



Teneurs en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant à Paris

Ambiant air monoaromatic hydrocarbon levels in Paris

(Exposé présenté à Athènes le 27 mai 1994
lors du séminaire sur la Qualité de l'Air Urbain
organisé par la Chambre de Commerce Britannico-Hellène)

Jacques DONATI (*)

RÉSUMÉ

La consommation croissante de carburants sans plomb, riches en hydrocarbures aromatiques monocycliques, n'est pas sans poser de problème pour les émissions de véhicules qui ne sont pas équipés de pots catalytiques.

Il est apparu nécessaire de suivre l'évolution des teneurs en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'atmosphère de Paris.

Après une période de validation de la technique de mesure sur plusieurs sites, elle a été appliquée à trois sites particuliers :

- en bordure d'une rue étroite à trafic moyen,
- au centre d'un carrefour très fréquenté,
- à l'intérieur d'un parc de stationnement souterrain.

Les mesures sont réalisées par échantillonnage d'air à un débit de 0,7 l/min durant 24 heures, et fixation des composés sur charbon actif (100 mg). L'analyse en laboratoire est réalisée par chromatographie en phase gazeuse après désorption par le sulfure de carbone.

Les résultats obtenus sur les sites choisis montrent une évolution comparable des sept hydrocarbures mesurés, dans l'air ambiant extérieur le toluène étant le composé le plus abondant (une teneur maximale de $202 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été relevée) et le benzène le composé le plus toxique (valeur maximale de $64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Dans l'atmosphère du parc de stationnement, les teneurs sont beaucoup plus élevées : jusqu'à $238 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de benzène et $1\ 285 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de toluène.

L'évolution de la teneur en benzène semble particulièrement intéressante à suivre, compte tenu de la formation de ce composé dans le cycle de combustion du carburant, qui entraîne un enrichissement de l'air en ce composé.

ABSTRACT

The increased consumption of « green » fuels, which are rich in monocyclic aromatic hydrocarbons (MAH), in particular due to vehicles which are not equipped with a catalyst, is likely to lead to an increase of these compounds in the urban atmosphere.

It seemed thus necessary to follow up the MAH content changes in a number of Paris areas and to compare this evolution to that of usual pollution indicators for motor vehicles and to that of various fuel consumption.

The measurement of seven hydrocarbons (benzene, toluene, ethyl-benzene, meta and para xylenes, ortho xylene, 1, 2, 4 trimethylbenzene) was carried out after a 24-hours sampling of air on activated charcoal with a 700 ml/min. flowrate.

The gas chromatographic analysis with an internal standard is used to measure minimum contents of the order of $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for each hydrocarbon.

This technique was validated by a first set of measurements.

Three measurements sites were selected in Paris :

- narrow street with medium traffic,
- intersection with dense traffic,
- underground car park.

For each outside site, daily samplings are performed for the whole duration of the study. For the underground car park, six sets of measurements of one week each are considered.

The first results obtained show a comparable evolution of the seven hydrocarbons measured.

Toluene concentrations are the highest (maximum daily content of $202 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ were obtained in the ambient outside air) and benzene levels are also important (maximum daily content of $64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

In the underground car park, higher contents were recorded (maximum of $1\ 285 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for toluene, and $238 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for benzene and for three hours sampling).

The ratios MAH/benzene in the air are lower than the corresponding ratio in fuel content, that means that benzene is produced by engine in the combustion process and that the benzene relative content in urban air is higher than these of the other aromatics hydrocarbons.

These results show the necessity of a quasi permanent control of these MAH pollutants contained in the ambient air and mainly of benzene due to its toxicity and of toluene due to its great amount.

Keywords : monocyclic aromatic hydrocarbons, ambient air, motor vehicle pollution, activated charcoal sampling.

(*) Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris.

Introduction

Le réseau de surveillance de la pollution de l'air à Paris est sous la responsabilité d'AirParif et il est exploité par trois organismes : AirParif, le Laboratoire d'Hygiène de la ville de Paris (LHVP) et le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP).

Dans ce réseau, le LCPP est en charge des stations fixes de suivi de la pollution d'origine automobile (CO, NO, NO₂, Pb), les mesures permanentes étant réalisées sur 11 sites (8 à Paris et 3 en banlieue).

Mais la contribution des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) à la pollution automobile est apparue évidente depuis l'augmentation des teneurs de ces composés dans les nouveaux carburants, sans additifs au plomb tétraéthyle ou tétraméthyle et leur utilisation par les véhicules anciens démunis de pot catalytique. Le tableau I montre l'augmentation de ces teneurs pour les carburants sans plomb par rapport aux carburants plombés, selon une étude effectuée sur 14 carburants distribués en France [1].

Dans certains pays les carburants ont une teneur en benzène pouvant aller jusqu'à 5 %, et dans ces conditions la consommation de carburants à forte teneur en aromatiques risque de provoquer une augmentation de ces composés dans l'air.

Il a donc paru nécessaire de procéder à un suivi de l'évolution de ces composés dans l'atmosphère de Paris en plusieurs sites et de comparer leur évolution à celle des autres indicateurs de la pollution automobile.

