



Concentrations atmosphériques urbaines en hydrocarbures monoaromatiques

Monoaromatic hydrocarbons concentrations in urban air

Eric DAVY, Annie CAILLEUX et Pierre ALLAIN (*)

Résumé

Les concentrations atmosphériques urbaines en hydrocarbures monoaromatiques risquent d'augmenter dans les prochaines années en raison de l'utilisation croissante de carburants sans plomb par des véhicules non munis de pots catalytiques.

Les concentrations de pollution maximale et de pollution de fond en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes ont été mesurées dans l'air d'Angers au mois de juin 1994. Les prélèvements d'air ont eu lieu à un carrefour lors des pointes de circulation automobile (matin et soir) dans des zones éloignées des axes de circulation (jardin et rue piétonne).

Les concentrations mesurées matin et soir sur chacun des sites sont similaires, montrant qu'il n'y a pas augmentation des polluants. Les concentrations atmosphériques de pollution maximale sont de $34 \pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène, de $106 \pm 41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène, de $22 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'éthylbenzène, de $72 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le p+m xylène et de $31 \pm 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'o-xylène. Les concentrations de pollution de fond sont pour les mêmes composés de $5 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $18 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5 \pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $13 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $6 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le benzène étant un composé particulièrement toxique, il semble nécessaire de connaître l'évolution de sa concentration atmosphérique dans les zones urbaines.

Résumé

Air pollution by volatile hydrocarbons is mainly due to traffic. The urban atmospheric concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes will probably increase in the future, owing to an increased use of unleaded gasoline by cars without three way catalyst systems.

In order to evaluate atmospheric concentrations of these compounds in the urban air of Angers (150 000 inhabitants) we have collected air samples on absorption traps packed with tenax. The traps were thermally desorbed and analysed by gas chromatography mass spectrometry.

The measurements were carried out in June 1994 at a crossroad during peak hours of traffic (8-9 h am and 5-6 h pm) for the maximal atmospheric concentrations. The background levels were measured in sites about 100 meters from the traffic (a garden and a pedestrian precinct). The maximal pollution levels were $34 \pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for benzene, $106 \pm 41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for toluene, $22 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for ethylbenzene, $72 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for p+m xylene and $31 \pm 11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for o-xylene. The background levels for the same compounds were respectively $5 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $18 \pm 9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $5 \pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $13 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and $6 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

The atmospheric concentrations of pollutants in each site did not fluctuate during the sampling period probably due to the stability of the meteorological conditions.

The toxicity of benzene is wellknown and it seems important to follow its concentration in urban atmospheric air.

1. Introduction

De nouvelles directives françaises demandent, aux villes de plus de 100 000 habitants, de surveiller la qualité de leur atmosphère.

Compte tenu de la toxicité potentielle de certains polluants, des directives européennes ont

déjà fixé des valeurs guides ou des valeurs limites : pour les fumées noires (n° 80/779 du 30/08/80), le dioxyde de soufre (n° 80/779 du 30/08/80), le dioxyde d'azote (n° 85/203 du 07/03/85), le plomb (n° 82/884 du 03/12/82), et l'ozone (n° 92/72 du 21/09/92).

Il n'y a pas encore de directives concernant les composés organiques volatils, bien que leurs concentrations dans l'atmosphère augmentent du fait de leur introduction dans les carburants, en remplacement des additifs au plomb.

(*) Laboratoire de Pharmacologie et Toxicologie, Centre Hospitalier Universitaire, 4, rue Larrey, 49033 Angers cedex 01, France.

Ce constat nous a conduit à effectuer en juin 1994, une unité de mesures des concentrations de benzène, toluène, éthylbenzène, et xylènes (BTEX), dans trois sites du centre ville d'Angers.

2. Méthode de prélèvements et d'analyses

Afin d'évaluer les concentrations maximales, les prélèvements sont effectués aux heures de pointes de la circulation automobile (8-9 h le matin ; 17-18 h le soir), du lundi au jeudi de chaque semaine du mois de juin.

Ces prélèvements d'air sont effectués sur des cartouches contenant du Tenax^{TA} (180 mg), à l'aide d'une pompe Dupont Alpha 1 à un débit constant de 350 ml/mn, durant 15 mn.

