

ARTICLES

Étude de la distribution atmosphérique de composés organiques volatils aromatiques : benzène, toluène, xylènes (BTX) et du dioxyde d'azote sur l'agglomération toulousaine

Toulouse urban area aromatic Volatil Organic Compounds : benzene, toluene, xylenes (BTX) and nitrogen dioxide distribution study

Mariam MEYBECK*, Jean-Pierre DELLA MASSA*,
Valérie SIMON**, Emilie GRASSET**, Liberto TORRES**

Résumé

La surveillance de la qualité de l'air sur l'agglomération toulousaine est effectuée au quotidien par l'Observatoire régional de l'air en Midi-Pyrénées (ORAMIP). La réglementation nationale et internationale sur les indicateurs majeurs de la pollution atmosphérique (ozone, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre...) évolue constamment. Le benzène est un polluant atmosphérique récemment réglementé au niveau européen. Il peut, en effet, avoir des effets néfastes sur la santé et conduire, en présence d'oxydes d'azote, à la formation de polluants secondaires.

L'ORAMIP et le Laboratoire Chimie Énergie et Environnement de l'École nationale supérieure de Chimie de Toulouse ont conduit une étude par échantillonneurs passifs de mesures des concentrations atmosphériques moyennes « de fond » en BTX et en NO_2 dans l'agglomération toulousaine durant le printemps et l'été 1999, sur une soixantaine de sites représentatifs.

Les concentrations moyennes en BTX et en NO_2 sont maximales au centre-ville. La concentration moyenne en benzène à Toulouse durant les campagnes est égale à $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valeur très proche de celle fixée par la France dans son objectif qualité et bien inférieure à la valeur de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vers laquelle tendent les directives européennes. Quant à la concentration moyenne en NO_2 de l'ensemble des sites et des campagnes, elle est d'environ $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit inférieure à la valeur limite admissible (égale à $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) proposée par la directive européenne. De plus, les rapports de Khuner P98/Moyenne annuelle en NO_2 des capteurs urbains fixes pour l'année 1999 et des mesures des échantillonneurs passifs des campagnes ponctuelles sont du même ordre de grandeur (2,7 et 2).

Cette étude a permis de vérifier que les BTX et le NO_2 présents dans l'atmosphère toulousaine proviennent essentiellement de la source automobile. Sachant que les normes sont fixées pour une année, l'évolution de ces polluants dans l'atmosphère devrait faire l'objet d'un suivi pluriannuel en vue d'observer leurs variations saisonnières. Ce suivi s'impose d'autant plus que la teneur limite admissible en benzène dans les carburants est passée de 5 % à 1 % en janvier 2000, ce qui peut conduire à des changements notables dans sa présence dans l'atmosphère.

* Observatoire régional de l'air en Midi-Pyrénées (ORAMIP), 19, Avenue Clément Ader, 31770 Colomiers,
<http://www.oramip.org> ; contact@oramip.org

** École nationale supérieure de Chimie de Toulouse (ENSCT), 118, Route de Narbonne, 31000 Toulouse,
<http://excalibur.inp-fc.fr/~ensct/> ; vsimon@ensct.fr

Abstract

The Observatoire régional de l'air en Midi-Pyrénées (ORAMIP) - a French regional atmospheric pollution measurements network - is in charge of air quality observation over the Toulouse urban area. Air quality measurements are done daily, using almost 80 analysers spread in more than thirty stations. Regulation for atmospheric pollution major indicators (ozone, nitrogen dioxide, sulphur dioxide...) has constantly evolved, and some compounds, e.g. benzene, have been regimented only very soon. ORAMIP, in partnership with the École nationale supérieure de Chimie de Toulouse (ENSCT) Chemistry Energy and Environment Laboratory, has carried out background BTX average concentrations measurements and evaluation by passive sampling study over Toulouse urban agglomeration. This study was carried out during two 1999 springtime and summer periods, over about sixty sites. These points were chosen among those of the NO₂ measurements 1991-1992 and 1996-1997 ORAMIP campaigns.

During the two periods, wind conditions were similar but it happened to rain during the first period. Although NO₂ is decomposed in water, benzene, very few soluble, has some concentrations very close from one period to another. BTX pollution over Toulouse has in majority been produced by motor vehicle exhaust gases.

The benzene average amount over the two Toulouse campaigns is equal to 2,2 µg/m³, very close to the French quality focus, and well under the average value of 5 µg/m³ recommended by EEC countries, knowing that those regulations are given for a whole year. Moreover, « P98/annual average » Khuner reports for 1999 NO₂ settled urban captors and for ponctual campaigns with passive samplers are similar (2,7 and 2). This study allowed us to show that BTX and NO₂ in Toulouse atmosphere result essentially from exhaust gases. It would be important to measure benzene over annual periods, in order to know its exact values over such a period, and to observe its potential seasonal variations. Moreover, as far as the benzene limit value contained in gasoline went from 5 % to 1 % since 2000 January 1st, it would be interesting to carry out again a passive sampling study to observe possible differences pointed out with such a reform.

Introduction

La surveillance de la qualité de l'air sur l'agglomération toulousaine est assurée par l'Observatoire régional de l'air en Midi-Pyrénées (ORAMIP) qui, en 1978, a mis en place à Colomiers, l'une des premières stations de mesures en continu en milieu urbain non influencé. Au fil des années, le réseau de mesures a été complété et, aujourd'hui, il comporte environ 80 capteurs, répartis sur une trentaine de stations, qui effectuent des mesures au quotidien. Le réseau de l'ORAMIP est amené à se développer. La réglementation nationale et européenne sur les indicateurs majeurs de la pollution atmosphérique (ozone, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre...) évolue constamment. Les polluants réglementés jusqu'en 1996 étaient au nombre de 5 (SO₂, NO₂, O₃, Pb, particules) mais la directive-cadre de l'Union européenne relative à l'évaluation et à la gestion de la qualité de l'air de septembre 1996 impose la prise en compte d'autres polluants dont le benzène. Pour ce dernier, la position commune sur le projet de directive du Conseil européen adoptée le 14 décembre 1999 fixe à 5 µg/m³ la concentration atmosphérique moyenne annuelle limite au 1^{er} janvier 2005. C'est vers cette valeur que s'orientent d'ores et déjà les pays membres de l'Union européenne. Pour l'heure, les valeurs limites moyennes annuelles admissibles en benzène sont de 10 µg/m³ aux Pays-Bas, et de 15 µg/m³ en Angleterre et en Allemagne. En France, le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 d'application de la Loi sur l'air du 30 décembre 1996 fixe un objectif de qualité pour le benzène correspondant à une concentration maximale de 2 µg/m³ en moyenne annuelle. C'est dans le cadre de cette surveillance qualitative et quantitative de l'air que

l'ORAMIP envisage la mise en place à Toulouse de capteurs automatiques de BTX (benzène, toluène, xylènes). Avant la mise en place de ce réseau, l'ORAMIP et le Laboratoire Chimie Énergie et Environnement de l'École nationale supérieure de Chimie de Toulouse (ENSCT) ont conduit une étude par échantillonneurs passifs de la distribution atmosphérique des BTX dans l'agglomération toulousaine durant le printemps et l'été 1999 (du 5 au 26 mai et du 14 juin au 2 juillet). Cette étude de pollution de fond a été complétée par des mesures de dioxyde d'azote sur les mêmes sites expérimentaux : ce polluant fait également l'objet d'une réglementation (décret n° 98-360 du 6 mai 1998 d'application de la Loi sur l'air du 30 décembre 1996) et constitue, comme les BTX, un précurseur de la pollution photochimique atmosphérique.

Les composés étudiés

Sources

BTX (Benzène, Toluène, Xylènes). Les BTX sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques, comportant un ou deux groupements méthyle (Figure 1, ci-contre).

Ils appartiennent à la famille des composés organiques volatils (COV) et sont des polluants anthropiques dont les principales sources sont :

- les industries pétrolières ;
- les industries chimiques et utilisatrices de solvants ;
- les transports ;
- les sources de pollution à l'intérieur des locaux.