Sept hydrocarbures ont été choisis : benzène, toluène, éthylbenzène, m + p xylènes, o-xylène et 1,2,4 triméthylbenzène (TMB).

Méthode de prélèvement et d'analyse

Les prélèvements d'air sont effectués sur des tubes de charbon actif « Coconut Base » (100 mg) à un débit constant de 700 ml/min pendant des périodes séquentielles de 24 heures (0 h - 24 h).

Ce débit a été choisi en fonction de la durée d'échantillonnage pour éviter le perçage des tubes.

Après récupération des tubes sur le site de mesure, les hydrocarbures fixés sur le charbon actif sont désorbés en laboratoire par 2 ml de sulfure de carbone (CS₂) avec ajout de cyclooctane comme étalon interne. Les coefficients de désorption des hydrocarbures fixés sur le charbon actif sont toujours supérieurs à 0,96.

L'analyse de cette solution est réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire DB624 de 30 m avec programmation de température de 30 °C à 240 °C.

Pour valider cette méthode, des essais de diffusion ont été réalisés en disposant des pièges ouverts sur le dispositif de prélèvement sans pompage durant une semaine. Leurs analyses ont mis en évidence qu'il n'existait aucune contamination du charbon actif, et donc que la diffusion était négligeable.

Cette méthode a été appliquée pour une première série de mesures de HAM en plusieurs sites de Paris pendant des périodes d'une à deux semaines.

Sur chaque site étudié, les teneurs observées pour les sept HAM mesurés présentent le même profil de variation durant la période de mesure. La figure 2 montre un exemple des résultats obtenus sur l'un des sites. La teneur en toluène est la plus importante : valeur journalière maximale de 127 µg.m⁻³.

Mesures journalières systématiques sur deux sites

Deux stations du réseau de surveillance AirParif ont été choisies à Paris :

- station implantée dans une rue étroite à trafic moyen,
- station implantée sur un carrefour très fréquenté.

Sur chaque site, des prélèvements journaliers sont réalisés en permanence depuis avril 1993 (site de la rue), et depuis septembre 1993 (site du carrefour).

Tableau I
Composition des carburants en HAM.
MAH content of fuels.

	Moyenne		Minimum		Maximum		Rapport aromatiques/benzène
	Benzène	Aromatiques	Benzène	Aromatiques	Benzène	Aromatiques	
Carburant avec plomb	1,5 %	32,3 %	0,4 %	25,8 %	2,7 %	38,3 %	25,5
Carburant sans plomb	2,3 %	43,2 %	0,4 %	29,9 %	5 %	56,6 %	18,8

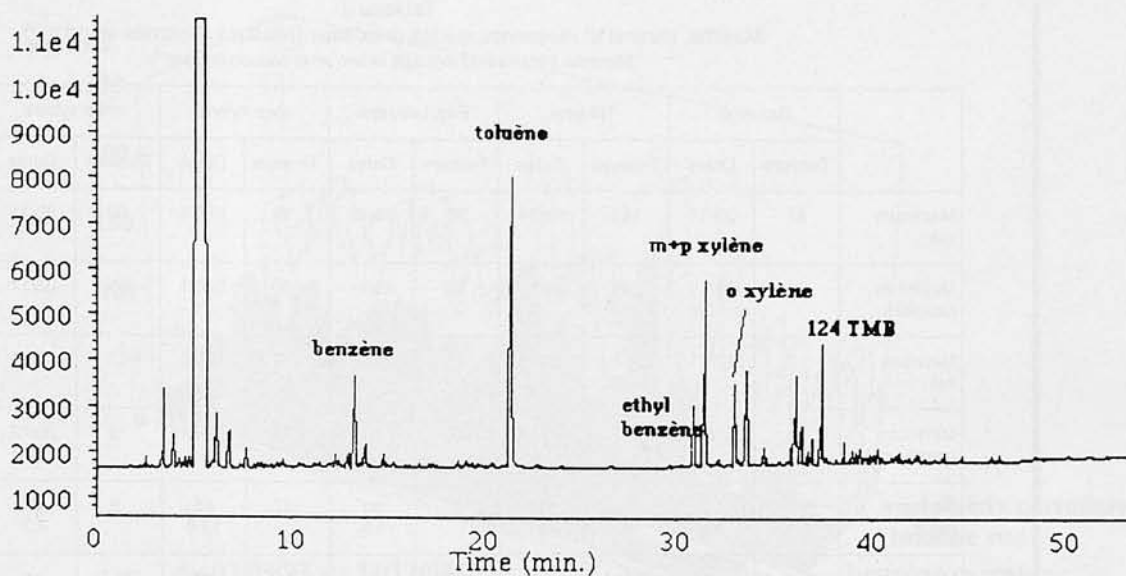


Figure 1.
Chromatogramme d'un échantillon d'air.
Chromatogram of air sampling.

