

RAPPORT D'ÉTUDE

21/12/2004

N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd

**Exposition par inhalation au
benzène, toluène, éthylbenzène et
xylènes (BTEX) dans l'air**

Sources, mesures et concentrations

INERIS

Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air

Sources, mesures et concentrations

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD)
Service de l'Environnement Industriel
Bureau de la Pollution Atmosphérique, des Equipements Industriels Energétiques et des Transports
20, avenue de Ségur
75302 PARIS 07 SP

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

F.Del Gratta - M. Durif - Y. Fagault - I. Zdanévitch

PREAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	I. Zdanévitch F. Del Gratta	Y. Fagault	R. Perret
Qualité	Ingénieurs Unité Qualité de l'Air	Ingénieur Unité Qualité de l'Air	Responsable Unité Qualité de l'Air
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	4
2. GÉNÉRALITÉS	5
3. MESURE DANS L’AIR AMBIANT ET L’AIR INTÉRIEUR.....	7
3.1 Prélèvements intégratifs.....	7
3.1.1 Prélèvement actif.....	7
3.1.2 Prélèvement passif.....	9
3.2 Analyse	10
3.2.1 Récupération et préconcentration.....	10
3.2.2 Quantification.....	11
3.3 Analyseurs en continu.....	13
4. MESURE DANS LES LIEUX DE TRAVAIL.....	15
4.1 Prélèvement.....	15
4.1.1 Prélèvement actif.....	15
4.1.2 Prélèvement passif.....	17
4.2 Analyse	17
5. SYNTHÈSE.....	19
6. CONCENTRATIONS DE REFERENCES.....	21
6.1 Valeurs réglementaires	21
6.2 Concentrations ubiquitaires.....	22
7. REFERENCES	25

1. INTRODUCTION

Ce document présente les principales techniques actuellement disponibles pour caractériser les concentrations de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air dans différents contextes : en milieu urbain, rural ou autour d'installations industrielles, mais également dans l'air intérieur et en milieu professionnel.

Il est à destination des acteurs de terrain : laboratoires, bureau d'études, DRIRE qui dans le cadre de leurs activités quotidiennes sont confrontés à la mise en place ou à l'évaluation de ce type d'étude. Sa lecture ne permettra pas de les rendre autonome sur l'ensemble des techniques disponibles, mais contribuera à apporter un éclairage pour les guider en fonction des objectifs recherchés (nature de la caractérisation, résolution temporelle, mobilité et autonomie...).

Une brève synthèse donne également les sources d'émissions majeures de ces composés ainsi que des concentrations de références mesurées dans différents environnements.

Pour plus d'information vous pouvez prendre contact avec :

– Air ambiant et intérieur :

Yoann Fagault (yoann.fagault@ineris.fr)

Isabelle Zdanévitch (isabelle.zdanevitch@ineris.fr)

– Hygiène professionnelle :

Florence Del-Gratta (florence.del-gratta@ineris.fr)

2. GÉNÉRALITÉS

Benzène ¹

Physico-chimie

Le benzène (C₆H₆) est un liquide volatil, avec une odeur aromatique (seuil de détection olfactif entre 1.5 et 4.7 ppm). En fonction de l'environnement, du climat et de la concentration d'autres polluants sa durée de vie dans l'atmosphère varie de quelques heures à quelques jours. La réaction avec les radicaux d'hydroxyle est sa voie de dégradation la plus importante mais il peut être aussi lessivé de l'air par la pluie (légèrement soluble dans l'eau).

Facteur de conversion : 1 ppm = 3.19 mg/m³

Sources

Il peut être émis lors de la synthèse chimique d'hydrocarbures aromatiques substitués (éthylbenzène, phénol, cyclohexane...) et par les fours de cokerie. Outre ces sources industrielles, le benzène est présent naturellement dans le pétrole brut et l'essence (< 1% en volume dans l'essence), les sources majeures d'émission sont les gaz d'échappement automobile mais également l'évaporation de l'essence pendant son stockage, son transport et sa distribution. La combustion du bois et d'énergies fossiles peut contribuer également à l'émission de benzène.

Toluène ²

Physico-chimie

Le toluène (C₆H₅-CH₃) est un liquide non corrosif et volatil avec une odeur aromatique (seuil de détection olfactif varie considérablement, moyenne géométrique de 11 ppm). A cause de sa haute volatilité et de sa faible solubilité dans l'eau, la plupart du toluène contenu dans les eaux se volatilise rapidement dans l'atmosphère. C'est l'hydrocarbure le plus abondant dans la troposphère où sa réaction avec les radicaux hydroxyles est le mécanisme principal de sa destruction (durée de vie de plusieurs jours l'été à plusieurs mois l'hiver).