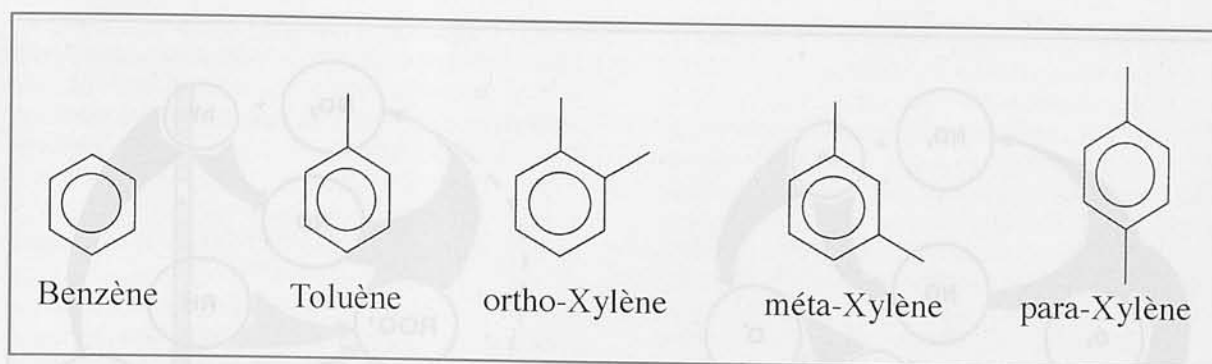


Figure 1.
Les BTX.
The BTX.

NO₂. Les oxydes d'azote apparaissent dans toutes les combustions de combustibles fossiles se déroulant à haute température, essentiellement par combinaison de l'azote (N₂) et de l'oxygène (O₂) de l'air. Les principaux émetteurs d'oxydes d'azote sont les moteurs thermiques (véhicules, centrales...).

Les effets sur la santé et l'environnement

Aspect toxicologique

BTX. Par inhalation, les BTX peuvent engendrer différents troubles chez l'être humain, qui sont fonction de la nature, de la concentration et de la durée de l'exposition, mais aussi de la sensibilité des personnes [1, 2].

Les effets à court et moyen terme, suivant les doses de BTX inhalées, se traduisent par divers symptômes : irritation des voies respiratoires et des yeux, maux de tête, troubles de la vision, de l'audition et de la mémoire, douleurs abdominales, convulsions... Ces symptômes peuvent aboutir, en cas de fortes doses absorbées à un coma ou même à la mort.

De très nombreuses études ont été réalisées et sont en cours pour cerner les mécanismes complexes de la toxicité hématologique et de la cancérogénicité du benzène [3]. L'OMS a d'ailleurs établi des valeurs de seuils de risque pour le benzène et le toluène [4]. Le caractère mutagène du benzène provient de ses propriétés lipophiles qui lui permettent de pénétrer dans les cellules où il est oxydé [5, 6]. Les métabolites formés peuvent alors s'insérer dans les molécules d'ADN [7] et provoquer des erreurs dans la transcription génétique qui, dans les quelques cas où elles ne sont pas corrigées, engendrent des protéines indésirables pouvant aboutir à une tumeur [1, 2].

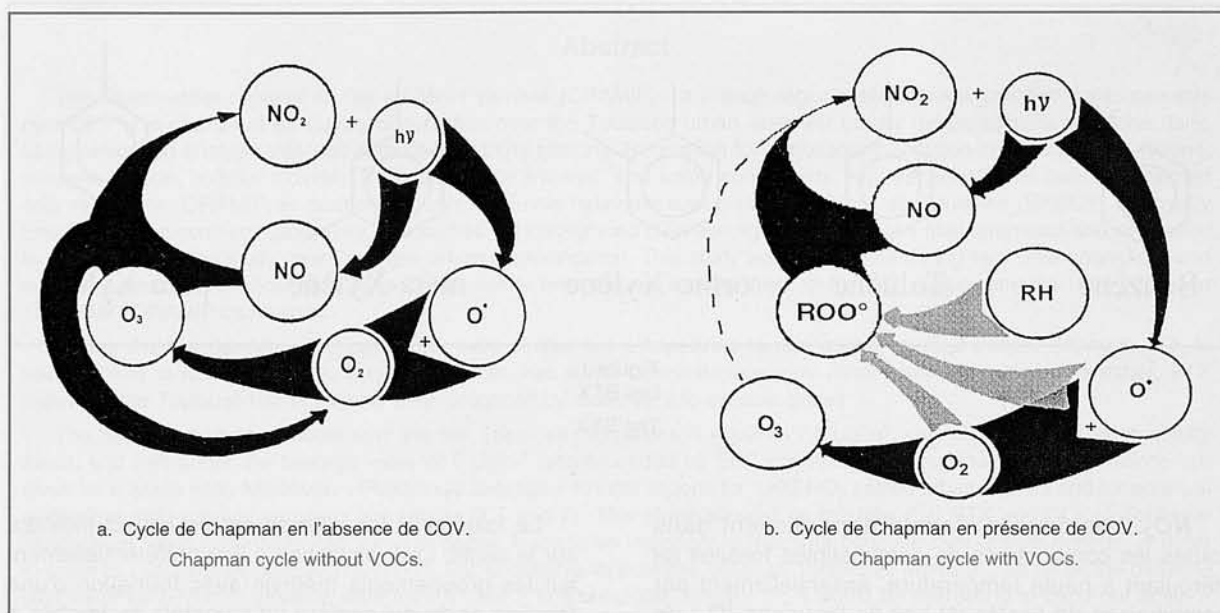
Le benzène peut aussi engendrer le benzolisme, c'est-à-dire une réduction du nombre des globules blancs et rouges et des plaquettes. Ceci provoque des maux de tête, une fatigue, des vertiges, une anorexie, et, peut dans les cas extrêmes, entraîner une hémorragie, voire la mort. Cette maladie est assez exceptionnelle dans les pays développés en raison de la réduction des taux d'exposition au benzène.

Le toluène et les xylènes ont un impact moindre sur la santé. Leur oxydation a lieu préférentiellement sur les groupements méthyle avec formation d'une fonction acide qui confère un caractère hydrophile à la molécule qui sera facilement éliminée par le corps. Le risque de pénétration du composé dans la cellule est ainsi fortement atténué [2].

NO₂. Le dioxyde d'azote a un impact sur les fonctions respiratoires humaines. Il pénètre, en effet, dans les fines ramifications de l'appareil respiratoire et peut entraîner notamment une hyperréactivité bronchique chez les asthmatiques [2].

Impact sur l'environnement

Parallèlement à leur action directe sur l'être humain, les BTX et le NO₂ engendrent, par réaction dans la troposphère avec les radicaux libres, d'autres polluants dits secondaires, comme l'ozone ou des aldéhydes, qui ont des effets nocifs pour l'homme et son environnement [1, 2]. Dans la troposphère, en l'absence de composés organiques volatils, la teneur en O₃ est régie par le cycle réactionnel NO-NO₂-O₃ de formation-destruction de l'ozone schématisé sur la figure 2a, p. 572. L'ozone se forme par combinaison de O₂ avec un atome d'oxygène provenant de la dissociation de NO₂ sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Ce cycle est bouclé par la réaction de NO sur l'ozone précédemment produit. Il existe ainsi un équilibre photostationnaire entre NO, NO₂ et O₃. En revanche, en présence de COV (identifiés RH sur la figure 2b, p. 572), cet équilibre est perturbé par la conversion privilégiée de NO en NO₂. Les radicaux 'OH réagissent avec RH et donnent naissance à des radicaux alkyls qui, par une série de réactions rapides avec O₂, conduisent à la formation de radicaux peroxydes RO₂' lesquels, à leur tour, oxydent rapidement NO en NO₂ avec régénération du radical 'OH ; O₃ n'est ainsi plus consommé par NO : le système peut devenir productif en O₃. Il s'ensuit ainsi une augmentation de l'ozone troposphérique, et une production indirecte d'aldéhydes ou de composés nitrés, dont les impacts sur la santé humaine et sur l'environnement sont notables [8].



Figures 2.
Cycles de Chapman.
Chapman cycles.

Matériel et méthode

Étude des BTX

Échantillonnage des BTX

L'échantillonnage des BTX peut être réalisé au moyen de supports divers tels que des sacs en Tédlar ou en Téflon, des canisters (réservoirs métalliques) et des adsorbants. Ces derniers permettent de réaliser un échantillonnage en mode dynamique ou en mode passif. L'avantage d'un prélèvement passif est qu'il permet d'obtenir directement une concentration moyenne en polluant relative à une période d'exposition plus ou moins longue (quelques heures à quelques jours) [9-11].