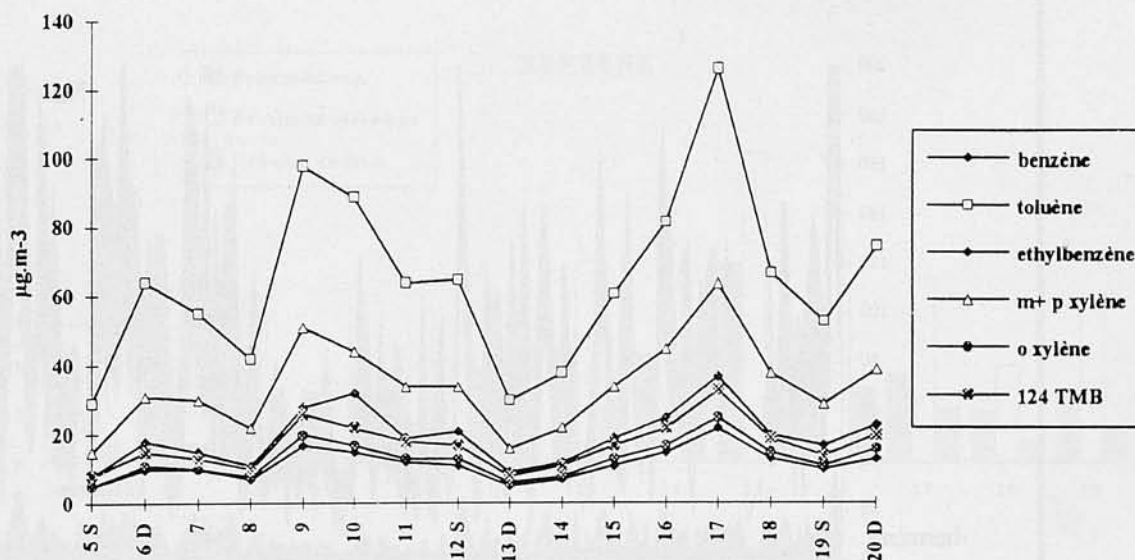


Figure 2.

Le tableau II présente les résultats globaux pour tous les hydrocarbures durant la période de septembre à décembre 1993. Les niveaux les plus élevés ont été atteints le 25 novembre (jour de forte pollution) : 64 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de benzène et 202 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de toluène. Le profil des teneurs en HAM durant cette période est le même que celui des polluants primaires mesurés en continu tel que NO (voir figure 3).

Les niveaux les plus élevés sont obtenus sur le site du carrefour, où le trafic est important et où le dispositif d'échantillonnage est situé à proximité des véhicules. Une similitude des profils des teneurs est observée entre les deux sites : la pollution du site « rue » semble directement proportionnelle à

celle du site « carrefour », mais avec des amplitudes moins grandes. Ceci est illustré par la figure 4 pour le cas des teneurs de benzène et de toluène.

L'influence directe de l'emplacement du dispositif de mesure sur les teneurs obtenues est indiquée par les figures 5a, 5b, 5c pour le benzène, le toluène, et le monoxyde d'azote NO. Le site « atmosphère urbaine » est représentatif de la pollution de fond, le dispositif d'échantillonnage étant implanté dans un jardin au centre de Paris. Ces figures montrent l'évolution des teneurs journalières en novembre 1993, les valeurs les plus élevées étant obtenues le 25 novembre pour le benzène, le toluène, et NO. Ce jour-là, les variations observées en monoxyde

Tableau II
 Maxima, minima et moyennes sur les deux sites (résultats exprimés en $\mu\text{g.m}^{-3}$).
 Maxima, minima and average in two sites (values in $\mu\text{g.m}^{-3}$).

	Benzène		Toluène		Éthylbenzène		m+p xylène		ortho xylène		124 TMB	
	Teneurs	Dates	Teneurs	Dates	Teneurs	Dates	Teneurs	Dates	Teneurs	Dates	Teneurs	Dates
Maximum rue	41	25/11	163	25/11	30	25/11	85	25/11	30	25/11	39	25/11
Maximum carrefour	64	25/11	202	25/11	33	25/11	100	03/11	35	03/11	44	24/11
Minimum rue	2	14/11	7	14/11	< 1	14/11	3	14/11	< 1	14/11	1	14/11
Minimum carrefour	15	20/12	47	20/12	9	20/12	28	20/12	9	20/12	11	20/12
Moyenne rue	14	sd 6,5	50	sd 25,7	9	sd 4,5	27	sd 13,8	9	sd 4,7	12	sd 5,9
Moyenne carrefour	32,5	sd 8,4	103,9	sd 27,6	18,5	sd 4,6	57,6	sd 14,1	20,7	sd 5,1	25,1	sd 7

Remarque : sd correspond à la déviation standard ou écart-type empirique.