Les cartouches sont ensuite désorbées en laboratoire, sur une unité de désorption thermique (TDU Supelco) couplée à un chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un spectromètre de masse (ITD 800 Finnigan). Les séparations sont faites sur une colonne capillaire quartz SE 30 de 30 m de longueur, de diamètre inférieur 0,32 mm, d'épaisseur de phase 1 μ m ; avec programmation de température de 40 °C à 200 °C.

Les analyses ont été effectuées le jour même ou le lendemain du prélèvement, bien que des essais sur le temps de conservation des cartouches aient montré que celles-ci étaient stables au minimum 72 h, à condition de les conserver au frais (+ 4 °C) à l'abri de la lumière.

Les prélèvements ont été effectués simultanément sur 2 cartouches identiques. L'écart maximal des concentrations mesurées sur ces 2 échantillons a été inférieur à 5 %.

Il a été vérifié que le débit, utilisé lors des prélèvements, n'entraînait pas le perçage du piège, c'est-à-dire le passage des composés à piéger à travers l'adsorbant.

Enfin, le rendement adsorption/désorption des cartouches, mesuré par comparaison entre des injections effectuées directement sur le TDU, et des injections effectuées préalablement sur une cartouche, est voisin de 100 % aux concentrations rencontrées.

3. Choix des sites

Trois sites de prélèvements ont été retenus en centre ville d'Angers : l'un, situé à la jonction de 3 artères (4 voies de circulation plus 2 voies de bus), et par lequel transitent plus de 40 000 véhicules/jour (carrefour Mendès-France). Les deux autres sites sont éloignés d'une centaine de mètres d'axes de circulation. Ce sont des zones de loisirs : un jardin (le jardin du Mail), et une rue piétonne (la place du Pilon). On obtient ainsi les maxima de

pollution sur le premier site et la pollution urbaine de fond sur les deux autres sites.

Pour déterminer un point de prélèvement qui soit représentatif du site étudié, nous avons tenu compte de l'influence de la topographie sur la circulation des masses d'air [1, 2]. Ainsi, la pompe est placée au centre des voies pour le carrefour, au centre de la rue piétonne, et en zone dégagée de l'influence de la végétation pour le jardin. Tous les prélèvements ont été effectués à une hauteur de 1,1 m [3].

4. Résultats et discussion

La figure 1 présente un chromatogramme d'un prélèvement d'air effectué au jardin du Mail (site 2). Les profils chromatographiques des prélèvements faits sur les autres lieux sont semblables, mais les concentrations peuvent être différentes.

De nombreux composés sont présents et ont pu être identifiés par spectrométrie de masse. Il s'agit en majorité d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques. Dans cette étude, seules les concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène, et xylène ont été mesurées.

Le tableau I résume les concentrations atmosphériques trouvées, matin et soir, au niveau des trois sites. Il n'y a pas eu accumulation des polluants au cours de la journée car les concentrations relevées, matin et soir, sont quasi-similaires (tableau I). Les concentrations en hydrocarbures monoaromatiques des deux sites représentatifs de la pollution de fond sont voisines.

Les concentrations des polluants au carrefour sont de 4 à 8 fois supérieures à celles rencontrées dans les zones de loisirs. Les rapports des concentrations de pollution de proximité et de fond sont différents selon les constituants : benzène 7,7 ; contre 6,7 pour le toluène ; 4,4 pour l'éthylbenzène ; 5,5 pour les xylènes. La proportion de benzène, composé le plus volatil et le plus toxique, est proportionnellement la plus faible dans les zones de loisirs.

Il est à noter que durant cette période de prélèvements nous n'avons pas rencontré de facteurs météorologiques favorisant la dispersion des polluants : la pression atmosphérique était haute (jusqu'à 1 028 mb), le vent modéré (maximum 5 m/s), mais il existait des facteurs favorisant leur dégradation (fort ensoleillement). En effet, la transformation photochimique du benzène est due à l'action combinée de la lumière et à la présence d'autres composés chimiques. En condition ambiante le benzène aurait une demi-vie de 5 à 6 heures [4].