Le but de notre étude étant d'évaluer les concentrations moyennes de fond en BTX sur une période de plusieurs semaines, les échantillonneurs passifs ont constitué un outil tout à fait approprié pour notre expérimentation. De plus, du fait de leur simplicité de mise en place et de leur coût modéré, il est possible de multiplier le nombre de points de mesure et donc de mieux apprécier les différents niveaux de pollution dans un espace donné.

Nous avons choisi d'utiliser les échantillonneurs Radiello (Figure 3, ci-contre), échantillonneurs présentant une symétrie radiale.

Ils sont constitués d'un corps en polyéthylène haute densité à travers lequel les composés diffusent jusqu'à la cartouche d'adsorbant sur laquelle ils sont piégés [12]. Les composés sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID, GC-MS) suite à une thermodésorption ou à une extraction par solvant.

L'adsorbant utilisé est du charbon actif (200 mg/35-50 mesh/h = 7 cm, $r_a = 0,3$ cm).

La concentration moyenne relative à la période d'échantillonnage est donnée par la relation suivante [10] :

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m (\mu\text{g})}{Q (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}) \times t (\text{min})} \times 10^6$$

où m est la masse de polluant déterminée par chromatographie, Q est la vitesse d'enrichissement (Tableau 1 [13], ci-contre) et t le temps d'exposition.

La vitesse d'enrichissement est une fonction de la température ; sa valeur doit être corrigée si la température diffère de plus de 5 °C de la valeur 25 °C à partir de la relation suivante :

$$Q_T = Q_{25} \times \frac{(273 + T)^{1,5}}{298}$$

Notons que la géométrie de ce dosimètre permet d'avoir une vitesse d'enrichissement plus importante que dans le cas des échantillonneurs passifs classiques.

Procédures analytiques

Les composés adsorbés sur les échantillonneurs ont été analysés suite à une extraction par solvant (CS_2 ; Aldrich code 34,227-0). Cette méthode est en effet la plus adaptée dans le cas de notre étude [14].

Chaque échantillon a été analysé par deux appareillages différents de chromatographie en phase gazeuse [15], afin de comparer et valider les résultats :

- détection par ionisation de flamme GC/FID (DANI GC 90.10 HT ; colonne DB1 (J&W Scientific) 60 m, 0,32 mm, 1 μm) ;

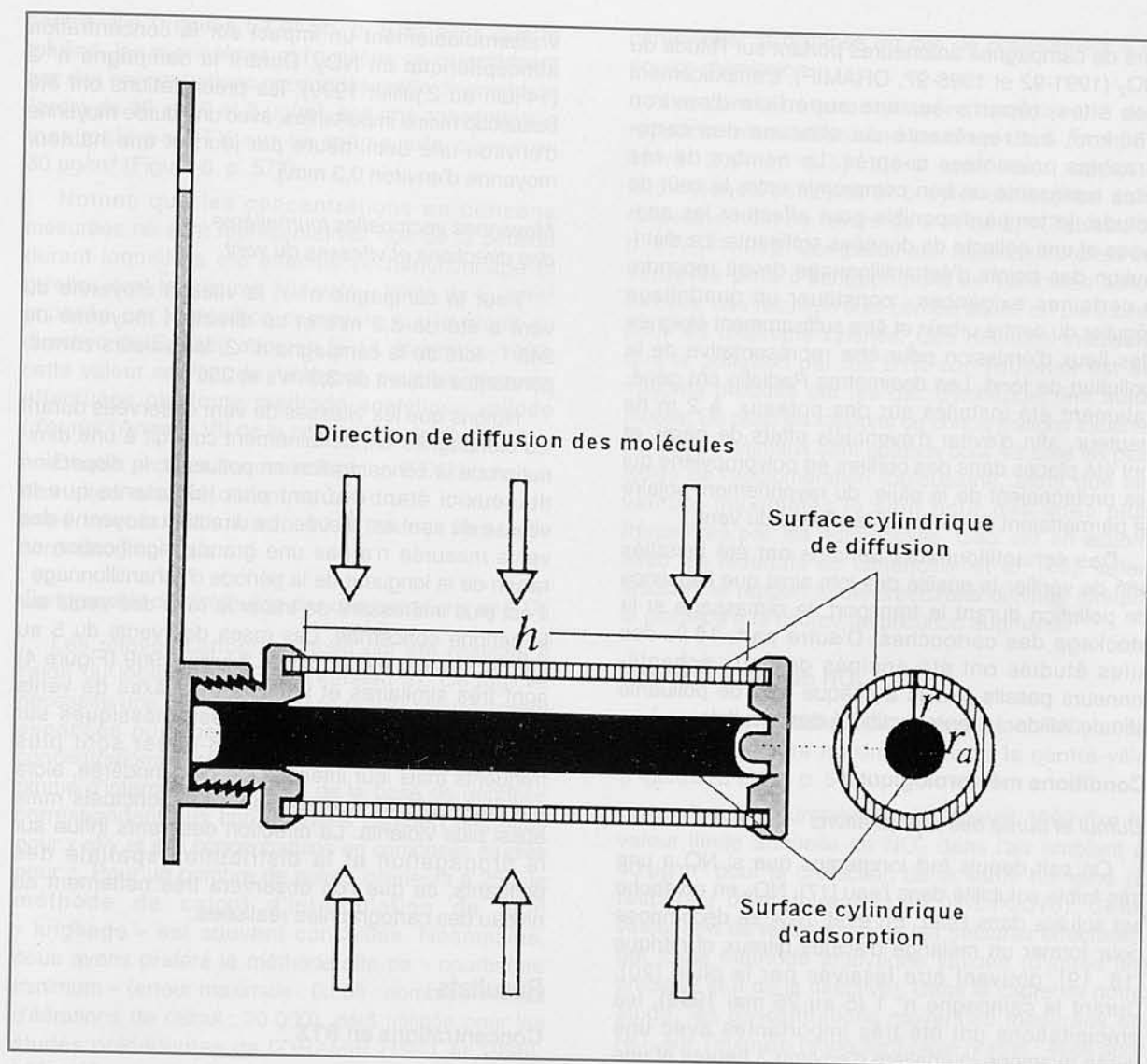


Figure 3.
Schéma de principe du dosimètre Radiello.
Principle scheme of Radiello dosimeter.

Tableau 1.
Valeurs des vitesses d'enrichissement
en BTX à 25 °C [13].
BTX enrichment speed values at 25 °C.

Composés	Q (cm ³ /min)
Benzène	80,0
Toluène	74,0
Xylène (o, m, p)	61,1

• et détection par spectrométrie de masse GC/MS (HP 5890-HP7001 ; colonne DB1 (J&W Scientific) 60 m.0,32 mm.0,25 µm).

L'étalonnage a été réalisé au moyen d'un étalon interne : le 2-fluorotoluène. Quatre solutions étalons de BTX ont été préparées dans une gamme de concentrations comprises entre 0,88 et 8,79 mg/l

pour le benzène, 1,73 et 17,30 mg/l pour le toluène, 0,87 et 8,66 mg/l pour les o- et m-xylènes, et 1,73 et 8,66 mg/l pour le p-xylène.

Étude du NO₂

Le dioxyde d'azote a été prélevé au moyen d'échantillonneurs passifs Palmes. La détermination de la concentration de ce polluant a été réalisée à partir d'une analyse spectrophotométrique. Le protocole opératoire est détaillé dans une publication antérieure [16].

La campagne de mesures des BTX et du NO₂ sur Toulouse

Zone d'étude et choix des sites

Nous avons sélectionné, pour cette étude, 59 sites parmi les 140 points d'échantillonnage retenus

lors de campagnes antérieures portant sur l'étude du NO_2 (1991-92 et 1996-97, ORAMIP). L'emplacement des sites, répartis sur une superficie d'environ 250 km^2 , est représenté sur chacune des cartographies présentées ci-après. Le nombre de ces sites représente un bon compromis entre le coût de l'étude, le temps disponible pour effectuer les analyses et une collecte de données suffisante. La distribution des points d'échantillonnage devait répondre à certaines exigences : constituer un quadrillage régulier du centre urbain et être suffisamment éloignée des lieux d'émission pour être représentative de la pollution de fond. Les dosimètres Radiello ont généralement été installés sur des poteaux, à 2 m de hauteur, afin d'éviter d'éventuels effets de paroi, et ont été placés dans des boîtiers en polypropylène qui les protégeaient de la pluie, du rayonnement solaire et permettaient de diminuer la vitesse du vent.