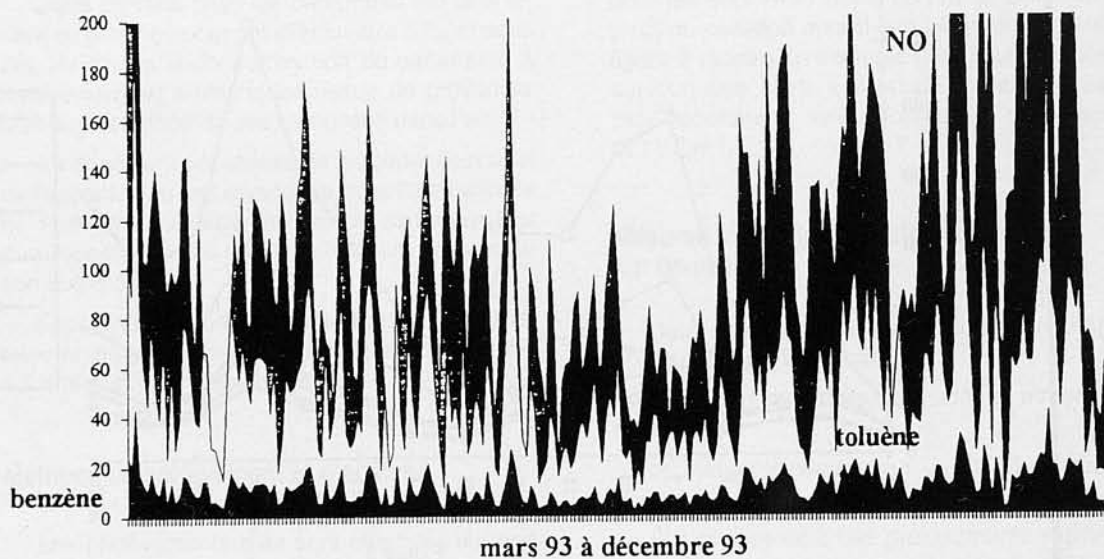


Figure 3.
 Teneurs moyennes journalières en benzène, toluène et NO (mars-décembre 1993).
 Benzene, toluene and nitrogen monoxide daily concentrations (march-décember 93).

d'azote NO par rapport aux jours précédents sont plus grandes que pour le benzène et le toluène.

Pour la période de septembre à décembre 1993, nous avons calculé les rapports toluène/benzène et HAM totaux/benzène pour les deux sites de mesure. Les valeurs montrent un accroissement des rapports correspondants avec la distance par rapport au trafic (voir tableau III).

Dans les carburants, les mêmes rapports sont plus élevés, ce qui indique que le benzène est

produit également par le procédé de combustion dans le moteur.

Sur les figures 6 sont représentées les teneurs moyennes mensuelles de benzène et de toluène sur les deux sites de mesure (« rue » et « carrefour ») durant la période d'avril 1993 à mars 1994. Les valeurs maximales sont obtenues en hiver, notamment pour le site « rue », où la moyenne mensuelle atteint $18 \mu\text{g.m}^{-3}$ en novembre. En juillet et août les teneurs sont minimales, par suite de la diminution du trafic.

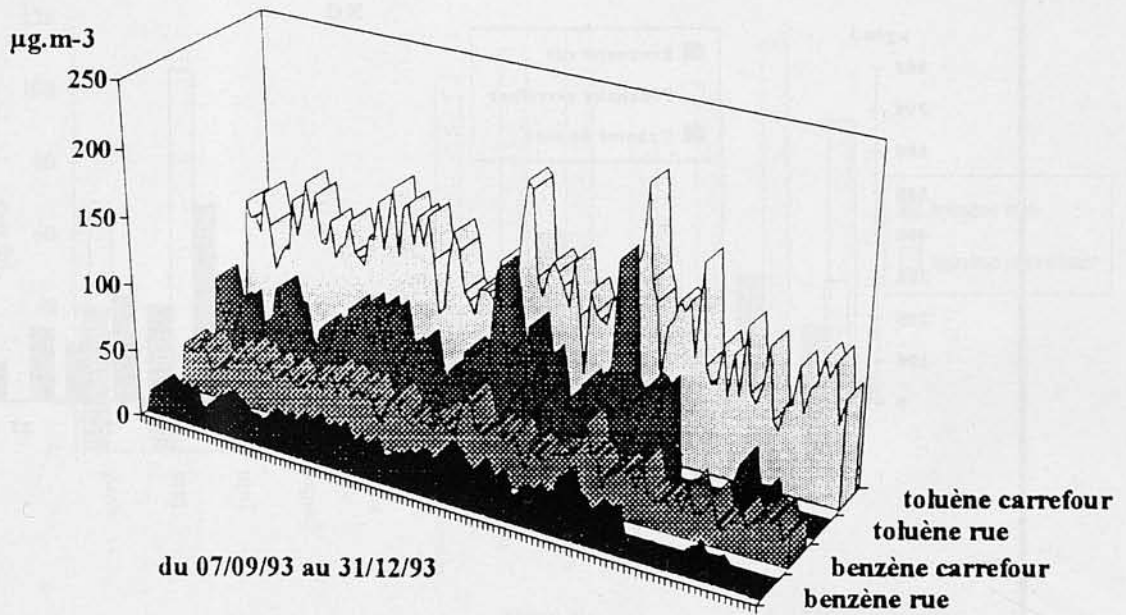


Figure 4.
Teneurs moyennes journalières en benzène et toluène (septembre-décembre 93).
Benzene and toluene daily concentrations in two sites (september-décembre 93).

