

ARTICLES

Échantillonnage rapide des BTEX dans l'air par SPME dans la ville de Nice et à l'aéroport Nice-Côte d'Azur

Rapid sampling of BTEX in air by SPME in the city of Nice and at the Nice-Côte d'Azur airport

Simonetta TUMBILOLO*, Jean-François GAL*, Pierre-Charles MARIA*, Pierre LABORDE**, Sophie TETON**

Résumé

Cet article expose les résultats d'essais d'application de la micro-extraction en phase solide (SPME) à l'analyse des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) au niveau du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'air intérieur et extérieur. Les grandes lignes de la mise au point de cette technique sont présentées. Une campagne de prélèvements par tubes passifs Radiello® menée par l'association QUALITAIR entre 2001 et 2004 sur l'agglomération niçoise et son aéroport, a montré l'impact du trafic automobile, sans qu'un lien direct ait pu être établi au niveau de l'aéroport entre les teneurs en BTX et les variations de l'activité aéroportuaire.

Pendant la même période, plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été réalisées par SPME. Étant donné la courte durée de prélèvement (30 minutes), cette technique a permis de mettre en évidence des changements rapides des concentrations en BTEX, liés par exemple à la mise en route des moteurs d'avion. La SPME apparaît comme une méthode de choix pour l'analyse qualitative rapide et la détermination quantitative des Composés organiques volatils (COV), ainsi que les études de terrain l'ont montré. Les dimensions réduites du système d'échantillonnage SPME et la brièveté des temps de prélèvement permettent d'envisager son utilisation dans le diagnostic rapide et le suivi de la qualité de l'air intérieur.

Abstract

This article presents the results of a tentative application of Solid Phase Micro Extraction (SPME) to the analysis of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) at the $\mu\text{g}/\text{m}^3$ level in indoor and outdoor air. The salient features of the method validation are reported. Sampling by QUALITAIR using Radiello® passive samplers, was carried out from 2001 to 2004 in the city of Nice and its airport. Urban traffic impact was proved, but a link between BTX concentrations and the variations of airport activities was not clearly established.

During the same period, several samplings were performed using SPME. Taking into account the short (30 minutes) sampling time, rapid changes of BTEX concentrations were evidenced, as for example the start of airplane engines. As field studies have shown, SPME technique appears as a method of choice for fast qualitative analysis and quantitative determination of Volatile Organic Compounds (VOC). The small dimensions of the SPME sampling system and the short sampling time let envisage its utilisation for the rapid diagnostic and the monitoring of indoor air quality.

* Laboratoire de radiochimie, sciences analytiques et environnement – Faculté des Sciences, Université de Nice–Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France.

Tél. : +33(0) 492 07 61 14 – Fax : +33(0) 492 07 61 11 – E-mail : Pierre-Charles.Maria@unice.fr

** Qualitair – Nice Leader, Tour Hermès, 64-66 route de Grenoble, 06200 Nice, France.

1. Introduction

L'objectif de ce travail était d'évaluer le potentiel de la micro-extraction en phase solide ("*Solid Phase Micro-Extraction*", SPME) pour l'analyse des Composés organiques volatils (COV) à l'état de traces dans l'air.

Les stations fixes de mesure des COV dans l'air ambiant sont actuellement peu nombreuses. Elles mettent en œuvre des chromatographes en phase gazeuse automatiques ou des systèmes de télé-détection optique. Ces instruments sont coûteux et leur nombre en surveillance opérationnelle ne devrait pas augmenter sensiblement. La surveillance de la qualité de l'air s'oriente vers la modélisation et les campagnes de mesure ciblées. À l'heure actuelle, ces dernières sont fréquemment menées au moyen d'échantillonneurs passifs, comme par exemple les tubes Radiello®. Ces tubes sont en général laissés en place une quinzaine de jours avant d'être collectés pour analyse ultérieure en laboratoire. Ils fournissent une information moyenne sur la période d'utilisation.

Une méthode d'échantillonnage quasi instantanée des composés organiques volatils dans l'air fournissant une information transitoire et qui pourrait être mise en œuvre dans une grande variété de sites, pourrait s'avérer être très utile, à la condition qu'elle soit suffisamment précise et fiable.

La SPME, une technique rapide et économique d'échantillonnage, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse, mise au point par J. Pawliszyn au Canada au début des années 1990 [1-6], ne nécessitant pas l'utilisation d'un solvant d'extraction avant l'analyse, nous a semblé pouvoir convenir. D'autres équipes de chercheurs ont bien sûr également abordé la question. C'est le cas en France à l'École des Mines d'Alès [7-11].

En ce qui nous concerne, les composés à déterminer ont été le facteur déterminant pour le choix du type de fibre SPME à utiliser. La fibre avec revêtement en carboxen/poly-diméthylsiloxane (CAR/PDMS) s'est avérée être la plus performante pour l'extraction de très faibles quantités de BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) dans l'air. Les BTEX sont issus, entre autres, du craquage et reformage d'hydrocarbures pétroliers et ils entrent naturellement dans la composition de l'essence automobile. On retrouve aux premiers rangs des émetteurs de BTEX les transports (surtout automobile) et certains procédés industriels (chimie de base, chimie fine), mais la combustion de la biomasse peut contribuer aux émissions. Il ne faut pas non plus oublier les émissions liées aux produits domestiques (colles, peintures, produits d'entretien, parfums et cosmétiques, encres, etc.) et la fumée de tabac [12-15]. Les effets sur la santé diffèrent selon la nature des composés. Cela peut aller de la simple gêne olfactive jusqu'à des troubles cardiaques, digestifs, rénaux ou hépatiques. D'autre part, les effets cancérigènes et mutagènes du benzène sont reconnus [16-19]. Les concentrations en BTEX dans l'air extérieur, dans un environnement

urbain, sont de l'ordre de quelques microgrammes par mètre-cube ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en moyenne. À l'intérieur des locaux, ils peuvent atteindre plusieurs dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les études de terrain présentées dans cet article ont été menées en partenariat avec QUALITAIR, l'Association agréée de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) dans les départements des Alpes-Maritimes, Alpes-de-Haute-Provence et Hautes-Alpes, et le service Relations Riverains et Environnement de l'Aéroport Nice-Côte d'Azur. Durant la période 2001-2004, QUALITAIR a réalisé une étude des BTEX dans l'air par tubes à diffusion passive sur l'aire concernée. Une partie des résultats est présentée dans cet article.