Des échantillonneurs témoins ont été installés afin de vérifier la qualité des lots ainsi que l'absence de pollution durant le transport, le ramassage et le stockage des cartouches. D'autre part, 10 % des sites étudiés ont été équipés de deux échantillonneurs passifs relatifs à chaque type de polluants afin de valider la reproductibilité des résultats.

Conditions météorologiques

Cumul et durée des précipitations

On sait depuis fort longtemps que si NO a une très faible solubilité dans l'eau [17], NO_2 en revanche est soluble dans l'eau. En effet, NO_2 se décompose pour former un mélange d'acides nitreux et nitrique [18, 19], pouvant être lessivés par la pluie [20]. Durant la campagne n° 1 (5 au 26 mai 1999), les précipitations ont été très importantes avec une durée moyenne journalière d'environ 3 heures et une hauteur moyenne de $3,9 \text{ mm/j}$. Elles ont donc pu contribuer au lessivage de l'air et avoir eu

vraisemblablement un impact sur la concentration atmosphérique en NO_2 . Durant la campagne n° 2 (14 juin au 2 juillet 1999), les précipitations ont été beaucoup moins importantes, avec une durée moyenne d'environ une demi-heure par jour, et une hauteur moyenne d'environ $0,3 \text{ mm/j}$.

Moyennes vectorielles journalières des directions et vitesses du vent

Pour la campagne n° 1, la vitesse moyenne du vent a été de $3,2 \text{ m/s}$ et sa direction moyenne de 245° ; lors de la campagne n° 2, les valeurs correspondantes étaient de $3,3 \text{ m/s}$ et 256° .

Notons que les vitesses de vent observées durant les campagnes ont certainement conduit à une diminution de la concentration en polluants, la dispersion de ceux-ci étant d'autant plus importante que la vitesse du vent est élevée. La direction moyenne des vents mesurée n'a pas une grande signification en raison de la longueur de la période d'échantillonnage ; il est plus intéressant de tracer la rose des vents sur la période concernée. Les roses des vents du 5 au 26 mai 1999 et du 14 juin au 2 juillet 1999 (Figure 4) sont très similaires et indiquent les axes de vents principaux nord-ouest et sud-est, classiques sur Toulouse. Les vents de nord-ouest sont plus fréquents mais leur intensité est plus modérée, alors que les vents de sud-est sont plus ponctuels mais aussi plus violents. La direction des vents influe sur la propagation et la distribution spatiale des polluants, ce que l'on observera très nettement au niveau des cartographies réalisées.

Résultats

Concentrations en BTX

Les concentrations atmosphériques en benzène atteignent une valeur maximale de $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans le

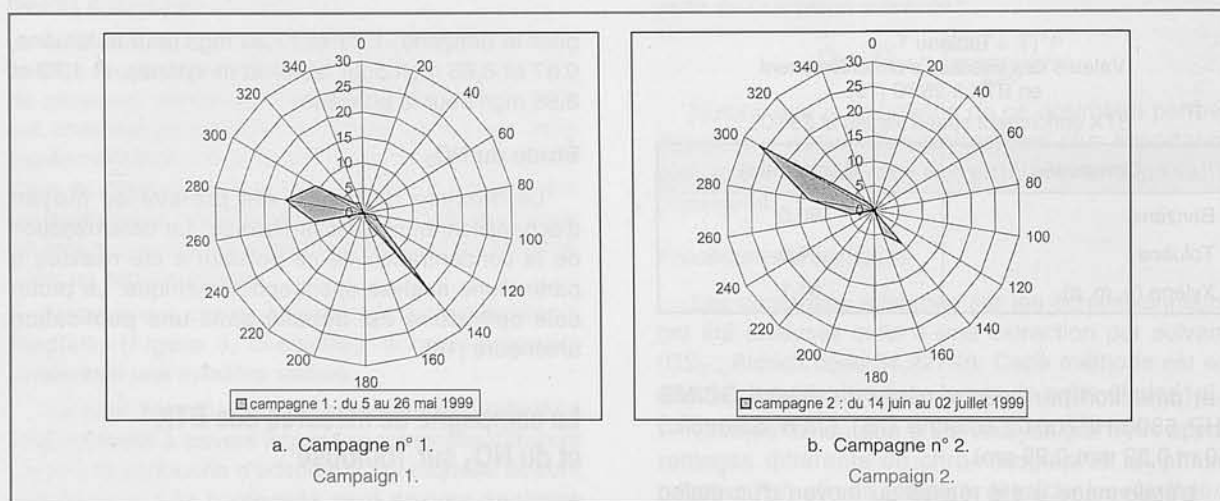


Figure 4.
Roses des vents correspondant aux campagnes n° 1 et 2 de 1999.
Wind roses corresponding to 1999 campaigns 1 and 2.

centre-ville (Figures 5a et 5b, p. 576) alors que le toluène, les m,p-xylènes et l'o-xylène se caractérisent par des concentrations maximales respectivement de l'ordre de 16, de 9 et 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit une concentration maximale en BTX sur un même site d'environ 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figure 6, p. 577).

Notons que les concentrations en benzène mesurées ne sont représentatives que de la période durant laquelle a été effectué l'échantillonnage et qu'elles sont inférieures à la valeur limite de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ imposée par la position commune sur le projet de directive du Conseil adoptée le 14 décembre 1999, cette valeur servant de référence pour les mesures effectuées par toute méthode analytique validée (d'après l'Annexe VII de la proposition de directive).

D'autre part, les concentrations en BTX de chacun des sites ont été obtenues avec une incertitude expérimentale d'environ 10 %, due à l'analyse chromatographique.

Cartographie de distribution des concentrations en BTX

Les relevés cartographiques ont été réalisés à l'aide du logiciel SURFER (Version 6). Ce logiciel nécessite une grille de données (x,y,z) régulièrement espacées pour pouvoir générer les lignes d'iso-concentrations. Celles-ci sont calculées par un algorithme d'interpolation à partir de la base de données correspondant aux coordonnées Lambert des sites pour x et y et aux concentrations en composés étudiés pour z. Pour un nombre de points inférieurs à 250, la méthode de calcul d'interpolation de type « krigage » est souvent conseillée. Néanmoins, nous avons préféré la méthode dite de « courbure minimum » (erreur maximale : 0,008 ; nombre maximal d'itérations de calcul : 20 000), déjà utilisée pour les études précédentes de l'ORAMIP (1991 et 1996), afin de rester homogènes et comparables. Nous avons ainsi effectué la représentation de la distribution des concentrations pour le benzène, le toluène et les xylènes, de même que l'ensemble des BTX et le NO_2 . Nous ne présenterons ici que les cartographies relatives au benzène pour les deux campagnes (Figures 5a et 5b, p. 576), et aux BTX pour les deux campagnes (Figure 6, p. 577).

Nous observons que les concentrations sont maximales au centre de Toulouse et décroissent vers la périphérie. Les zones pour lesquelles les concentrations sont les plus élevées sont décalées vers l'est, ce qui peut s'expliquer par l'effet des vents dominants d'ouest durant la période d'échantillonnage, comme l'ont montré les roses des vents établies.

Les concentrations moyennes en BTX sur Toulouse pour les deux campagnes sont rassemblées dans le tableau 2, p. 577.

Abondance relative des différents composés

L'étude des concentrations relatives de benzène, de toluène et de xylènes donne une bonne image du type de pollution et peut également permettre de

caractériser la distance du site de prélèvement à la source d'émission.