Facteur de conversion 1 ppm (dans l'air, 25 °C) = 3,76 mg/m³

Sources

Le toluène est produit principalement par la conversion catalytique du pétrole, l'aromatisation d'hydrocarbures aliphatique et par les fours de cokerie.

Il a plusieurs usages industriels (peinture, caoutchouc, imprimerie, cosmétique, adhésifs et résine, réactif pour synthèse d'autres produits chimiques, constituant de carburants). Outre ces sources industrielles il est également présent dans de nombreux produits ménagers (à des taux moyens de 12%).

La plus grande source d'émission est l'usage d'essence. Les usages domestiques de peintures, diluant et la fumée de cigarette représentent les sources principales de toluène dans les environnements intérieurs.

Ethylbenzène ³

Physico-chimie

Ethylbenzène (C₂H₅-C₆H₅) est un liquide sans couleur qui sent comme l'essence (seuil olfactif 2 ppm), il s'évapore à la température ambiante et les vapeurs sont plus lourdes que l'air. Il se dégrade par réaction photochimique dans l'atmosphère (demi-vie de 5,5 heures en été et 24 heures en hiver).

Facteur de conversion : 1 ppm = 4.34 mg/m³

Sources

L'éthylbenzène est présent naturellement dans le goudron, le charbon et le pétrole. Il est utilisé comme réactif de synthèse (styrène principalement), comme dissolvant et entre dans la composition de l'asphalte et des carburants (l'essence contient environ 2% d'éthylbenzène en poids). Les produits de consommation contenant de l'éthylbenzène sont les pesticides, les colles de moquette, les vernis et les peintures et le tabac.

Xylène ³

Physico-chimie

Le xylène ((CH₃)₂-C₆H₄), trois isomères méta, ortho et para) s'évapore et brûle facilement, il est peu soluble dans l'eau. Le seuil de détection olfactif est situé entre 0.08 et 3.7 ppm. Le xylène peut être dégradé par photo oxydation dans l'atmosphère (demi-vie de 0.4 à 1 jour avec les radicaux hydroxyles, plus de 5000 jours avec l'ozone).

Facteur de conversion : 1 ppm = 4.34 mg/m³

Sources

Les xylènes ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, excepté dans la fumée des feux de forêt.

Les sources anthropiques de xylènes sont le raffinage du pétrole et l'utilisation de dissolvants. Il est également présent dans les gaz d'échappement automobile et est émis par évaporation pendant le transport et la distribution d'essence. Les biogaz issus de la décomposition de déchets industriels et municipaux peuvent contenir également des xylènes.

3. MESURE DANS L'AIR AMBIANT ET L'AIR INTÉRIEUR

3.1 PRÉLÈVEMENTS INTÉGRATIFS

Plusieurs procédures de prélèvement sont possibles :

- piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) : par pompage (**prélèvement actif**) ou par diffusion (**prélèvement passif**);
- prélèvement d'air brut dans un canister (enceinte en acier traité intérieurement pour éviter l'adsorption des composés sur la paroi). Cette méthode n'est citée que pour mémoire, car pour le seul prélèvement des BTX, elle est trop lourde en termes de coût de matériel et d'heures de mise en œuvre. Néanmoins, lorsqu'elle est utilisée pour d'autres composés (hydrocarbures légers ou réactifs notamment), elle peut permettre un dosage simultané du benzène ;
- prélèvement réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique (analyseurs BTEX, analyseurs de COV « on-line ») ;

Textes de référence applicables :

- Normes NF EN ISO 16017 partie 1⁴ et 2⁵,
- NF EN 13528 parties 1 à 3⁶, prNF EN 14662 – parties 1 à 5⁷,
- prEN 14412⁸,
- ISO 16000-6⁹ procédure US EPA TO 17¹⁰.

3.1.1 PRÉLÈVEMENT ACTIF

Il est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers des cartouches adsorbantes contenant 1, 2 ou 3 lits d'adsorbants. L'utilisation d'un seul adsorbant suffit pour les BTEX ; les tubes à plusieurs lits permettent d'élargir la gamme des composés piégés, mais nécessitent davantage de précautions d'emploi.

Pour les BTEX il est recommandé d'utiliser les noirs de carbone graphités à surface spécifique moyenne, de l'ordre de 100 m²/g : Carbotrap, Carbopack B, Carbopack X, Carbograph 4.... Ces adsorbants présentent l'avantage d'être peu hydrophiles, ce qui permet de prélever des volumes d'air important, même en présence de fortes humidités relatives, sans piéger de quantités notables d'eau. Le Tenax, très utilisé dans les années 1990, n'est plus guère recommandé pour le benzène car le volume de perçage est très faible. De plus c'est un adsorbant de type polymère qui se dégrade avec le temps et les thermodésorptions successives, ce qui provoque une augmentation du niveau des blancs, et donc ne permet pas de mesurer des quantités très faibles de produit.