2. Repères réglementaires

Dans le domaine de la pollution atmosphérique, la directive cadre européenne du 27 septembre 1996 et, au niveau national, la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) du 30 décembre 1996, ont permis d'accroître de manière importante les moyens consacrés à la surveillance de la qualité de l'air. Ces mesures réglementaires ont été complétées par la directive fille 2000/69/CE du 16 novembre 2000, qui a fixé la valeur limite des concentrations en benzène dans l'air extérieur à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle à l'horizon 2010, avec une tolérance dégressive de dépassement de 2001 à 2009. En plus de la transposition en droit français de la directive fille, le décret 2002-213 du 15 février 2002 confirme la politique d'objectif de qualité, en l'occurrence $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle.

3. Matériels et méthodes

3.1 La micro-extraction en phase solide (SPME)

La micro-extraction en phase solide est une technique de préparation de l'échantillon basée sur l'utilisation d'une fibre en silice fondue ou en acier recouverte par une phase stationnaire appropriée. Cette fibre, fixée à l'extrémité d'un portoir de type seringue, est protégée quand elle est rétractée à l'intérieur de l'aiguille en acier inoxydable (Figure 1). L'analyte est directement extrait (absorbé ou adsorbé, en fonction du revêtement de la fibre) de la matrice de l'échantillon (air, eau...) en sortant la fibre de l'aiguille. Une fois les analytes concentrés dans la phase stationnaire, la fibre est rétractée dans son aiguille. La configuration de ce système d'échantillonnage permet de réaliser la désorption thermique directement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase vapeur couplé à un détecteur de masse (GC/MS). Le support de fibre SPME est une seringue modifiée conçue de façon à rendre les fibres facilement interchangeables.

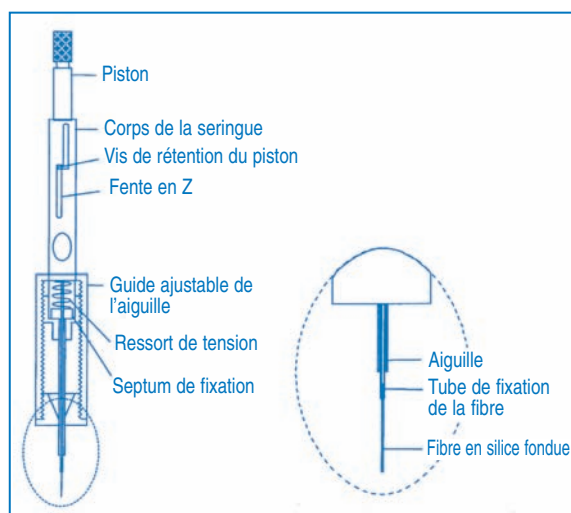


Figure 1.

Dispositif SPME commercialisé par Supelco (Sigma-Aldrich) ; la fibre recouverte d'adsorbant est montrée en position d'échantillonnage, sortie de l'aiguille creuse.

SPME device commercialised by Supelco (Sigma-Aldrich); the adsorbent-coated fibre is shown in sampling position, out of the hollow needle.

3.2 Système de génération d'atmosphères étalons

L'étalonnage est une étape cruciale pour la validation d'une méthode analytique et nécessite une attention particulière [20-23]. Pour la préparation de mélanges gazeux étalons de BTEX, nous avons mis au point un système de génération d'atmosphères étalons [24]. Il a été conçu pour permettre la génération d'une vaste gamme de concentrations de BTEX par mélange dynamique. Le mélange gazeux (étalon primaire de BTEX provenant d'une bouteille de gaz comprimé à base d'air synthétique contenant une quantité certifiée de BTEX) est dilué en se mélangeant à un flux d'air synthétique à débit constant sous pression atmosphérique et à température ambiante. Afin d'obtenir de faibles concentrations avec une bonne précision, deux étapes de dilution ont été nécessaires. Le mélange étalon de BTEX est contenu dans une bouteille certifiée *Scott Specialty Gases* (Supelco) : concentration nominale de 10 ppm(v) pour chaque composé. À la place d'une bouteille certifiée de BTEX, nous avons également utilisé comme source primaire alternative, une série de tubes de perméation [25].

Afin de valider le système de génération d'atmosphères étalons, nous avons suivi une procédure analogue à celle homologuée par le *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH 1501). Le système a été utilisé pour charger en BTEX des cartouches en charbon actif, à six concentrations étalons, de 1 à 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les cartouches sont ensuite désorbées par solvant [26]. Bien que ce système ait été développé pour répondre aux besoins de cette étude, il est tout à fait adaptable à d'autres applications, comme la génération d'atmosphères concen-

trées (niveau des centaines de mg/m^3), nécessaire au contrôle des procédés de traitement des effluents gazeux.

3.3 Étalonnage des fibres CAR/PDMS et prélèvements

Le revêtement des fibres SPME utilisées est constitué de Carboxen® dispersé dans du polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) qui extrait les analytes par adsorption. Afin de déterminer les profils de réponse pour ces composés, nous avons échantillonné en mode dynamique (vitesse linéaire du mélange gazeux de l'ordre de 0,6 cm/s) avec une fibre CAR/PDMS, un mélange étalon de BTEX (12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), pour plusieurs intervalles de temps (10, 30, 60 et 90 minutes). Il a été montré (en mode statique : quantité finie d'analyte) que l'équilibre d'adsorption n'était atteint qu'au bout de plusieurs dizaines d'heures [11], mais que la partie initiale de la courbe de la quantité adsorbée en fonction du temps était linéaire. Dans notre cas, nous avons constaté qu'après 90 minutes d'exposition, le processus de sorption n'avait pas atteint l'état d'équilibre dans la gamme examinée, mais que la sorption des BTEX dans le revêtement de la fibre en fonction du temps était quasiment linéaire [24]. Considérant qu'un temps d'exposition supérieur à 90 minutes est peu pratique et pourrait augmenter l'adsorption compétitive d'autres composés, il a été décidé que l'échantillonnage avec les fibres CAR/PDMS serait fait en conditions de non équilibre, en exposant la fibre durant 30 minutes. Ce temps est un bon compromis entre la nécessité d'effectuer des analyses rapides et le besoin de pouvoir détecter des concentrations extrêmement faibles de BTEX dans l'air.

Les très basses limites de détection en BTEX obtenues en utilisant la fibre CAR/PDMS [24], dans la gamme des ppt(v), sont obtenues aux dépens d'un temps d'exposition plus long que celui nécessaire pour les revêtements de polymères liquides, tel que le PDMS pur (environ 5 minutes). Le revêtement de fibre PDMS donne de bons résultats aux concentrations de l'ordre du ppm(v).