Les concentrations mesurées conduisent à des rapports toluène/benzène proches de 3 (compris entre 2,9 et 3,7) alors que les rapports m,p-xylènes/benzène et o-xylène/benzène sont respectivement de l'ordre de 2 et de 0,7 (Tableau 3, p. 577 [21, 22]). Comparés aux rapports obtenus en sortie de pots d'échappement de véhicules automobiles, nos résultats sont comparables, en particulier pour les différents xylènes. Ces résultats induisent que la pollution par les BTX sur Toulouse est en majorité produite par les gaz d'échappement automobile. De plus, les rapports de concentrations toluène/benzène minimaux sont obtenus pour les sites les plus isolés de l'agglomération toulousaine, alors que les valeurs maximales le sont pour des sites plus fréquentés par les automobiles. Ceci est en accord avec les résultats de Gelencser et al. [23], selon lesquels le rapport toluène/benzène diminue lorsque la distance à la source de pollution augmente.

Concentrations en NO_2

Les concentrations atmosphériques en NO_2 atteignent des valeurs maximales dans le centre-ville (Figures 7a et 7b, p. 578).

La directive européenne du 22 avril 1999 fixe la valeur limite annuelle en NO_2 dans l'air ambiant à 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la protection de la santé humaine (à respecter obligatoirement au 01-01-2010). Cette valeur sert de référence pour les mesures effectuées par toute méthode analytique validée (d'après les articles I et II de la directive). Dans le cadre de notre étude, les concentrations moyennes mesurées en NO_2 sur Toulouse respectent cette norme ; elles sont regroupées dans le tableau 4, p. 579. Par ailleurs, Khuner [24] indique que le percentile* 98 (P98) est relié à la moyenne annuelle par un facteur généralement compris entre 2,3 et 2,8. Pour l'année 1999, nous avons observé un facteur de 2,7 en moyenne pour les sites urbains fixes de Toulouse, et un facteur de même ordre de grandeur, égal à 2, pour l'étude ponctuelle de 41 jours.

Le rapport moyen des concentrations en NO_2 entre les campagnes n° 1 et n° 2 est d'environ 1,5.

Du point de vue météorologique, les conditions de forte pluie de la première campagne ont probablement engendré une diminution importante des concentrations en NO_2 dans l'air, le dioxyde d'azote étant soluble dans l'eau. Par ailleurs, il est également fort possible que lors de la deuxième campagne, il y ait eu conjointement une diminution des émissions de NO_2 des automobiles en raison de la diminution de la circulation automobile consécutive au début des vacances.

* Percentile x = valeur statistiquement non dépassée sur x % des mesures.

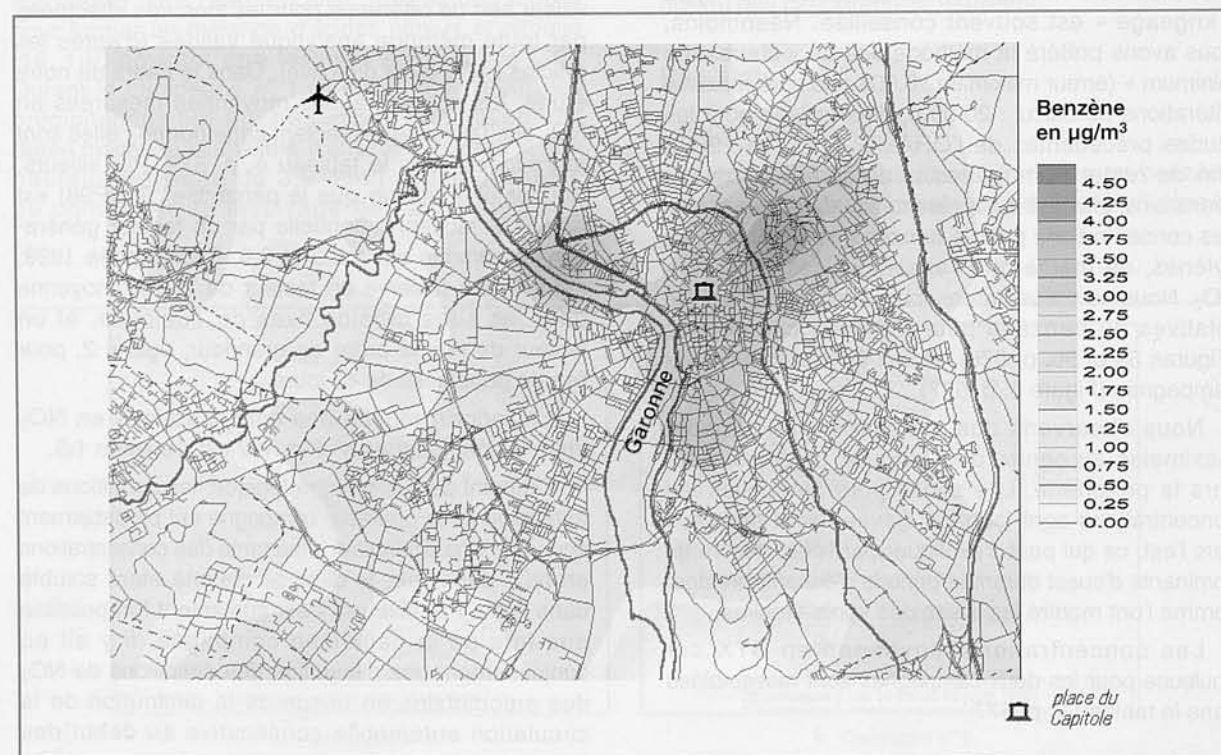


© GEOSIGNAL Reproduit avec l'aimable autorisation de GEOSIGNAL.

Figure 5a.

Distribution du benzène sur l'agglomération toulousaine – Campagne n° 1 du 5 au 26 mai 1999.

Benzene distribution over Toulouse agglomeration – Campaign n° 1.

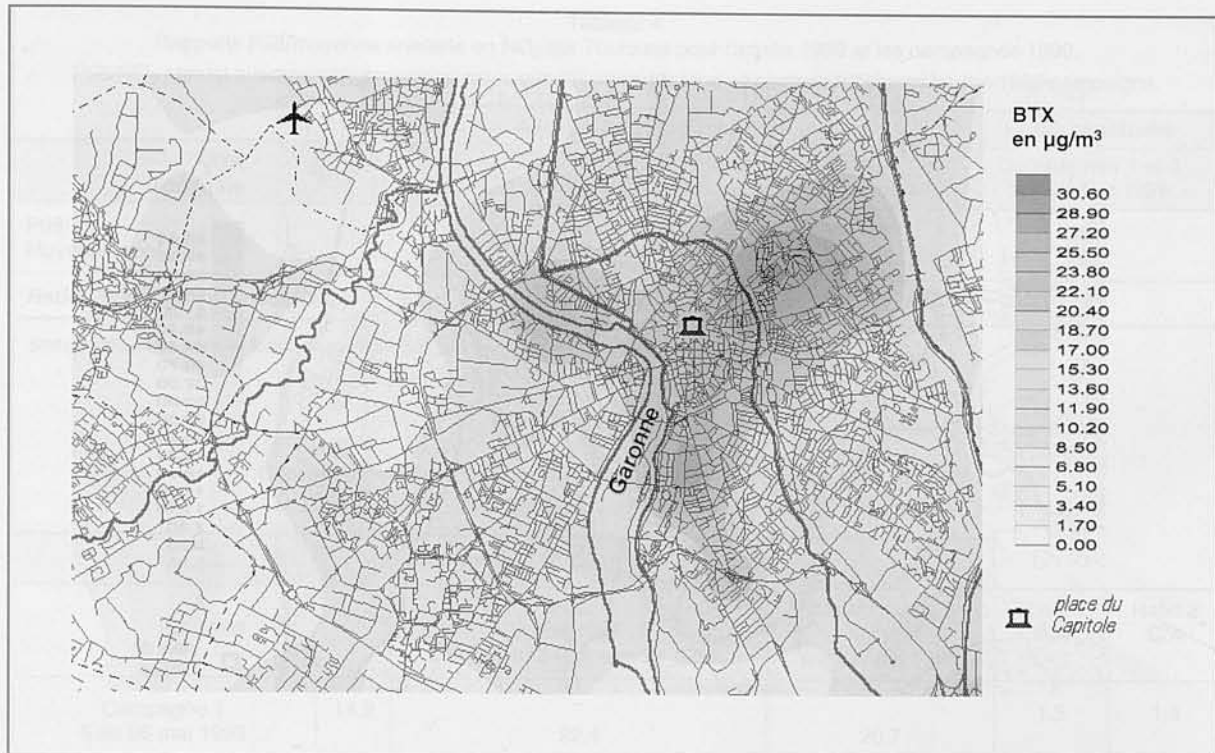


© GEOSIGNAL Reproduit avec l'aimable autorisation de GEOSIGNAL.