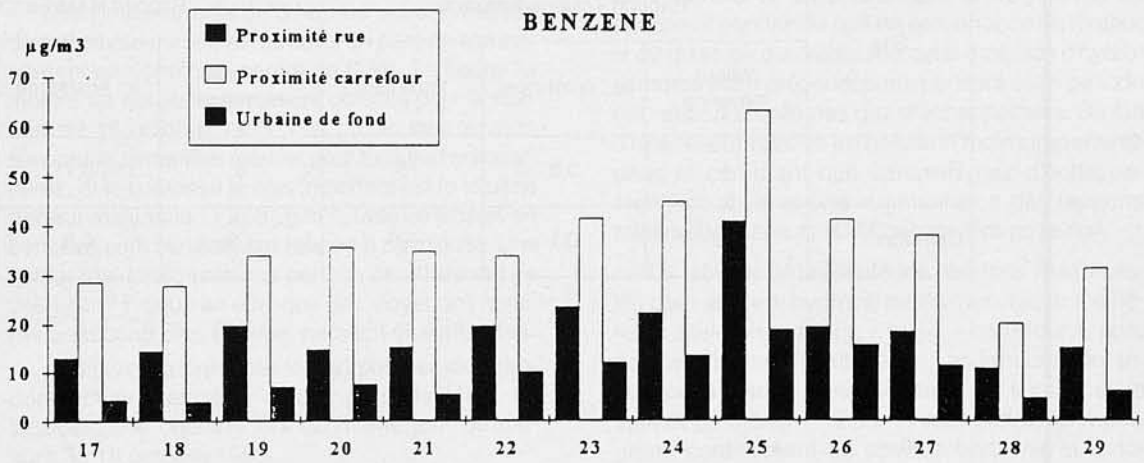


Figure 5a.

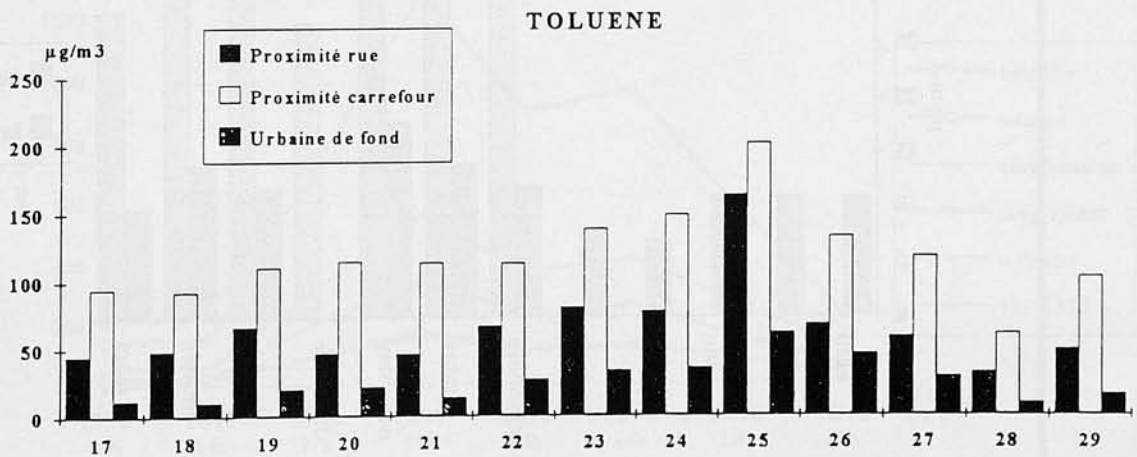


Figure 5b.

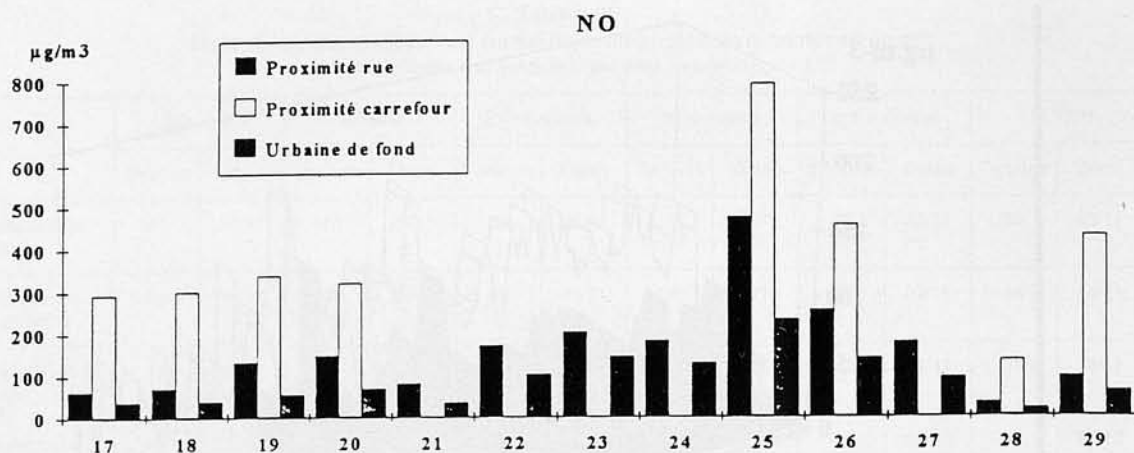


Figure 5c.