L'étude de la variation des concentrations de chaque polluant montre que ceux-ci fluctuent parallèlement. Les coefficients de corrélation varient de $r = 0,95$ pour benzène/éthylbenzène, à $r = 0,99$ pour benzène/p-xylène. Ceci montre que les polluants que nous avons analysés à Angers, à cette

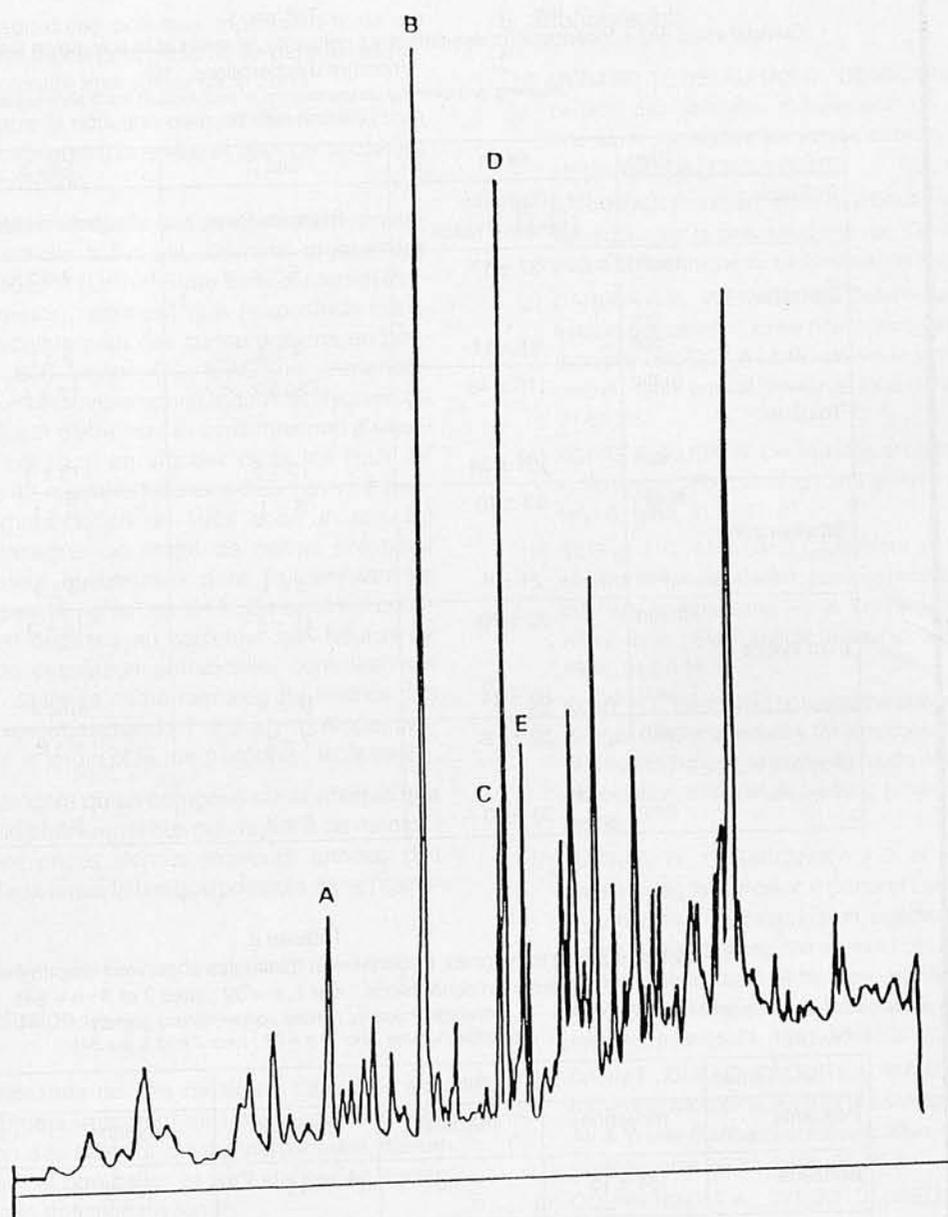


Figure 1.
 Chromatogramme d'un prélèvement effectué sur le site 3 (jardin du Mail) à 8 h 30 le 23.06.94
 (A : benzène ; B : toluène ; C : éthylbenzène ; D : p+m xylène ; E : o-xylène).
Chromatogram of air sample collected on site 3, at 8 h 30 a.m. the 23.06.94
(A : benzene ; B : toluene ; C : ethylbenzene ; D : p+m xylene ; E : o-xylene).