Figures 5b.

Distribution du benzène sur l'agglomération toulousaine – Campagne n° 2 du 14 juin au 2 juillet 1999.

Benzene distribution over Toulouse agglomeration – Campaign n° 2.



© GEOSIGNAL Reproduit avec l'aimable autorisation de GEOSIGNAL.

Figure 6.

Distribution moyenne des BTX sur l'agglomération toulousaine sur toute la période d'étude du 5 mai au 2 juillet 1999.

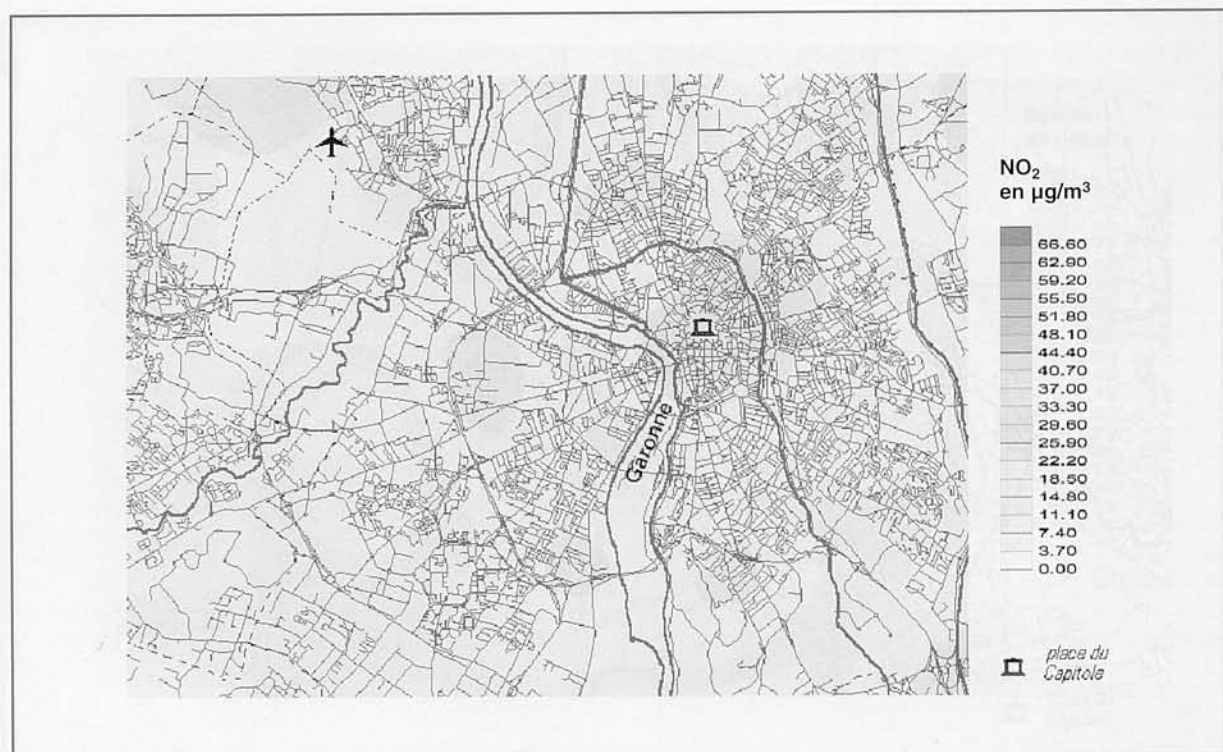
BTX distribution over Toulouse agglomeration – Campagnes n° 1 and n° 2.

Tableau 2.
Concentrations moyennes en BTX sur Toulouse (campagnes 1999).
BTX average concentrations over Toulouse (1999 campaigns).

[C] moyenne en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Écart-type en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Composé					
	Benzène	Toluène	m,p-xyliènes	o-xyliène	Xyliènes totaux	BTX totaux
Campagne 1 du 5 au 26 mai 1999	2,3 (1,5)	6,8 (4,8)	4,3 (3,5)	1,5 (1,2)	5,9 (4,5)	15,0
Campagne 2 du 14 juin au 2 juillet 1999	2,1 (1,6)	7,8 (5,1)	4,2 (3,4)	1,4 (1,1)	5,5 (4,5)	15,4

Tableau 3.
Rapports de concentrations toluène/benzène, m,p-xyliène/benzène, o-xyliène/benzène
(campagnes 1999 et sortie de pots d'échappement).
Toluene/benzene, m,p-xylylene/benzene, o-xylylene/benzene concentrations ratios
(1999 campaigns and exhaust gases).

	Campagne 1 du 5 au 26 mai 1999	Campagne 2 du 14 juin au 2 juillet 1999	Conduite en ville Sortie de pots d'échappement
Toluène/Benzène	2,95	3,76	2,7 [21]
m,p-Xylène/Benzène	1,87	2	1,8 [22]
o-Xylène/Benzène	0,65	0,66	0,9 [21]

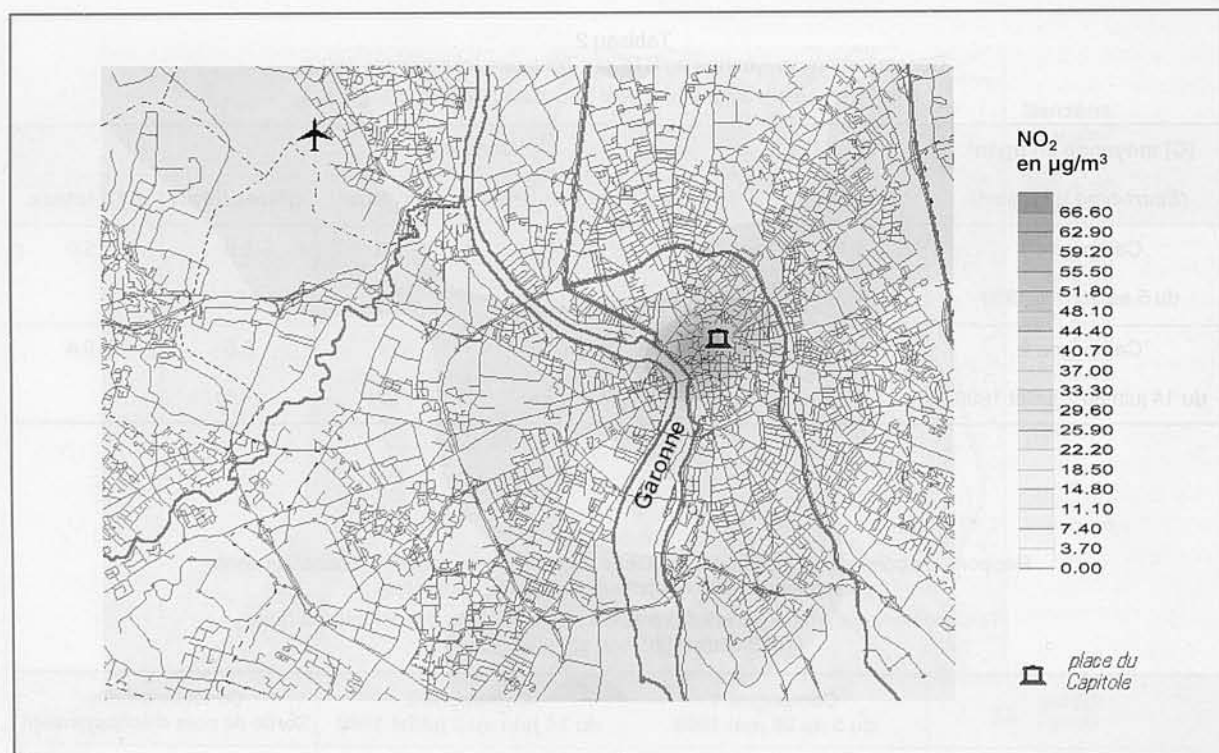


© GEOSIGNAL Reproduit avec l'aimable autorisation de GEOSIGNAL.

Figure 7a.

Distribution du dioxyde d'azote NO₂ sur l'agglomération toulousaine – Campagne n° 1 du 5 au 26 mai 1999.

NO₂ distribution over Toulouse agglomeration – Campaign n° 1.