La linéarité de la réponse de l'extraction par la fibre CAR/PDMS a été montrée dans le domaine des ppb(v), entre 0 et 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pour une durée d'échantillonnage fixée à 30 minutes. Pour chaque fibre, sans discrimination en fonction du composé analysé, l'écart-type relatif sur la répétabilité est inférieur à 10 %. Comme critère d'estimation de la reproductibilité de la méthode, une comparaison « inter-fibre » (entre chacune des trois fibres pour chacun des BTEX), a été réalisée sur trois fibres CAR/PDMS provenant de trois lots différents. Les écarts-types relatifs, compris entre 18 et 33 %, nous ont permis de souligner que chaque fibre doit être caractérisée individuellement [24]. Nous préconisons de vérifier la stabilité de la réponse de la fibre après analyse de l'échantillon, par un calibrage sur un point de la gamme d'étalonnage, si possible proche des concentrations obtenues dans l'échantillon. Pour ce calibrage,

nous avons noté que la réponse de la fibre diffère de celle observée lors de l'étalonnage initial de l'ordre de 5 à 7 %, en fonction du composé. Cette variation reste dans la fourchette de 4,4 % à 9,3 % pour un intervalle de confiance de 95 % [24]. Étant donné les très faibles teneurs en composés organiques dans les échantillons d'air, nous n'avons pas pris en compte d'éventuelles compétitions d'adsorption.

Pour les analyses de terrain, une fois la fibre exposée et rétractée dans l'aiguille du porte-fibre, cette dernière est enfoncée dans un septum pour l'obtenir et le porte-fibre est placé dans une glacière maintenue en dessous de 4 °C pendant toute la durée du transport jusqu'au laboratoire. Il faut noter que des paramètres caractérisant l'air ambiant au moment du prélèvement (pression, vitesse de l'air, température, humidité, taux d'ozone) peuvent influencer sur le résultat analytique, en particulier l'humidité en ce qui concerne les composés de faible masse molaire [10-11]. Des études sont en cours à l'École des Mines d'Alès pour déterminer l'importance de ce phénomène [11]. Cependant, pour la fibre que nous avons utilisée, il a été observé que les conditions environnementales avaient relativement peu d'importance sur l'échantillonnage des hydrocarbures [27-28].

3.4 Méthode d'analyse GC/MS

La méthode détaillée a déjà été publiée par ailleurs [24, 29]. En résumé, nous avons utilisé un chromatographe en phase gazeuse Varian 3800 couplé à un spectromètre de masse Varian Saturn 2200. Les analytes sont élués dans une colonne capillaire Varian Chrompack CP-Sil 8 CB (longueur 30 m, diamètre intérieur 0,25 mm, phase stationnaire 0,25 µm, débit d'hélium 1 ml/min). La désorption thermique des analytes adsorbés sur la fibre est effectuée à une température de l'injecteur de 260 °C pendant deux minutes, en mode splitless. La quantification est basée sur la mesure de l'intensité des ions spécifiques des analytes (benzène, m/z 78 ; toluène, m/z 91 ; éthylbenzène, m/z 91 et 106 ; xylènes, m/z 91 et 106).

4. Résultats et discussion

4.1 Variation des BTEX dans l'air au cours d'une journée en centre-ville

En avril 2004, nous avons réalisé à Nice une étude de la variation sur une journée de la concentration en BTEX dans l'air extérieur. Nous avons choisi de faire cette étude à un carrefour, situé au nord de Nice (avenue Flaminien Raiberti/rue François Pellos), qui draine un trafic automobile important et où est située une station fixe de mesure du réseau QUALITAIR, abritant notamment un analyseur d'oxydes d'azote et un analyseur de monoxyde de carbone. Six échantillonnages consécutifs ont été effectués avec six fibres SPME, entre 8 heures et 19 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau 1 et la figure 2. À 8 heures, les concentrations en BTEX dans l'air semblent être extrêmement importantes, en particulier pour le toluène et les xylènes. Ensuite, les concentrations diminuent jusqu'à atteindre un minimum vers 11 heures, mais vers 17 heures une nouvelle hausse se manifeste.

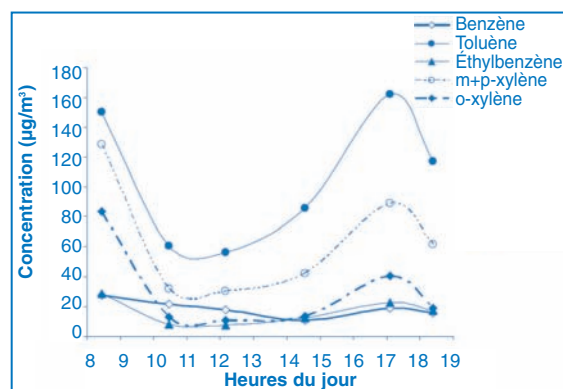


Figure 2.

Évolution des concentrations en BTEX au cours de la journée du 26 avril 2004 au carrefour des rues Raiberti et Pellos, au nord de Nice, drainant un important trafic automobile aux heures de pointe.
Evolution of BTEX concentrations during April 26th 2004 (daytime) at the crossing of Raiberti and Pellos streets at the north of Nice, loaded with heavy traffic at rush hours.

Tableau 1.

Variations sur une journée des concentrations des BTEX au nord de la ville de Nice (date des prélèvements : 26 avril 2004 ; conditions météorologiques : températures min. 14 °C, max. 24 °C, ensoleillé/ciel voilé).

Variations during daytime of BTEX concentrations at the north of the city of Nice (sampling date: April 26th 2004; meteorological conditions: temperatures min 14°C, max 24°C, sunny/partly cloudy).

	Heure du jour					
	8 h 45	10 h 45	12 h 15	14 h 55	17 h 10	18 h 40
	Concentration (µg/m³) (concentration hors gamme d'étalonnage en italique)					
Benzène	27,4	21,8	17,9	11,1	18,7	15,5
Toluène	<i>150</i>	60,7	56,3	<i>85,7</i>	<i>162</i>	<i>117</i>
Éthylbenzène	28,9	8,14	7,70	12,7	23,0	17,1
m+p-xylène	129	31,7	30,6	42,0	88,7	61,9
o-xylène	<i>83,6</i>	12,9	11,0	13,5	40,5	18,7

On peut observer que le profil des BTEX échantillonnés par SPME suit l'évolution du trafic automobile au cours de la journée (un pic en début de matinée et un pic en fin d'après-midi) comme cela est indiqué sur la figure 3 par les profils de NO₂ et CO pour la même journée (données QUALITAIR).