époque de l'année, provenaient d'une unique source responsable des immissions de BTEX.

Les valeurs moyennes (matin + soir) des concentrations des polluants, pour le site 1 (carrefour) et pour les sites 2 et 3, ont été reportées sur le tableau II. Dans l'ensemble, les variations de concentrations atmosphériques au niveau de chacun des 3 sites sont faibles, de l'ordre de 40 %. Cependant au niveau du carrefour des concentrations 2,5 fois supérieures à la moyenne ($84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène), ont été observées, alors que durant la même période, la pollution de fond restait stable. Cette stabilité des concentrations n'est pas surpre-

nante dans la mesure où les conditions météorologiques sont restées constantes pendant toute la durée des prélèvements (très hautes pressions, températures élevées, l'absence de précipitations, vents faibles).

Des études de concentrations en BTEX dans des villes américaines et canadiennes ont été décrites dans la littérature [3, 5, 6, 7, 8]. Les concentrations sont de l'ordre de 4 à $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène, et de 10 à $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène. Cependant il est impossible de comparer ces valeurs aux nôtres car les conditions et les lieux de prélèvements n'ont pas été mentionnés.

Tableau I.
 Comparaison des concentrations des différents polluants, le matin et le soir, selon les sites (exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 (nombre d'échantillons : 16).

*Morning and evening concentrations of pollutants in the 3 sites ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 (sample number : 16).*

Sites	Site 1	Site 2	Site 3	Rapport
Polluants	Carrefour Mendès-France	Place du Pilori	Jardin du Mail	Site 1/sites 2, 3
Benzène	matin	5 ± 2	4 ± 1	7,7
	soir	4 ± 1	3 ± 1	
Toluène	matin	20 ± 7	17 ± 4	6,7
	soir	15 ± 5	13 ± 3	
Éthylbenzène	matin	5 ± 1	5 ± 1	4,4
	soir	5 ± 1	4 ± 1	
p+m xylène	matin	15 ± 5	12 ± 2	6
	soir	12 ± 4	10 ± 2	
O-xylène	matin	7 ± 2	6 ± 2	5,2
	soir	6 ± 2	5 ± 1	

Tableau II.
 Concentrations moyennes, maximales et minimales observées (exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 (nombre d'échantillons : site 1, n = 32 ; sites 2 et 3 : n = 64).

*Average, maxima, minima concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 (sample number : site 1, n = 32 ; sites 2 and 3, n = 64).*

Sites	Site 1			Sites 2 et 3		
	moyenne	maxima	minima	moyenne	maxima	minima
Benzène	34 ± 15	84	15	5 ± 3	8	1
Toluène	106 ± 41	224	62	18 ± 9	35	6
Éthylbenzène	22 ± 9	39	9	5 ± 2	9	3
p+m xylène	72 ± 27	1 488	40	13 ± 5	26	6
O xylène	31 ± 11	53	17	6 ± 3	11	3

Par contre, notre étude peut être comparée à celle qui a été effectuée par le Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris, de septembre à décembre 1993 [9, 10]. Les valeurs sont similaires aux nôtres : les concentrations moyennes de benzène et toluène d'un jardin sont respectivement de 4 à 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et ceux d'un carrefour de 32,5 et 104 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il faut toutefois noter que les conditions de prélèvements employées sont différentes : leurs résultats mesurent des moyennes journalières

alors que les nôtres correspondent à des concentrations maximales lors des pointes de circulation automobile.

Les concentrations des polluants dans les zones de forte circulation automobile sont, dans des conditions météorologiques et topographiques semblables, directement proportionnelles au nombre de véhicules produisant ces polluants. Il est normal que les concentrations trouvées, ponctuellement, soient assez semblables dans toutes les

villes. Il s'agit d'une pollution importante mais qui ne concerne qu'un petit nombre de personnes habitant à proximité immédiate de la zone.

Par contre la pollution de fond concerne la majorité des habitants d'une ville et peut constituer un indice de pollution.