© GEOSIGNAL Reproduit avec l'aimable autorisation de GEOSIGNAL.

Figure 7b.

Distribution du dioxyde d'azote NO₂ sur l'agglomération toulousaine – Campagne n° 2 du 14 au 2 juillet 1999.

NO₂ distribution over Toulouse agglomeration – Campaign n° 2.

Tableau 4.

Rapports P98/moyenne annuelle en NO₂ sur Toulouse pour l'année 1999 et les campagnes 1999.
P98/NO₂ annual average concentrations ratios over Toulouse for the whole year 1999 and for the 1999 campaigns.

NO ₂ 1999 (µg/m ³)	Station urbaines Toulouse				Étude ponctuelle
	Station n° 4 M. Jacquier	Station n° 7 Léo Lagrange	Station n° 21 Mazades	Station n° 30 Berthelot	Campagnes 1 et 2 Mai-Juillet 1999
P98	92	94	87	96	36,3*
Moyenne annuelle	34	37	30	32	18,3*
Ratio P98/Moyenne annuelle	2,7	2,5	2,9	3	2*

* Statistiques sur la période totale de mesures : 41 jours.

Tableau 5.

Concentrations moyennes en NO₂ sur Toulouse (campagnes 1996 et 1999).
NO₂ average concentrations over Toulouse (1996 and 1999 campaigns).

[NO ₂] moyenne en µg/m ³						
A. Été 1999		B. Été 1996 (20 juin au 24 septembre 1996)		C. Campagne 3 30 juillet au 13 août 1996	Ratio 1 B/A	Ratio 2 C/A
Campagne 1 5 au 26 mai 1999	14,9	22,4		20,7	1,5	1,4
Campagne 2 14 juin au 2 juillet 1999	21,5				1	1
[NO ₂]camp ₂ /[NO ₂]càmp ₁ = 1,44						

NO₂/BTX

Le NO₂ et les BTX ont été étudiés sous des conditions météorologiques analogues. De plus, les corrélations significatives obtenues entre les concentrations en NO₂ et en BTX (Figure 8, p. 580) étayent l'hypothèse d'une source commune de ces deux polluants atmosphériques, à savoir le trafic automobile, dans le centre de l'agglomération toulousaine où ils ont été mesurés.

Bien que la configuration de la campagne n° 1 ait été propice à une faible pollution par le NO₂, il y a eu peu d'influence des pluies sur les teneurs en benzène. Sous des conditions de dispersion par le vent comparables pour les deux campagnes, les teneurs en benzène ont également été similaires, égales en moyenne sur l'étude à 2,2 µg/m³.

Comparaison des données de NO₂ de l'été 1999 avec celles obtenues lors de l'étude de l'été 1996

Nous avons comparé les données en NO₂ des deux campagnes de 1999 avec celles d'études antérieures [25], plus particulièrement avec l'étude faite durant l'été 1996 (Tableau 5). Nous ne comparerons que des campagnes d'été, dans la mesure où seule cette période de l'année permet de négliger la production de NO₂ par chauffage domestique et, en dehors des zones industrielles, d'estimer que la grande majorité du NO₂ mesuré provient de la pollution automobile.

Les concentrations en NO₂ obtenues lors de la campagne n° 2 en 1999 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en été 1996 (ratios égaux à 1), alors que les valeurs obtenues lors de la campagne n° 1 sont nettement plus faibles (ratios 1,5 et 1,4).

Ces résultats s'expliquent par les conditions météorologiques relevées durant ces périodes de mesures puisque, non seulement on a observé des conditions de vent similaires entre les campagnes n° 2 et n° 3 mais également des conditions pluviométriques comparables (du 30 juillet au 13 août 1996 : durée moyenne de pluie de 30 min/j, et hauteur d'eau moyenne de 1,3 mm/j).

Conclusion

Les BTX, polluants issus principalement des émissions dues à la circulation de véhicules, ont non seulement des effets toxicologiques notables directs sur la santé humaine mais peuvent aussi engendrer des polluants secondaires comme l'ozone, des aldéhydes, des acides... dont l'impact peut être au moins aussi important sur les différents récepteurs (Homme, écosystèmes, monuments...).

Dans le cadre de cette problématique, le but de l'étude était d'évaluer les concentrations moyennes atmosphériques « de fond » en BTX et en NO₂ sur

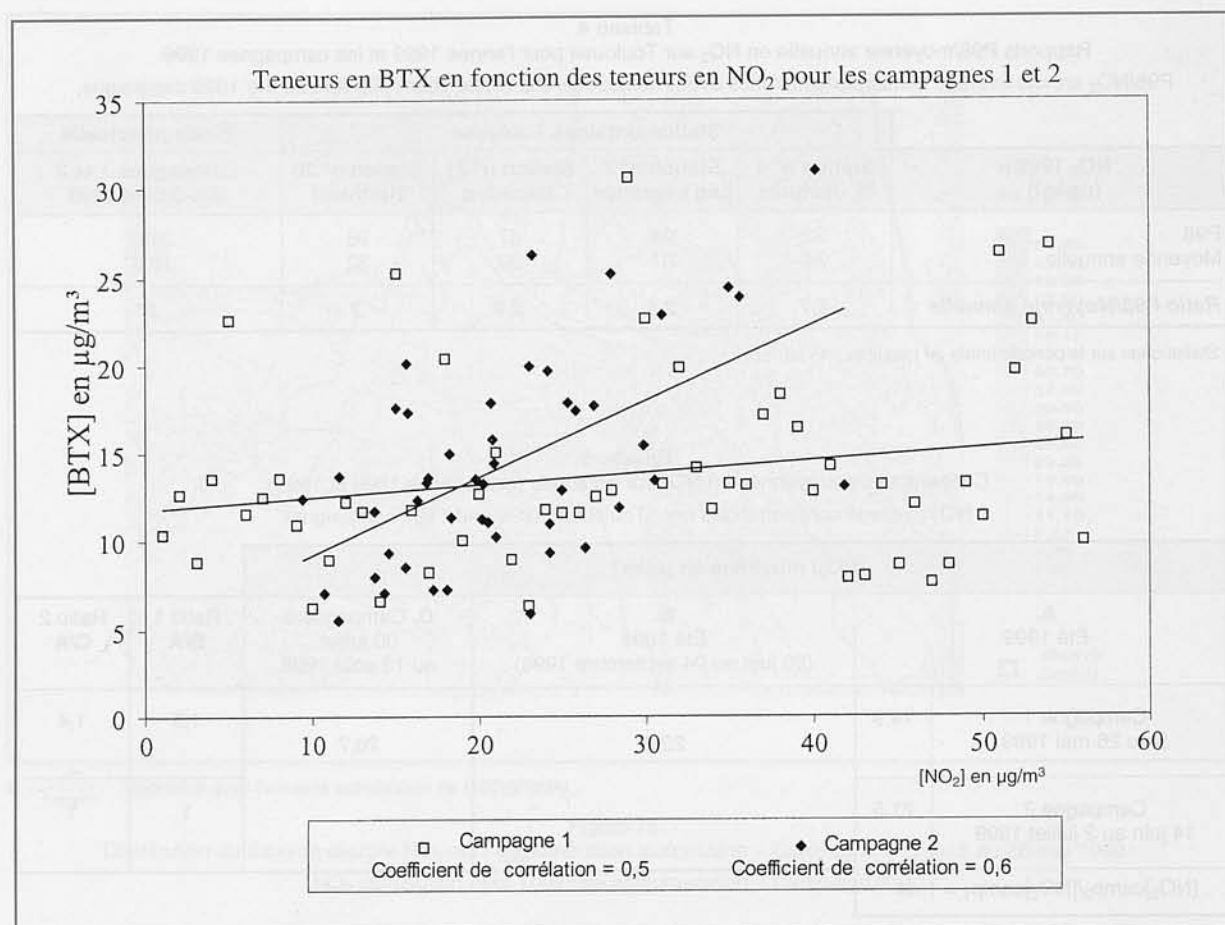


Figure 8.
Relation BTX - NO₂.
BTX - NO₂ relation.

l'agglomération toulousaine sur une période de plusieurs semaines. Nous avons utilisé la technique d'échantillonnage la plus appropriée à ce type d'étude : l'échantillonnage passif. Par leur souplesse d'utilisation et leur coût modéré, les capteurs passifs Palmes pour le NO₂ permettent la mise en route rapide de campagnes de mesures sur une grande échelle. Ils sont très utilisés. En ce qui concerne les tubes Radiello pour les BTX, une collaboration avec un laboratoire spécialisé est nécessaire pour l'analyse différée des prélèvements (extraction et chromatographies CG-FID et CG-MS). Ce type d'études ponctuelles est très intéressant pour obtenir des points de comparaison à intervalles réguliers sur l'ensemble d'une agglomération ou d'une région et définir un lieu représentatif d'un type de pollution, où un capteur fixe peut alors être disposé. C'est pourquoi une telle étude nous paraît indispensable avant toute implantation de station fixe de mesures en continu. Environ 60 sites urbains ont donc été choisis, parmi les plus représentatifs de l'agglomération toulousaine. Les deux campagnes de mesures de BTX et de NO₂, réalisées du 5 au 26 mai 1999 et du 14 juin au 2 juillet 1999, ont permis d'obtenir des points de

comparaison avec des résultats antérieurs relatifs au NO₂ sur Toulouse.