QUALITAIR a réalisé des campagnes de mesure des BTEX dans l'air par échantillonnage au moyen de tubes passifs Radiello®.

Les tubes ont été exposés durant 16 jours puis confiés pour analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC/FID) à la *Fondazione Salvatore Maugeri* de Padoue. Les moyennes des concentrations en BTEX obtenues à partir des prélèvements SPME effectués pendant la journée du 26 avril 2004 (6 prélèvements effectués entre 8 h 45 et 18 h 40) sont présentées dans le tableau 2 en même temps que les concentrations en BTX (l'éthylbenzène n'étant pas analysé) obtenues à partir du prélèvement par un tube passif Radiello® laissé en place pendant 16 jours, du 19 avril au 5 mai 2004.

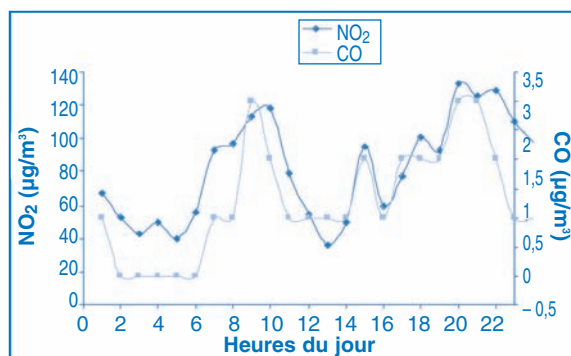


Figure 3.

Évolution des concentrations en NO₂ et CO au cours de la journée du 26 avril 2004 au carrefour des rues Raiberti et Pellos, au nord de Nice (mesures QUALITAIR).
Evolution of NO₂ and CO concentrations during April 26th 2004 (daytime) at the crossing of Raiberti and Pellos streets at the north of Nice (QUALITAIR data).

Tableau 2.

Quartier nord de Nice (rue François Pellos) :
moyenne des échantillons recueillis de 8 h 45 à 19 h 10,
le 26 avril 2004 par SPME et moyenne journalière
des échantillons prélevés par tubes passifs du 19 avril 2004
au 05 mai 2004 (station fixe QUALITAIR).

North district of Nice (François Pellos street):
average of samples collected from 8:45 am to 7:10 pm
on April 26th 2004 using SPME and daily concentration
over 16-day period (April 19th 2004 to May 05th 2004)
of samples collected using passive samplers (QUALITAIR).

	Concentration (µg/m³)	
	SPME Moyenne sur un jour	Tubes passifs Moyenne journalière sur 16 jours
Benzène	18,7 ± 5,6	3,0
Toluène	105,4 ± 45,1	21,0
Éthylbenzène	16,3 ± 8,5	—
Xylènes	94,0 ± 38,6	21,9

Une comparaison directe n'est bien sûr pas possible compte tenu de la différence de durée et de méthode. Les moyennes journalières des concentrations en BTX intégrées sur 16 jours par tubes passifs apparaissent plus faibles que la moyenne sur une journée obtenue par SPME. Nous avons attribué cette différence à la baisse du trafic automobile la nuit et les week-ends. D'autres essais plus systématiques seraient nécessaires à l'explication de nos observations.

4.2 Aéroport Nice-Côte d'Azur

De multiples polluants sont émis sur et autour d'une plate-forme aéroportuaire (NO et NO₂, SO₂, CO, COV et particules). Ces composés proviennent des activités aéroportuaires, notamment des réactions de combustion (moteurs des avions et des véhicules de service, centrale d'énergie...) et de l'évaporation de certains polluants comme les COV (avitaillement, stockage de carburant...) sans oublier le trafic induit par le départ et l'arrivée des passagers et du fret [30].

L'aéroport Nice-Côte d'Azur est le plus important aéroport de France après ceux de Paris. C'est aussi la première plate-forme d'hélicoptères en Europe. Sa fréquentation dépasse les neuf millions de passagers par an. D'un point de vue géographique, il est situé à l'embouchure du fleuve Var dans une zone fortement urbanisée, sur une superficie d'environ 370 hectares. Une partie de l'aéroport, située au sud-ouest, a été construite en remblai sur la mer. Sur la partie sud de la plate-forme se trouve l'aire de mouvement. Deux pistes de trois kilomètres chacune orientées en direction sud-ouest/nord-est occupent cette zone. Le bâti se situe sur la partie nord. Il est constitué d'est en ouest de bâtiments techniques, du Terminal 1, de la gare routière, du dépôt de carburant, de l'aérogare de fret et du Terminal 2. Au nord de l'aéroport se trouve l'agglomération niçoise et à l'ouest les communes de Saint-Laurent-du-Var et de Cagnes-sur-Mer. L'aéroport est bordé et desservi principalement par des voies longeant le littoral et remontant la vallée du Var (ancienne nationale 7, autoroute A8..., en traits épais sur la figure 4) qui supporte un trafic très intense. L'autoroute A8 arrive actuellement à saturation dans ce secteur aux heures de pointe [31].

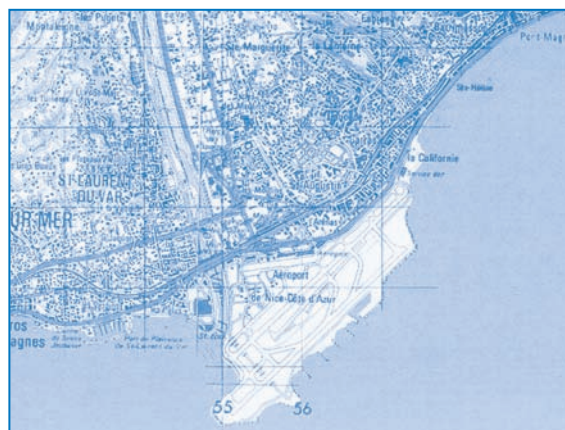


Figure 4.

Site de l'Aéroport Nice-Côte d'Azur.
Nice-Côte d'Azur airport location.

4.2.1 Analyses qualitatives

Au cours de l'année 2002, en collaboration avec le service Relations Riverains et Environnement de l'aéroport Nice-Côte d'Azur, nous avons pu réaliser des campagnes de prélèvement d'air intérieur et extérieur sur le site aéroportuaire de Nice au moyen de la méthode SPME. À ce stade de l'étude, la validation de la méthode n'était pas terminée et les résultats obtenus ne sont que qualitatifs. L'histogramme de la figure 5 montre les résultats des prélèvements, à l'extérieur et à l'intérieur, pendant l'hiver. Les sites de prélèvement extérieurs étaient localisés :

- sur la passerelle « arrêt minute », du Terminal 1, au-dessus du parking à voitures ;
- à proximité de la piste (partie nommée « zone ténite ») ;
- à proximité du parking pour avions « P8 bis », proche des pistes et du rivage ;
- à proximité du parking pour avions privés (partie nommée « parking kilo »).

