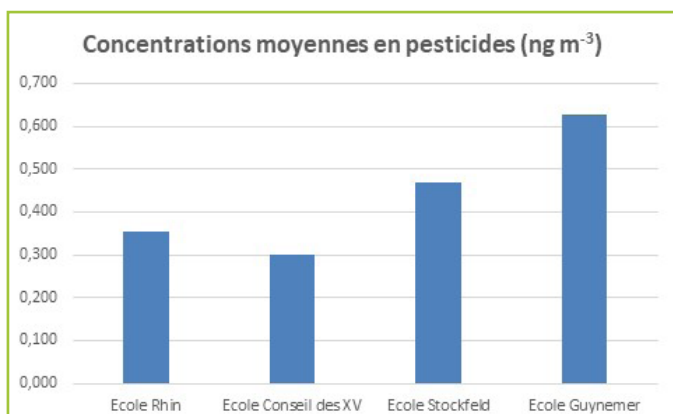


Figure 4 : Concentrations moyenne des pesticides mesurés sur les 4 établissements scolaires.

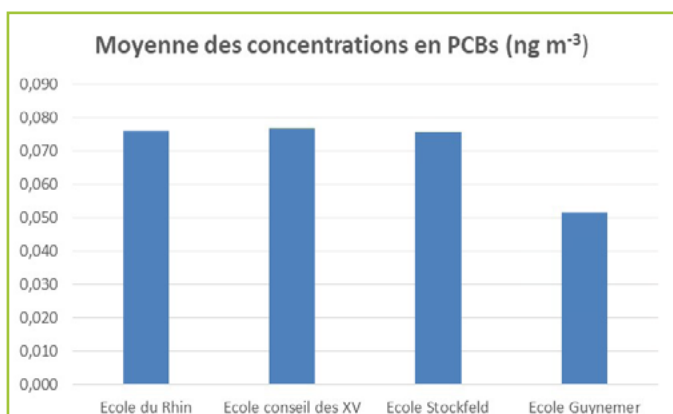


Figure 5 : Concentrations moyennes en PCBs mesurés sur les 4 établissements scolaires.

Le débit d'échantillonnage théorique qui a été utilisé provient d'une précédente étude et a été estimé à $6 \text{ m}^3 \text{ jour}^{-1}$ (Thèse de Supansa Chimjarn).

Les HAPs, ont été les molécules les plus fréquemment détectées dans les échantillons.

La figure 2 regroupe les concentrations moyennes de l'ensemble des HAPs détectés sur les 4 sites. Si les concentrations moyennes sont peu différentes entre les écoles conseil des XV, Guynemer et Stockfeld, les concentrations moyennes de l'école du Rhin sont légèrement plus élevées. Ceci peut être expliqué par la situation du site beaucoup plus proche de sources industrielles.

Concernant le benzo(a)pyrène, seul HAP réglementé, les concentrations moyennes annuelles varient entre $0,06$; $0,025$; $0,046$ et $0,035 \text{ ng m}^{-3}$ pour les écoles du Rhin, du conseil des XV, Stockfeld et Guynemer respectivement. Les valeurs obtenues sont donc très inférieures à la valeur seuil réglementaire qui est 1 ng m^{-3} en valeur annuelle. Si on considère les sites et les périodes de manière individuelle, on observe qu'aucune valeur ne dépasse les $0,1 \text{ ng m}^{-3}$, soit des valeurs 10 fois inférieures aux seuils réglementaires.

Concernant les fréquences de détection, les HAPs, dits « légers » (naphtalène, acenaphthène, fluorène, phenanthrène, anthracène et fluoranthrène), possédant entre 2 et 3 cycles aromatiques, sont les plus fréquemment détectés. Ils sont suivis par le benza(a)anthracène (4 cycles aromatiques). Les HAPs dits lourds sont quant à eux faiblement détectés, à des concentrations inférieures au ng m^{-3} quels que soit les sites et les périodes de prélèvement. Ces résultats sont conformes aux données existantes sur les HAPs, avec une concentration plus forte des HAPs plus légers par rapport aux HAPs lourds.

Les HAPs sont émis principalement par les processus de combustions liés aux activités industrielles, au trafic et au chauffage domestique, que ce soit de combustibles fossiles ou de biomasse (bois par exemple). Ainsi, en hiver quand le chauffage domestique est en fonctionnement, il s'ajoute aux émissions industrielles et du trafic. On observe que les concentrations totales en HAPs augmentent en hiver et diminuent en été (figure 3). Cette observation est donc conforme au comportement des HAPs dans l'atmosphère.