La toxicité éventuelle des concentrations mesurées, est difficile à évaluer. Certains organismes comme l'USEPA (United State Environmental Protection Agency), estiment que l'exposition maximale est atteinte pour des concentrations en benzène de $650 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [7]. L'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) a pour objectif d'abaisser le seuil maximal d'exposition au benzène en vigueur dans les lieux de travail, de $32 \text{ mg}/\text{m}^3/8$ heures à $320 \mu\text{g}/\text{m}^3/8$ heures (recommandation de 1994 pour un an). En Grande-Bretagne un projet de norme prévoirait que la teneur en benzène dans l'air ambiant ne dépasse pas $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 24 h. Ce seuil est continuellement dépassé au carrefour aux heures de pointes de circulation automobile, contrairement aux sites éloignés d'une centaine de mètres des grands axes (maxima de 7 à $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement pour le jardin et la rue piétonne ; tableau II).

Il est évident qu'un composé aussi toxique que le benzène pour lequel des précautions de manipulation sont prises depuis plusieurs années doit avoir un taux aussi faible que possible dans l'atmosphère.

5. Conclusion

Les résultats de ces mesures, dans l'air ambiant d'Angers, montrent qu'il n'y a pas eu d'augmentation des teneurs environnementales durant la journée, et que celles-ci sont stables en ce qui concerne la pollution de fond.

Les rapports entre pollution de fond et de proximité révèlent que les concentrations en benzène diminuent, de manière notable, avec l'éloignement à la source pour la période d'observation.

Selon les connaissances scientifiques actuelles, il n'a pas été démontré que des concentrations en hydrocarbures monoaromatiques, telles que celles observées dans les villes aient été à l'origine de manifestations toxiques. Il faut toutefois noter que les concentrations maximales mesurées au carrefour sont importantes ($84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène et $224 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène) et qu'il est a priori souhaitable de réduire ces concentrations autant que possible.

Le benzène étant un composé très toxique, il est important d'en connaître la teneur dans l'air, car on peut s'attendre à une augmentation de sa concentration dans les années à venir.

6. Bibliographie

- [1] MENARD T., DELAUNAY D., DENNOUNA K. Dispersion des polluants, présentation de modèles, une étude expérimentale en rue canyon. Pollution atmosphérique, 1988, 179-197.
- [2] BARANGER P. Influence des conditions micro-climatologiques sur la pollution d'une rue. Centre Scientifique et Technique du bâtiment à Nantes, 1986.
- [3] CANELA A.M., WEAVER T.R. Determination of alkylated benzenes in air by headspace gas chromatography (HS-GC). Air & Waste Management Association, 84th annual meeting, june 16-21, 1991, 91-80.23.
- [4] KORTE F., KLEIN W. Degradation of benzene in the environment. Ecotoxicology and environmental safety, 6, 1982, 311-327.
- [5] SERNE J.-C., MAUCH S.C. Ambient air toxics monitoring for greater detroit resource recovery facility : Inter-site comparisons. Air & Waste Management Association, 84th annual meeting, june, 16-21, 1991, 91-80.16.
- [6] KUMP R.L. Partnering between the public, regulatory agencies, and industry for a successful ambient air monitoring program. Air & Waste Management Association, 84th annual meeting, june 16-21, 1991, 91-80.2.
- [7] HARKOV R., OLSAKOVSKY A.C. et FILLO J.-P. Determining the ambient impacts of coke and coke by-products manufacturing on selected pollutants levels in neighbouring communities : I - results from a six-month ambient air benzene monitoring study. Air & Waste Management Association, 84th annual meeting, june 16-21, 1991, 91-80.3.
- [8] DANN T., CHIU C., DLOUHY J., WANG D. Measurement of toxic air pollutants in canadian urban air. Air & Waste Management Association, 84th annual meeting, june 16-21, 1991, 91-76.3.
- [9] COURSIMAULT A., DONATI J., VIELLARD H. La pollution automobile due aux hydrocarbures aromatiques monocycliques à Paris. Colloque INERIS, Avignon, le 6 juin 1994.
- [10] ALARY R., ADONATI J., VIELLARD H. La pollution automobile à Paris : Influence du trafic et des conditions météorologiques. Pollution atmosphérique, janv./mars 1994, 55-65.

Mots clés

Pollution atmosphérique ; ville ; hydrocarbures monoaromatiques.

Key words

Atmospheric conditions ; city ; monoaromatic hydrocarbons.