Tableau III
Rapports des différents HAM (σ : écart type).
HAM ratios (σ : standard deviation).

Site	Rapport Toluène/Benzène			Rapport HAM/Benzène		
	Valeur moyenne	σ : écart-type	Maximum	Valeur moyenne	σ : écart-type	Maximum
Rue	4	0,3	5	8	0,7	11
Carrefour	3,2	0,1	3,9	7,9	0,3	9,9

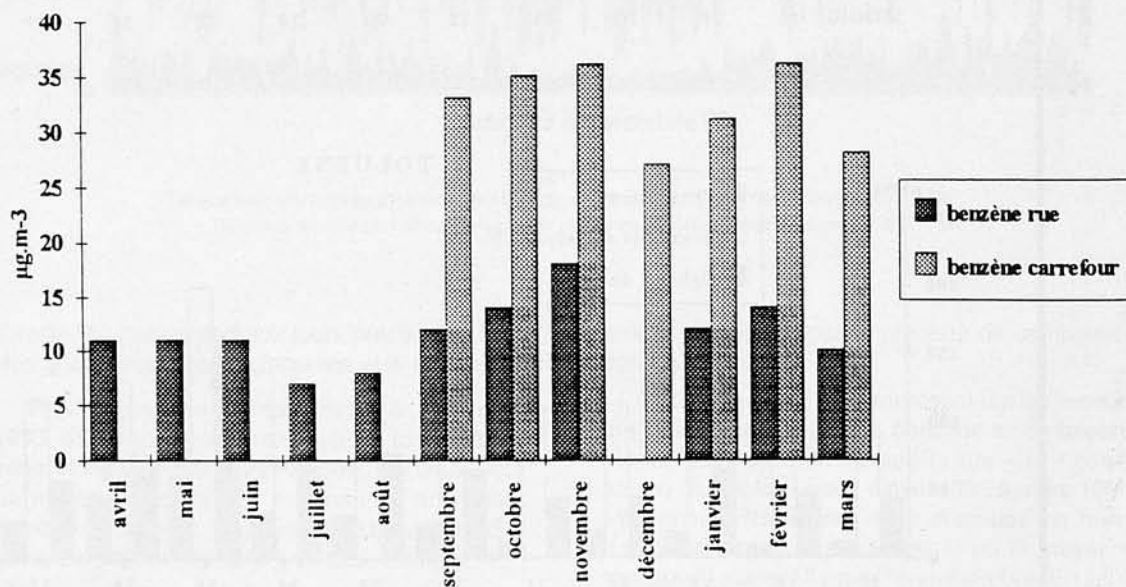


Figure 6a.

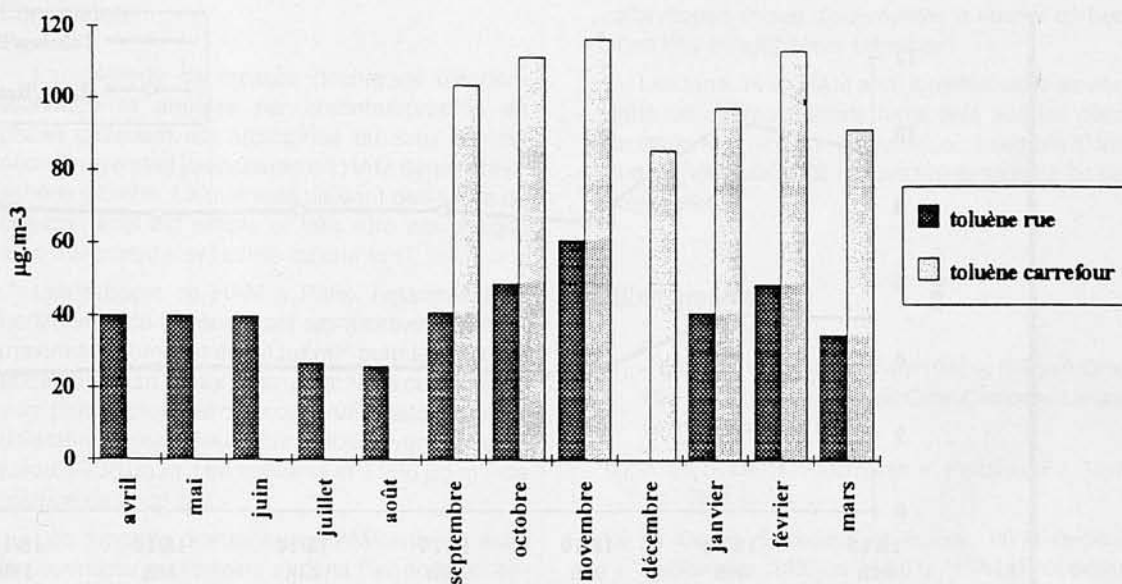


Figure 6b.