La rose des vents a été similaire pour les deux périodes : deux axes principaux nord-ouest et sud-est, et une vitesse moyenne élevée, ce qui a eu pour effet de diluer les concentrations en polluants et d'influer sur leur direction de propagation. Durant la première campagne, les précipitations très importantes ont eu tendance à diluer la pollution atmosphérique en NO₂ par lessivage de l'air, alors que durant la deuxième campagne, avec des précipitations beaucoup moins importantes, les concentrations en NO₂ ont été supérieures et du même ordre de grandeur que celles mesurées durant l'été 1996. Notons que les précipitations n'ont pas modifié de manière notable les concentrations en BTX d'une campagne à l'autre.

Les cartographies obtenues montrent que les concentrations en BTX et en NO₂ sont maximales au centre de Toulouse et décroissent vers la périphérie. Les zones les plus concentrées sont souvent décalées vers l'est, ce qui s'explique par l'influence dominante des vents d'ouest durant les deux périodes d'échantillonnage.

Nous avons montré, en considérant les rapports des concentrations toluène/benzène et xylènes/benzène, que la pollution par les BTX sur Toulouse est vraisemblablement produite en majorité par les gaz d'échappement automobiles. Nous avons aussi observé que le rapport toluène/benzène est maximal dans le centre-ville et diminue lorsque la distance à la source de pollution automobile augmente.

La concentration moyenne obtenue en benzène sur l'ensemble des deux campagnes à Toulouse est égale à $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est proche de l'objectif de qualité français et bien inférieur à la valeur moyenne de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vers laquelle tendent les directives européennes. Quant à la concentration moyenne en NO_2 obtenue sur l'ensemble des deux campagnes à Toulouse, elle est égale à $18,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est inférieur à la valeur de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fixée par la directive européenne. Les rapports de Khuner en NO_2 entre les capteurs urbains fixes pour l'année 1999 et les mesures des échantillonneurs passifs des campagnes ponctuelles sont du même ordre de grandeur.

Sachant que ces normes sont fixées pour une année, il serait important d'étudier le benzène sur

des périodes annuelles, pour connaître l'évolution de sa concentration et en observer les variations liées aux activités humaines ou aux phénomènes saisonniers ou météorologiques. De plus, la valeur limite officielle de la concentration de benzène contenu dans les carburants étant passée de 5 % à 1 % au 1^{er} janvier 2000, il serait intéressant de reconduire ce cycle d'études afin d'observer les différences qu'une telle réglementation peut engendrer.

Mots clés

Pollution atmosphérique urbaine. Benzène. Toluène. Xylènes. BTX. COV. Dioxyde d'azote. Échantillonneurs passifs.

Keywords

Urban atmospheric pollution. Benzene. Toluene. Xylenes. BTX. VOCs. Nitrogen dioxide. Passive samplers.

Références

1. INRS. Fiches toxicologiques du benzène n° 49 (1992), du toluène n° 74 (1991) et des xylènes n° 77 (1992).
2. SFSP (Société française de santé publique). La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique. Collection Santé et Société 1996 : 4.
3. Snyder R, Kalf GF. A perspective on benzene leukemogenesis. *Crit Rev Toxicol* 1994 ; 24 (3) : 177-209.
4. OMS. Revised WHO Air Quality Guidelines for Europe 1996.
5. Zhang L, Rothman N, Wang Y, Hayes RB, Bechtold W, Venkatesh P, Yin S, Dosimeci M, Li G, Lu W, Smith MT. Interphase cytogenetics of workers exposed to benzene. *Environ Health Perspect* 1996 ; 104 : 1325-9.
6. Lovern MR, Turner MJ, Meyer M, Kedderis GL, Bechtold WE, Schlosser PM. Identification of benzene oxide as a product of benzene metabolism by mice, rats and human liver microsomes. *Carcinogenesis* 1997 ; 18 : 1695-700.
7. Andreoli C, Leopardi P, Crebelli R. Detection of DNA damage in human lymphocytes by alkaline single cell gel electrophoresis after exposure to benzene or benzene metabolites. *Mutat Res* 1997 ; 377 : 95-104.
8. Dégoberet P. Automobile et pollution, Éditions Technip, Paris 1992.
9. Brown RH. The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air (Technical Report), *Pure Appl Chem* 1993 ; 65 : 1859-74.
10. Kozdron-Zabiegala B, Namiesnik N, Przyjazny A. Use of passive dosimeters for evaluation of the quality of indoor and outdoor air. *Indoor Environ* 1995 ; 4 : 189-203.
11. Brown RH. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers : theory and practical considerations. *J Environ Monit* 2000 ; 2 : 1-9.
12. Cocheo V, Boaretto C, Sacco P. High Uptake Rate Radial Diffusive Sampler Suitable for Both Solvent and Thermal Desorption. *Am Ind Assoc J* 1996 ; 57 : 897-904.
13. Maugeri. Fondazione Salvatore Maugeri 1999.

14. Derwent RG, Davies TJ, Delaney M, Dollard GJ, Field RA, Dumitrean P, Nason PD, Jones BMR, Pepler SA. Analysis and interpretation of continuous hourly monitoring data for C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmos Environ* 2000 ; 34 : 297-312.
15. Le Cloirec P. Les composés organiques volatils dans l'environnement, Éditions Lavoisier, Paris 1998.
16. Papazian-Meybeck M, Della Massa JP. Étude de la distribution du dioxyde d'azote sur l'agglomération toulousaine par la méthode des échantillonneurs passifs. Été 1996-Hiver 1996-1997. Évolution sur 5 ans : 1991-92 - 1996-97. *Pollution Atmosphérique* 1998 : 120-34.
17. Pascal P. Traité de Chimie Minérale. Tome III Azote, Phosphore, Arsenic. Industries de l'azote. Éditions Masson 1932 : 143.
18. Stern AC. Air Pollution - Volume I, Air pollution and its effects. Academic Press, New York 1968 : 163-4.
19. Hill AC, Vegetation : a sink for atmospheric pollutants. ACPA. In : Monographies scientifiques sur les polluants chimiques. La pollution par les oxydes d'azote. La Documentation Française, Paris 1974 ; 21 (6) : 341-6.
20. Miller LE. *Journal of Air Pollut Control Assoc* 1958 ; 8 : 138.
21. Guicherit R. Traffic as a source of volatile hydrocarbons in ambient air. *Science Total Environ* 1997 : 201-13.
22. Stevenson KJ, Stacey B, Willis PG. Air Quality at Heathrow Airport Annual Report for 1996, AEA Technology 1997.
23. Gelencser A, Siszler K, Hlavay J. Toluene-Benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources. *Environ Sci Technol* 1997 ; 31 : 2869-72.
24. Khuner. Comparative study on measurement data of nitrogen oxides. Report EUR N° 8613 EN, Directorate General Environnement, Consumer Protection and Nuclear Safety B-1049 Bruxelles 1983.
25. ORAMIP. Étude de la distribution du dioxyde d'azote sur l'agglomération toulousaine par la méthode des échantillonneurs passifs. Été 1996 - Hiver 1996-1997. Évolution sur 5 ans : 1991-92 - 1996-97, Rapport d'étude 1997.