Les sites de prélèvement intérieurs étaient localisés dans le Terminal 1 :

- au premier étage (zone départs) ;
- en proximité de la zone d'arrivée ;
- à côté des tapis roulants de livraison des bagages.

À l'extérieur, le toluène est le composé présent en plus forte concentration, surtout à proximité du parking pour avions privés. Sur les autres sites, les concentrations des BTEX sont loin d'être négligeables. À l'intérieur du Terminal 1, les quantités relatives de benzène et de toluène les plus importantes ont été retrouvées à proximité du tapis roulant. L'histogramme de la figure 6 montre deux sites échantillonnés pendant l'été. Sur le site « parking kilo », partie des pistes où les avions privés stationnent, l'échantillonnage a été réalisé deux fois : la première fois sans aucun départ, la deuxième avec le départ d'un avion. Le

double échantillonnage sur ce site montre bien, pour tous les BTEX, une importante augmentation en concentration, suite à la mise en route des moteurs d'un avion. Il est aussi possible de remarquer que les rapports entre les concentrations relatives des BTEX restent constants. En considérant les mêmes sites, nous avons pu constater que les prélèvements effectués pendant l'été correspondaient à une concentration en BTEX significativement plus faible que celle des prélèvements réalisés pendant l'hiver. En général, le toluène est le composé qui était présent en plus forte concentration.

4.2.2 Analyses quantitatives

Par la suite, nous avons pu répéter deux séries d'échantillonnages sur le site aéroportuaire. La première série a été effectuée durant le mois de novembre 2003 :

- à l'intérieur du nouveau Terminal 2 de l'aéroport, ouvert au public à la fin de l'année 2002 ;
- à l'extérieur, à proximité des parkings des avions (parking PAPA – parking avions n° 1) ;
- à l'extérieur, à proximité des pistes et du bord de mer (parking P8 BIS – parking avions n° 2).

La deuxième série a été effectuée durant le mois d'avril 2004 :

- à l'extérieur, à proximité du site de stockage des hydrocarbures pétroliers, zone qui subit un transit d'environ 80 camions par jour pour le transport des essences et kérosènes ;
- à l'extérieur, à proximité du bord de la mer (zone est – station météo), lieu où a été installée récemment une station fixe de surveillance en continu de la pollution atmosphérique (NO_x, O₃, PM₁₀, SO₂) ;
- à l'extérieur, à proximité des passerelles du Terminal 2, qui amènent les passagers de l'intérieur du terminal aux avions.

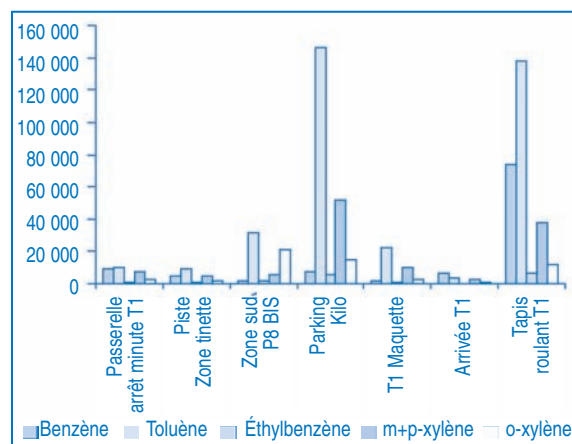


Figure 5.

Prélèvements effectués à l'Aéroport Nice-Côte d'Azur (sites extérieurs et intérieurs) avec les fibres SPME pendant la campagne de l'hiver 2002 (en ordonnée, unités arbitraires).

Samples collected at the Nice-Côte d'Azur Airport (indoor and outdoor locations) using SPME fibres during Winter 2002 (y axis, arbitrary units).

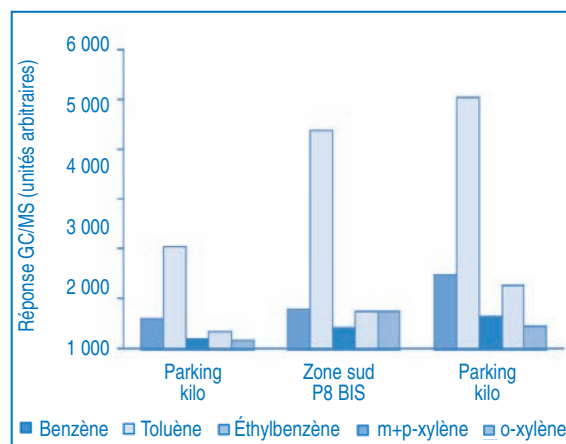


Figure 6.

Résultats des prélèvements effectués à l'Aéroport Nice-Côte d'Azur (sites extérieurs) avec les fibres SPME pendant la campagne de l'été 2002. Results for samples collected at Nice-Côte d'Azur Airport (outdoor locations) using SPME fibres during Summer 2002.

Tableau 3.

Résultats des échantillonnages d'air extérieur et intérieur effectués à l'Aéroport Nice-Côte d'Azur (L_D = limite de détection).
Results of outdoor and indoor air sampling at Nice-Côte d'Azur Airport (L_D = limit of detection).

	Série novembre 2003			Série avril 2004		
	Parking n° 1	Parking n° 2	Terminal 2 (int.)	Pétroliers	Zone Est	Passerelle T2
	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (concentrations hors gamme d'étalonnage en italique)					
Benzène	20,6	31,1	< L_D	6,3	5,5	9,6
Toluène	<i>210</i>	<i>239</i>	<i>131</i>	60,3	50,1	<i>63,6</i>
Éthylbenzène	<i>200</i>	<i>75,6</i>	35,0	10	10,4	8,4
m+p-xylène	<i>431</i>	<i>144</i>	100	42,5	39,1	27,3
o-xylène	<i>316</i>	59,5	43,6	13,2	21,9	10,2

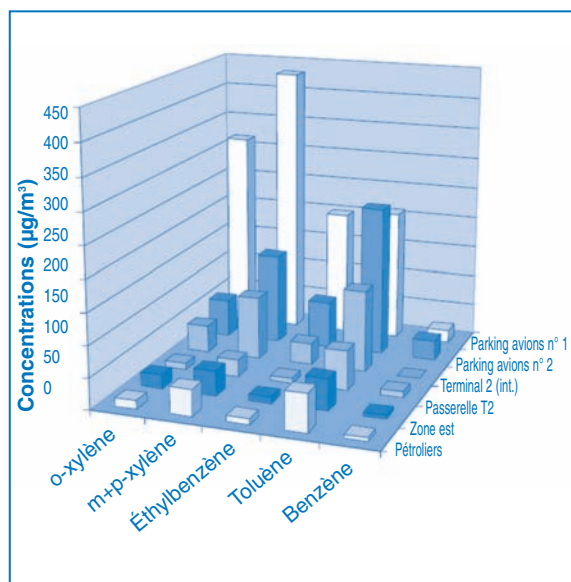


Figure 7.