Mesures réalisées dans un parc de stationnement souterrain

Des prélèvements de 3 heures ont été réalisés durant plusieurs semaines dans un parc de stationnement souterrain au centre de Paris. La figure 7a montre les résultats de mesure obtenus pour la journée du 18 octobre 1993. Les profils des teneurs sont pratiquement les mêmes pour tous les hydrocarbures, et le composé le plus important est le toluène (teneur maximale : 1 285 µg.m⁻³). Mais les teneurs en benzène sont élevées, par rapport à sa toxicité. Une valeur maximale (sur une période de 3 heures) de 340 µg.m⁻³ indique en effet que des moyennes horaires beaucoup plus élevées peuvent être atteintes.

La figure 7b présente les graphiques des rapports toluène/benzène et des rapports HAM to-taux/benzène obtenus lors du même jour de mesure, le 18 octobre 1993.

Les valeurs des rapports sont plus élevées durant la nuit (après 22 heures) et elles décroissent le matin. Ceci semble dû au phénomène d'évaporation du carburant pendant la nuit en provenance du moteur et du réservoir des véhicules, cette émission d'hydrocarbures étant prépondérante pendant cette période par rapport à celle des gaz d'échappement. Du fait d'une teneur relative en benzène moins importante dans le carburant que dans les gaz d'échappement, on observe une augmentation des rapports toluène/benzène et HAM/benzène dans la nuit.

Le tableau IV présente les résultats récapitulatifs pour les sept hydrocarbures mesurés aux différents sites (air ambiant, « rue », « carrefour », parc de stationnement souterrain). Les teneurs sont influencées par la distance entre la source et la station de mesure, et par le plus moins ou moins grand confinement du site. Le benzène et le to-

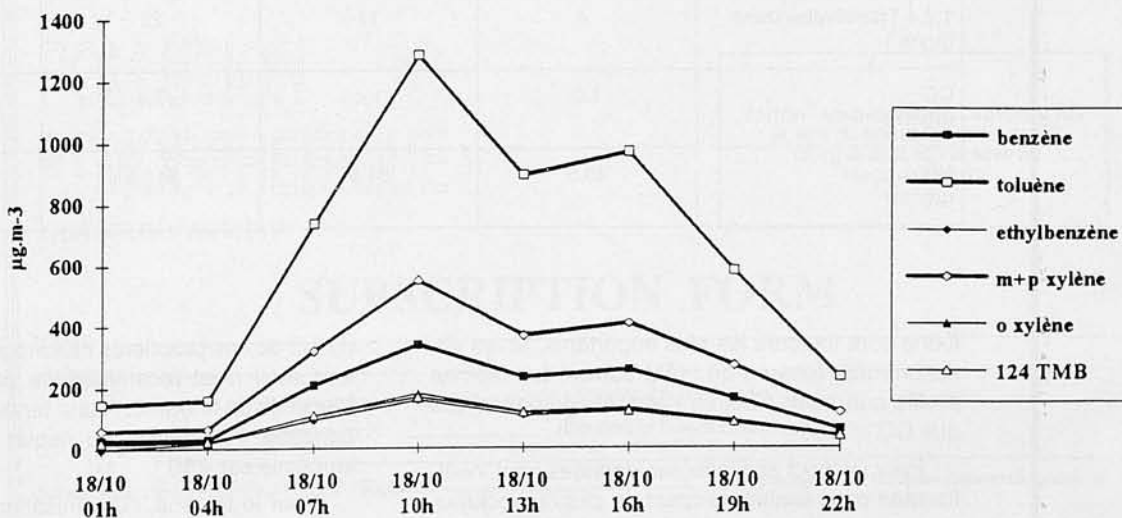


Figure 7a.

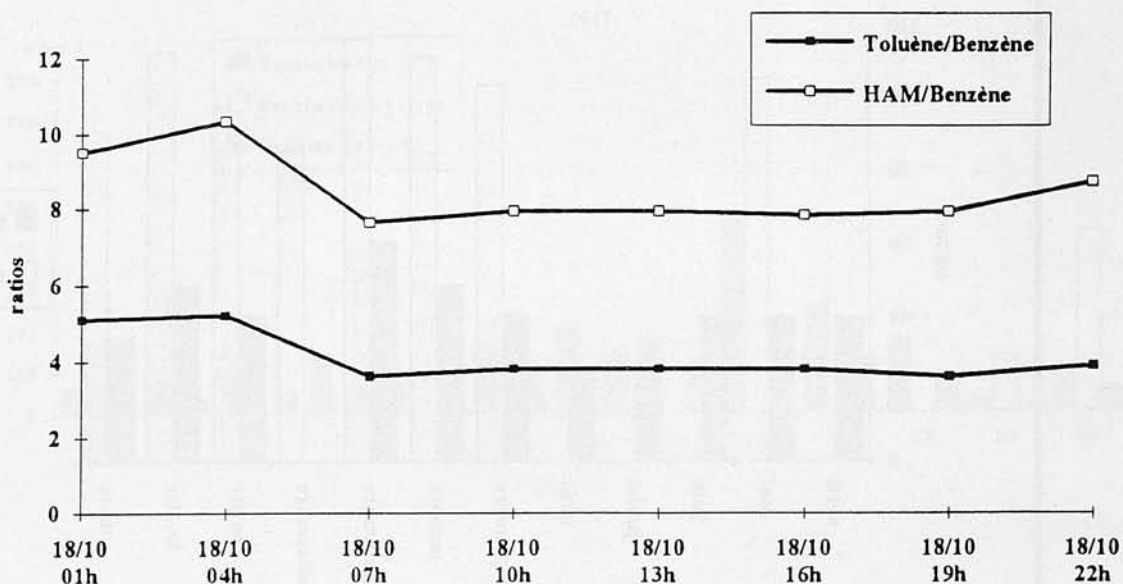


Figure 7b.