Sur l'ensemble des campagnes de prélèvements, les pesticides ont été très peu détectés. Les concentrations moyennes annuelles sur les 4 sites d'étude sont représentées dans la figure 5. Les concentrations mesurées sont faibles ($< 1 \text{ ng m}^{-3}$) et sont de $0,3 \text{ ng m}^{-3}$; $0,36 \text{ ng m}^{-3}$; $0,47 \text{ ng m}^{-3}$ et $0,63 \text{ ng m}^{-3}$ pour l'école du conseil des XV, l'école du Rhin, l'école du Stockfeld et l'école Guynemer respectivement. Les valeurs plus élevées pour les deux dernières écoles peuvent s'expliquer par leur proximité avec des zones cultivées.

Les PCBs et pesticides organochlorés (OCPs) ont été très faiblement détectés dans les échantillons. Parmi les 22 PCBs recherchés, seuls les PCBs 18, 31, 52, 44, 70, 118, 123, 126 et 189 ont pu être quantifiés. Les concentrations mesurées sont très faibles et on observe des concentrations moyennes similaires entre les différents sites (figure 5). Le PCB 70 est le composé qui a été le plus fréquemment détecté dans les échantillons. Le numéro de chaque PCBs correspond à la nomenclature de ces molécules et il tient compte du nombre d'atomes de chlore sur les deux groupements phényles.

Pour ce qui concerne les pesticides organochlorés, seuls l'hexachlorobenzène, l'o,p'-DDE et le beta-endosulfan ont été quelquefois détectés à de faibles concentrations. Ceci n'est pas surprenant : ces substances sont interdites depuis de nombreuses années en particulier du fait de leur rémanence importante, qui a notamment induit leur classification en « polluant organique persistant ». Notons que l'hexachlorobenzène ($0,159 \text{ ng m}^{-3}$) a été le plus fréquemment détecté dans les échantillons sans qu'aucune hypothèse ne puisse être proposée actuellement.

La campagne de mesure qui a été entreprise au niveau de l'Eurométropole de Strasbourg pour la mesure de polluants organiques tels les HAPs, les PCBs

et les pesticides (incluant les organochlorés) a montré des concentrations généralement faibles de ces polluants avec une prédominance en terme de fréquence de détection des HAPs. Ces molécules sont présentes en plus grande concentrations en hiver et en automne. Ces observations sont conformes à ce qui est couramment observé pour ces composés. Le benzo(a)pyrène, quand il a été détecté, est toujours à une concentration $< 1 \text{ ng m}^{-3}$ donc inférieur à la norme qui est fixée à 1 ng m^{-3} . Ces résultats sont une première cartographie localisée de la pollution de l'air par ces substances grâce à l'utilisation de capteurs passifs.

Même si l'utilisation de capteurs passifs semble être une méthode peu onéreuse et efficace pour étudier la variabilité des niveaux de contamination de l'air par des polluants semi-volatils, il est difficile de conclure à la vue des résultats obtenus et du peu de données collectées sur la période à une influence marquée des émissions industrielles sur les niveaux de pollution.

Une étude sur une période plus longue et à plus grande échelle devrait permettre d'identifier des foyers d'émissions. Il faudrait aussi étendre ces mesures à d'autres polluants émergents s comme les PFAs.



Conception graphique : Zone Atelier
Environnementale Urbaine, ZAEU, Maison
Interuniversitaire des Sciences de l'Homme – Alsace
(MISHA) 5, allée du Général Rouvillois, CS 50008
Céline Merlaud - Oxo Mini Agence

Références

Chimjarn, S. (2021) Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, 210 pp. Pour en savoir plus

Pour en savoir plus :

L. Tuduri, M. Millet, O. Briand, et M. Montury, « Passive air sampling of semi-volatile organic compounds », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 31, p. 38 49, janv. 2012, doi: 10.1016/j.trac.2011.08.007.

M. Lévy, J. Al-Alam, C. Ridacker, S. Massemmin, et M. Millet, « Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France) », *Atmos. Environ.*, vol. 195, p. 12 23, déc. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.09.052.

Auteurs et contacts

Maurice Millet, Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie l'Environnement et la Santé ICPEES, UMR 7515 CNRS / Université de Strasbourg (mmillet@unistra.fr)

Maylis Dijoux, Master 2 Sciences analytiques Université de Strasbourg (mdijoux@unistra.fr)