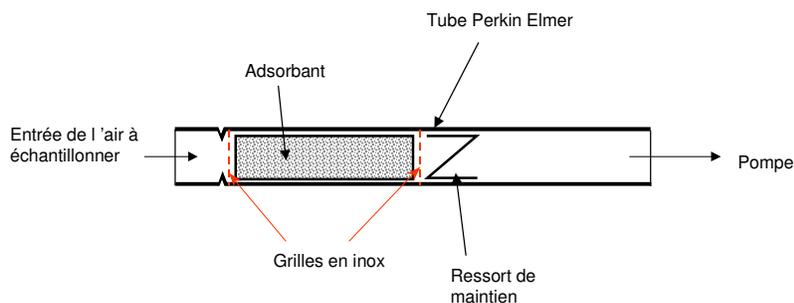


Figure 1 : Principe du tube actif

Pompage : les débits recommandés pour les tubes cités ci-dessus sont compris entre 10 et 200 ml/min. Les volumes recommandés sur le Tenax et le Carbotrap B vont de 1 à quelques litres, 10 au maximum. La combinaison de ces deux paramètres permet de travailler sur des gammes de temps de 10 minutes à plus de deux heures. Au-delà, le risque d'atteindre le volume de rupture pour les composés les plus légers (en particulier le benzène) n'est pas négligeable. Le tableau 1 donne les volumes de sécurité (Safe sampling volumes) extraits de l'annexe A de la partie 1 de la prNF EN 14662.

Note : sur le Carbo-pack X, le NPL (National Physical Laboratory, Teddington, UK) effectue des prélèvements jusqu'à 100 litres à un débit de 10 ml/min, soit une durée d'échantillonnage d'une semaine¹¹.

Adsorbant et quantité dans un tube	Volume de sécurité, l	Température de désorption recommandée, °C
Carbotrap B, 300 mg	40	325
Carbotrap X, 300 mg	500	375
Tenax TA, 200 mg	6	200

Tableau 1 : Volumes de sécurité et température de désorption

Conservation des échantillons : à température ambiante, ils sont stables pendant plusieurs mois.

3.1.2 PRÉLÈVEMENT PASSIF

Il est réalisé à l'aide de tubes à diffusion. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes longues et intègre les variations de concentrations. La durée d'exposition ainsi que la température ambiante sont prises en considération pour la détermination des concentrations en COV. Ce type de prélèvement peut être utilisé pour deux applications :

- soit en individuel pour caractériser l'exposition des personnes
- soit à poste fixe pour obtenir une mesure d'ambiance (en air intérieur comme à l'extérieur).

Il existe deux types de tubes principaux : les tubes axiaux, qui ressemblent beaucoup aux tubes actifs à une zone d'adsorbant, et les tubes radiaux.

Les adsorbants sont les mêmes que pour les tubes actifs, et les précautions d'emploi également qui varie avec :

Le paramètre principal du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps. Ce débit de prélèvement varie avec :

- le composé et l'adsorbant (sous forme d'affinité),
- la concentration et le temps d'échantillonnage, ces deux données étant liées sous la forme d'une dose,
- la température ambiante lors du prélèvement. Celui-ci étant réalisé par adsorption physique, une augmentation de la température rend le piégeage moins efficace. Si la température moyenne lors de l'exposition est trop différente de 25°C, une correction peut être effectuée lors du calcul de la concentration à partir de la masse de produit analysée.

Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer, ils sont munis d'une tête de diffusion qui a pour effet de couper l'effet de vent (*Figure 2*).

La durée de prélèvement dépend de la concentration, mais elle est de 7 à 15 jours typiquement pour les concentrations couramment rencontrées dans l'air ambiant et intérieur. Une durée de prélèvement de un mois à l'air ambiant serait en principe possible, mais n'a pas encore fait l'objet d'une validation, que ce soit en laboratoire ou sur site.

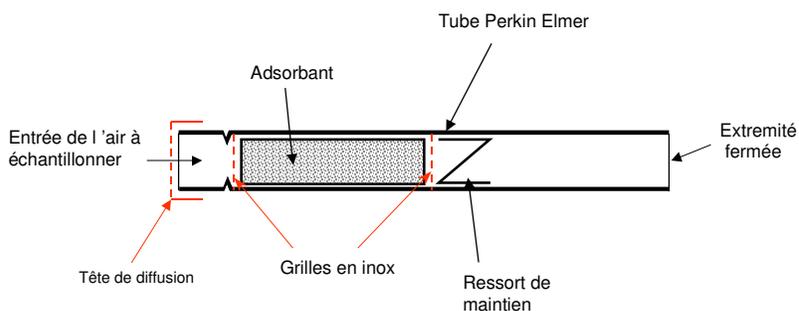


Figure 2 : Principe du tube passif axial

Les tubes radiaux sont du type « Radiello ® » et sont commercialisés par la Fondazione Salvatore Maugeri ¹². La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps poreux cylindrique : l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre et pas seulement sur l'extrémité (Figure 3).