Tableau IV
Teneurs moyennes en HAM à Paris (septembre-décembre 1993).
MAH daily levels in Paris (september-december 1993).

Polluant	Fond	Rue	Carrefour	Parc souterrain
Benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4	14	32,5	109
Toluène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	15	50	104	408
Ethylbenzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3	9	18,5	58
Ortho-xylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3	9	21	59
Méta + para-Xylènes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	27	58	177
1,2,4 Triméthylbenzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4	11	25	55
CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,0	1,4	7,4	9,1
NO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	63,5	81,5	317,5	143

luène sont toujours les plus importants, et les variations des teneurs en HAM suivent les mêmes profils que ceux d'autres polluants primaires tels que CO et NO.

Pour l'aspect sanitaire, les données sont insuffisantes pour évaluer l'impact de ces hydrocarbures aromatiques sur la population parisienne. L'exposition au benzène semble la plus critique, mais

du fait de ses propriétés carcinogènes aucune valeur seuil n'est recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé. A une teneur de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de benzène, l'estimation du risque (vie entière) de leucémie est $4 \cdot 10^{-6}$.

Pour le toluène, l'Organisation Mondiale de la Santé a recommandé en 1987 une valeur guide de $7,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une durée de 24 heures d'exposition.

Conclusion

La méthode de mesure (technique d'échantillonnage et analyse par chromatographie en phase gazeuse) est appropriée au suivi des teneurs moyennes journalières en HAM dans l'atmosphère urbaine. La méthode utilisant des tubes de charbon actif est simple et très sûre car chaque tube adsorbant n'est utilisé qu'une fois.

Les teneurs de HAM à Paris, notamment de benzène et de toluène, sont significatives avec un maximum journalier de $64 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le benzène et de $202 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le toluène. Mais ces niveaux sont plus faibles que ceux observés dans les parcs de stationnement souterrain : nous avons mesuré jusqu'à $238 \mu\text{g.m}^{-3}$ de benzène et $1\ 285 \mu\text{g.m}^{-3}$ de toluène dans ce cas.

Les rapports des teneurs HAM/benzène dans les ouvrages souterrains et dans l'air ambiant extérieur sont plus faibles que ceux concernant les teneurs correspondantes dans les carburants eux-mêmes, ce qui démontre un enrichissement de l'atmosphère en benzène.

Aussi nous pensons que la consommation de carburants, à fortes teneurs en hydrocarbures aromatiques, par des véhicules non munis de pots

catalytiques risque d'augmenter la teneur en benzène des atmosphères urbaines.

Les teneurs en HAM sont toutefois déjà élevées dans les ouvrages souterrains, tels que les parcs de stationnement et les tunnels, où il semble d'ores et déjà nécessaire de réduire les émissions de ces composés.

Bibliographie

- [1] « European Gasoline Survey 1992 », Rapport Octel, May 1993. The Associated Octel Company Limited, London, England, p. 8-9.
- [2] P. DEGOBERT. Automobile et Pollution. Ed. Technip, 1992, p. 33.
- [3] Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, 1987, p. 45-58, p. 137-147, Copenhagen, Denmark.
- [4] A. COURSIMAULT, J. DONATI, H. VIELLARD. Measurement of MAH at different sites in Paris. First International Conference on Volatile Compounds, London, October 1993, p. 263-272 (Published by Indoor Air International, Postfach 2, CH-4467 Rotherfluh, Switzerland, p. 263, 272).

POLLUTION ATMOSPHERIQUE

is the publication of the French Association for Air Pollution Prevention (APPA) and the only French journal dedicated to air pollution. The papers of all the principal researches in the field are published in its pages.

Wishing to interest readers who do not speak French, titles, summaries and captions of tables and figures will now also be published in English. Results of air quality research contracts managed by the Ministry of Environment will also be published in English.

The journal is available to specialists from other countries to release the results of their work to the French speaking community. Authors should send their papers, drafted either in English or in French, to the Managing Editor, who will submit them to the Editorial Committee. If selected, they will be published in French and English. The journal will take care of translation.

POLLUTION ATMOSPHERIQUE

QUARTERLY REVIEW

EDITOR - ADMINISTRATION - ADVERTISING
58, RUE DU ROCHER F. 75008 PARIS
Tél. (1) 42 93 62 07 - 42 93 69 30
Fax (1) 42 93 41 99

SUBSCRIPTION FORM

NAME : _____

ADDRESS : _____

wishes to take out a one year subscription to POLLUTION ATMOSPHERIQUE.

Attached is a cheque for F. : _____ (Payment in French Francs only).

Date _____

Subscription 1995 (4 issues) = 665 F.F. Signature _____

For the Union European Enterprises, please to indicate your VAT number.