Présentation graphique des résultats quantitatifs relatifs à l'Aéroport Nice-Côte d'Azur.

Graphical presentation of quantitative results relating to Nice-Côte d'Azur Airport.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3 et illustrés sur l'histogramme 3D de la figure 7.

Il est à souligner qu'à l'intérieur du Terminal 2, la concentration en benzène était inférieure au seuil de détection. Les autres composés étaient présents en concentrations significatives. Ceci est attribuable au fait que la construction du Terminal 2, achevée environ 11 mois avant nos mesures, donnait encore lieu à l'évaporation de solvants présents dans certains matériaux de construction et de décoration, probablement en raison des travaux d'aménagement intérieur qui se poursuivaient.

À l'extérieur, pour les analyses effectuées pendant le mois de novembre 2003, nous avons retrouvé

des concentrations de toluène et de xylènes extrêmement élevées (hors gamme d'étalonnage, en italique sur le tableau), dues à la combustion (ou l'évaporation) continue des carburants pour avions. Le ciel était couvert et la température externe était d'environ 9 °C.

Pendant le mois d'avril 2004, nous avons retrouvé des concentrations importantes, surtout pour le toluène et les xylènes, mais quand même beaucoup plus faibles que précédemment. Pour les trois sites, la concentration en benzène était supérieure à la valeur repère de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La journée était ensoleillée et la température externe d'environ 22 °C.

4.2.3 Évaluation de la qualité de l'air sur le site aéroportuaire par tubes passifs

L'étude sur la méthode d'échantillonnage SPME s'est déroulée durant la période 2002-2004. Durant la même période, QUALITAIR a réalisé plusieurs campagnes d'étude pour évaluer la qualité de l'air sur et autour de l'aéroport afin de rechercher les liens éventuels avec le trafic aérien, et évaluer la qualité de l'air dans les terminaux pour identifier les éventuels transferts de polluants de l'air extérieur vers l'air intérieur.

L'étude à l'intérieur des locaux a été menée dans le cadre de la mission régionale « Air intérieur » confiée à « Air Alpes Méditerranée », coordination des trois AASQA de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur : AIRFOBEP, AIRMARAIX et QUALITAIR [32]. Il nous a paru intéressant de mettre en parallèle les résultats de cette étude exhaustive avec les études ponctuelles menées par SPME.

Les mesures en air extérieur ont concerné la zone située à proximité de la piste et des infrastructures de l'aéroport (parking, halls...). En ce qui concerne les mesures en BTX, cette zone d'étude a été élargie à plusieurs quartiers d'habitation situés à proximité de la plate-forme aéroportuaire. Les mesures en milieu intérieur ont été effectuées dans les halls (6 à 20 emplacements de mesure selon les campagnes). Les campagnes de mesures ont été réalisées durant des périodes différentes afin d'étudier l'influence des variations saisonnières (climatiques et relatives à l'activité aéroportuaire) sur les teneurs en polluants.

Tableau 4.
Déroulement et emplacement des échantillonnages.
Planning and locations for sampling.

Campagnes	Hiver 1	Été 1	Hiver 2
Périodes	Décembre 2001-Février 2002	Mai 2002-Septembre 2002	Décembre 2003-Février 2004
Mesures extérieures	10 sites positionnés sur et autour de l'aéroport, mesure durant 3 semaines.	10 sites positionnés sur et autour de l'aéroport, mesure durant 5 semaines.	135 sites positionnés sur et autour de l'aéroport, mesure durant 2 semaines.
Mesures intérieures	6 sites positionnés dans les terminaux, mesure durant 3 semaines.	6 sites positionnés dans les terminaux, mesure durant 3 semaines.	20 sites positionnés dans les terminaux, mesure durant 2 semaines.

a) Air extérieur

Les concentrations en benzène les plus fortes ont été observées durant les deux campagnes hivernales. Ces résultats confirment les observations que nous avons pu obtenir grâce aux échantillonnages par SPME effectués en extérieur. Ces fortes concentrations s'expliquent par le fait que l'hiver est la saison la plus propice à l'accumulation de ce polluant. De plus, en période froide, le benzène est moins « consommé » par la transformation photochimique. D'un point de vue spatial, les sites où les concentrations en benzène ont été les plus fortes se trouvent à proximité de la circulation automobile (Figure 8). En revanche, ce sont les sites les plus aérés et les plus éloignés du pôle urbain qui ont le moins souffert de la pollution en benzène. En ce qui concerne la valeur

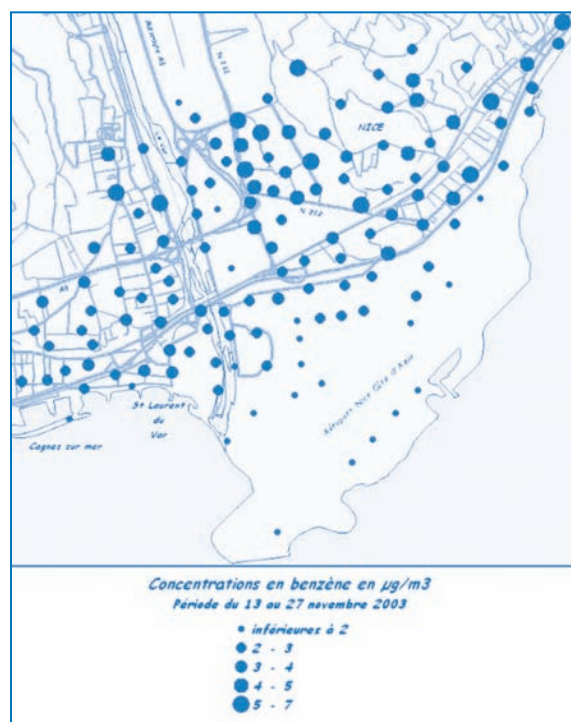


Figure 8.

Carte des teneurs en benzène enregistrées au cours de la deuxième campagne d'hiver (décembre 2003 – février 2004).

Map of the benzene concentrations recorded during the second winter run (December 2003 – February 2004).

limite annuelle de 5 µg/m³ elle a été dépassée sur 11 sites lors de la deuxième campagne d'hiver. La plupart de ces sites étaient situés à proximité d'axes routiers à fort trafic aux alentours de l'aéroport. En ce qui concerne les deux autres campagnes, la valeur limite n'a jamais été atteinte. Ce résultat est à nuancer par le fait qu'en comparaison avec la deuxième campagne d'hiver, le nombre de points de mesure était plus faible (10 sites) et les lieux échantillonnés plus éloignés des voies de circulation. Globalement, ces mesures soulignent deux points : la forte dépendance des teneurs en benzène avec le trafic automobile, et le caractère très local de cette pollution. Pour ce dernier point, il a été noté qu'un éloignement d'une dizaine de mètres d'un axe routier entraînait une chute conséquente des concentrations en benzène.

À noter que pour la campagne Été 1, les capteurs ont été disposés lors de la période la plus chargée en trafic aérien de l'année 2002 : du 7 mai au 12 juin. Ceci a été réalisé afin de mettre en évidence un éventuel impact du trafic aérien mais les résultats obtenus n'ont pas permis de trouver une corrélation directe entre les teneurs en COV et l'augmentation de l'activité aéroportuaire (Figure 9).

b) Air intérieur

En période estivale, les teneurs en BTX ont diminué sur tous les sites. En comparaison avec les mesures en milieu extérieur, cette baisse a été moins importante dans les terminaux. Ceci peut s'expliquer par le fait que la destruction du benzène via les réactions photochimiques intervient surtout en milieu

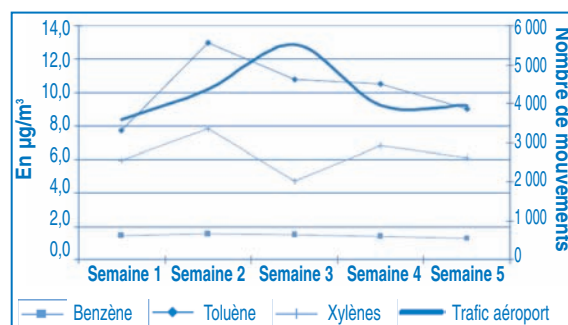


Figure 9.

Évolution des BTX du 7 mai au 12 juin 2002.
BTX evolution from May 7th to June 12th, 2002.

extérieur. Un autre point intéressant est la comparaison des concentrations en BTX entre les différents points de mesures (Figure 10). En effet, les capteurs situés en zone publique (Caisse zone publique T1 ou maquette T1) présentent des teneurs plus élevées que ceux qui sont situés en zone réservée. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : soit les émissions locales sont plus importantes dans ces zones (fumée de cigarettes...), soit les transferts de l'air extérieur vers l'intérieur sont plus présents à proximité de ces zones (ces zones sont proches des entrées faisant face à l'arrêt minute).

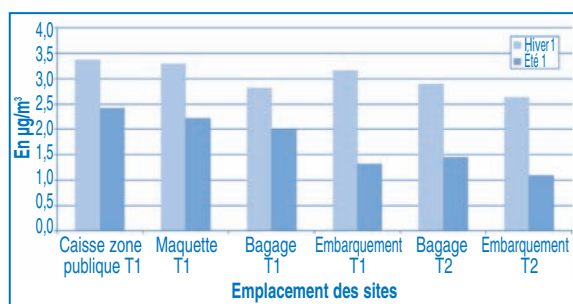


Figure 10.
Moyennes des concentrations en benzène
à l'intérieur du Terminal 1 de l'aéroport Nice-Côte d'Azur.
Benzene average concentrations
inside Terminal 1 of the Nice-Côte d'Azur airport.

5. Conclusion

Les résultats de la campagne de mesures par tubes passifs Radiello® menée de 2001 à 2004 n'ont pas montré de corrélation directe entre les teneurs en BTX et les variations du trafic aérien. Les mesures de la qualité de l'air extérieur mettent surtout en évidence l'impact de la pollution automobile, notamment en ce qui concerne le benzène : les concentrations les plus fortes ont été relevées à proximité des voies de circulation automobile, alors que les concentrations les moins élevées ont été enregistrées au niveau des pistes, certainement en raison de la configuration de la plate-forme aéroportuaire, les pistes étant relativement éloignées des principales voies de circulation et soumises aux brises marines. À l'intérieur des termi-

naux, des différences significatives ont été notées suivant les lieux de prélèvement et les saisons. Ces variations pourraient être dues à l'intensification de la fréquentation et des activités induites, liée aux augmentations du trafic aérien. Pendant le déroulement de cette étude par tubes Radiello®, plusieurs campagnes d'échantillonnage d'air extérieur et d'air intérieur ont été réalisées par la méthode SPME décrite dans cet article. Étant donnée la faible durée de prélèvement (30 minutes), cette technique a permis de mettre en évidence des changements rapides des concentrations de BTEX, liés par exemple à la mise en route des moteurs d'avion.

Sur une échelle de temps plus longue, comme avec les tubes passifs pour les BTX, des variations saisonnières des concentrations en BTEX ont pu être observées.

La partie universitaire de ce travail a permis de mettre en évidence les potentialités de la technique d'échantillonnage SPME pour l'analyse quantitative des BTEX jusqu'au niveau du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [24, 26, 29]. De plus, la technique a permis d'identifier d'autres COV pour lesquels une analyse quantitative serait possible moyennant un étalonnage adapté.

Les dimensions réduites du porte-fibre SPME en font un accessoire discret et sûr, bien adapté à l'intervention dans les lieux recevant du public. L'échantillonnage par SPME des COV, en raison de la brièveté des temps de prélèvement, pourrait s'avérer être intéressant pour les situations d'urgence.

Remerciements

Pour la partie universitaire de ce travail, nous tenons à remercier particulièrement l'ADEME qui a attribué une bourse de thèse à Simonetta Tumbiolo et contribué à l'achat par le Laboratoire de l'environnement Nice-Côte d'Azur des débitmètres massiques utilisés pour la réalisation du générateur d'atmosphères étalons. Nous remercions également le Laboratoire de l'environnement Nice-Côte d'Azur et le *Dipartimento di scienze e tecnologia avanzate* de l'université Amedeo Avogadro du Piémont oriental à Alessandria en Italie qui ont contribué à la mise au point de la méthode SPME/GC/MS.

Mots clés

Benzène. BTEX. BTX. SPME. Micro-extraction en phase solide. Tubes passifs. Radiello®.

Keywords

Benzene. BTEX. BTX. SPME. Solid phase micro extraction. Radiello® passive samplers.

Références

1. Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction, theory and practice. Wiley-VCH (ed), New York 1997.
 2. Pawliszyn J. Applications of Solid Phase Microextraction. RSC (ed), Cambridge 1999.
 3. Scheppers Wercinski SA. Solid Phase Microextraction: a practical guide. Marcel Dekker (ed), New York 1999.
 4. Lord H, Pawliszyn J. Evaluation of Solid Phase Microextraction. *J. Chromatogr A* 2000 ; 885 : 153-93.
 5. Zygmunt B, Jastrzebska A, Namiesnik J. Solid Phase Microextraction, a convenient tool for the determination of organic pollutant in environmental matrices. *Crit. Rev. Anal. Chem* 2001 ; 31 : 1-18.
 6. Pawliszyn J. Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory. Elsevier (ed), Amsterdam 2002.
 7. Tuduri L, Desauziers V, Fanlo JL. Potential of Solid Phase Microextraction fibers for the analysis of volatile organic compounds in air. *J. Chromatogr. Sci* 2001 ; 39 : 521-9.
 8. Tuduri L, Desauziers V, Fanlo JL. Dynamic versus static sampling for the quantitative analysis of volatile organic compounds in air with polydimethylsiloxane-Carboxen Solid Phase Microextraction fibers. *J. Chromatogr A* 2002 ; 963 : 49-56.
 9. Tuduri L, Desauziers V, Fanlo JL. A simple calibration procedure for volatile organic compounds sampling in air with adsorptive Solid Phase Microextraction fibers. *The Analyst* 2003 ; 128 : 1028-32.
 10. Lestremat F, Adersson AT, Desauziers S, Fanlo JL. Evaluation of solid-phase microextraction for time-weighted average sampling of volatile sulfur compounds at ppb concentrations. *Anal. Chem.* 2003 ; 75 : 2626-32.
 11. Larroque V, Desauziers V, Mochob P. Development of a solid phase microextraction (SPME) method for the sampling of VOC traces in indoor air. *J. Environ. Monit.* 2006 ; 8 : 106-11. (Référence ajoutée après soumission de l'article).
 12. WHO (World Health Organisation) – Regional Office for Europe. Indoor air quality research. Euro Reports and Studies n° 103, Copenhagen 1984.
 13. Conseil supérieur d'hygiène publique de France – Section de l'évaluation des risques de l'environnement sur la santé. Pollution atmosphérique à l'intérieur des bâtiments : sources, expositions et risques sanitaires – Analyse bibliographique des études françaises (1983-1993). Lavoisier Tec&Doc (ed), Paris 1996.
 14. Lee SC, Chan LY. Indoor/outdoor air quality correlation and questionnaire survey at two staff quarters in Hong Kong. *Environ. Int.* 1998 ; 24 : 729-37.
 15. Kirchner S, Pasquiner N, Gauvin S, Golliot F, Pietrowski D, Cochet C. De la phase préparatoire à la phase pilote. Observatoire de la qualité de l'air intérieur, www.air-interieur.org – Rapport exécutif CSTB n° DDD/SB 2002-05, mars 2002.
 16. International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans – Tobacco Smoking. WHO, IARC, Lyon 1986 : 38 p.
 17. International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. WHO, IARC, Lyon 1989 : 46 p.
 18. WHO (World Health Organisation) – Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines for Europe. European Series n° 23, Copenhagen 1987.
 19. Raaschou-Nielsen O, Lohse C, Thomsen BL, Skov H, Olsen JH. Ambient air levels and exposure of children to benzene, toluene and xylenes in Denmark. *Environ. Res* 1997 ; 75 : 149-59.
 20. Namiesnik J. Generation of standard gaseous mixtures. *J. Chromatogr* 1984 ; 300 : 79-108.
 21. Namiesnik J, Gorlo D, Wolska L, Zygmunt B. On calibration of solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry system for analysis of organic air contaminants using gaseous standard mixtures. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1999 ; 44 : 201-13.
 22. McKinley JJ, Majors RE. The preparation of calibration standards for volatile organic compounds – A question of traceability. *LC GC – Mag. Liq. Gas Chrom* 2000 ; 10 : 1024-33.
 23. Knopf D. Continuous dynamic-gravimetric preparation of calibration gas mixtures for air pollution measurements. *Accred. Qual. Assur.* 2001 ; 6 : 113-9.
 24. Tumbiolo S, Gal JF, Maria PC, Zerbinati O. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by Solid Phase Micro-Extraction / Gas Chromatography / Mass Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem* 2004 ; 380 : 824-30.
 25. Maria PC, Gal JF, Balza M, Peré-Trepas E, Tumbiolo S, Couret JM. Using thermogravimetry for weight-loss monitoring for permeation tubes used for generation of trace concentration gas standards. *Anal. Chem* 2002 ; 74 : 305-7.
- Tumbiolo S, Vincent L, Gal JF, Maria PC. Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis. *The Analyst* 2005 ; 130 : 1369-74. (Référence ajoutée après soumission de l'article).

26. Tumbiolo S. Thèse de Doctorat de l'Université de Nice – Sophia Antipolis. Analyse rapide des composés organiques volatils à l'état de traces dans l'air par micro-extraction en phase solide / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (SPME/GC/MS). 2004 : 197 p.
27. Koziel J, Jia M, Pawliszyn J. Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers. *Anal. Chem.* 2000 ; 72 : 5178-86.
28. Chen Y, Pawliszyn J. Time-weighted average passive sampling with a solid-phase microextraction device. *Anal. Chem.* 2003 ; 75 : 2004-10.
29. Tumbiolo S, Gal JF, Maria PC, Zerbini O. SPME sampling of BTEX before GC/MS analysis: examples of outdoor and indoor air quality measurements in public and private sites. *Ann. Chim. (Rome)* 2005 ; 95 : 757-66. (Référence ajoutée après soumission de l'article).
30. Pollution atmosphérique et aviation, www.aviation-civile.gouv.fr/html/actu_gd/enviro/index.html
31. Aéroport Nice-Côte d'Azur, informations générales, www.nice.aeroport.fr/agir_environnement/contexte/default.asp
32. Qualitair. Étude de la qualité de l'air sur l'aéroport Nice-Côte d'Azur ; bilan 2001-2004. www.atmo-qualitair.net/telecharger/etudes/Rapport_final_aeroportNice.pdf