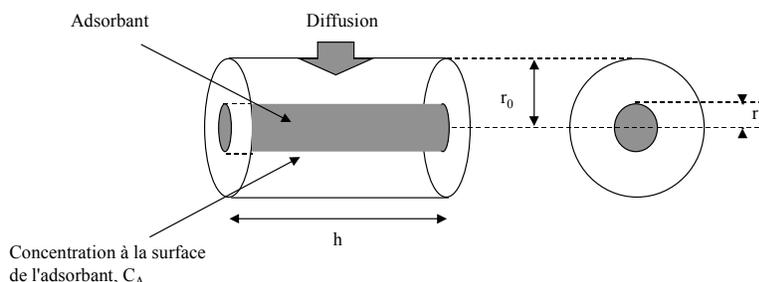


Figure 3 : Principe du tube passif radial

La durée de prélèvement est intermédiaire entre les tubes actifs et les tubes passifs axiaux puisqu'elle va typiquement de 24 h à 7 jours. Contrairement aux tubes axiaux, les tubes radiaux sont bien adaptés pour des prélèvements de courtes durées car leur vitesse de prélèvement est plus élevée. Au-delà de 7 jours, selon l'adsorbant, le débit de prélèvement du benzène peut chuter de 30%. Ce type de tube est également bien adapté à des concentrations faibles (inférieures à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), pour lesquelles les tubes axiaux présentent une incertitude de mesure importante.

3.2 ANALYSE

3.2.1 RÉCUPÉRATION ET PRÉCONCENTRATION

La récupération se fait par thermodésorption (préférable à la désorption par solvant, moins sensible) pour les tubes d'adsorbant. Dans le cas de l'utilisation de canisters, soit on concentre au laboratoire sur un tube d'adsorbant suivie d'une thermodésorption, soit on introduit directement par pompage au travers du piège froid du préconcentrateur.

La faible concentration des BTEX à l'air ambiant (typiquement moins de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les teneurs les plus élevées) impose une étape de préconcentration avant l'analyse. Elle est réalisée à froid sur un piège, en général rempli d'un ou de plusieurs adsorbants. Le piège peut être refroidi par effet Peltier (-30°C en général), par effet vortex ou par introduction de glace carbonique ou d'azote liquide.

Les composés piégés sont ensuite transférés dans le système d'analyse (chromatographie en phase gazeuse) par désorption flash piège sous balayage du gaz vecteur.

3.2.2 QUANTIFICATION

La séparation est réalisée par le passage des COV préconcentrés sur une colonne d'un chromatographe en phase gazeuse, généralement capillaire apolaire, à film épais de diméthylsiloxane : par exemple, Chrompack CP-Sil5 CB, SGE BP1, J&W DB1...

La détection est réalisée soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit par spectromètre de masse (MS). Le FID a l'avantage d'être très stable dans le temps et linéaire sur une grande gamme de concentrations, l'identification des produits se faisant par le temps de rétention sur la colonne. Le spectromètre de masse, plus délicat à gérer en termes d'étalonnage, permet l'identification de produits inconnus.

En fonction des techniques de prélèvement les concentrations sont calculées différemment :

Pour les **prélèvements actifs**, directement en faisant le rapport de la masse analysée par le volume d'air prélevé :

$$C = \frac{m}{V}$$

où : C = concentration massique dans l'air en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

m = masse de produit analysée en ng,

V = volume prélevé en litres.

Pour les **prélèvements passifs**, en tenant compte de la vitesse (ou débit) de prélèvement et de la durée d'exposition, par la formule :

$$C = \frac{m \times 10^6}{U \times t}$$

où : C = concentration massique dans l'air en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
m = masse de produit analysée en μg ,
U = vitesse (ou débit) de prélèvement du tube passif (en ml/min),
T = temps d'exposition en minutes.

Lorsque l'on ne dispose pas de la vitesse de prélèvement expérimentale déterminée en chambre d'exposition, on peut calculer une vitesse théorique pour un tube axial par :

$$U = \frac{D \times A}{L}$$

où : D = coefficient de diffusion dans l'air à 25 °C,
A = section interne du tube,
L = longueur de diffusion dans le tube (tête de diffusion incluse).

Pour un tube radial, la formule peut être trouvée dans l'article de M. BATES (1997)¹³

Correction de température : les débits de prélèvement des tubes passifs sont déterminés (ou calculés à partir des coefficients de diffusion dans l'air) à 25 °C. Pour les prélèvements d'air ambiant, lorsque que la température moyenne est très différente (en particulier plus basse), on doit effectuer une correction de température sous la forme

$$U_T = U_{25} \times \left(\frac{T + 273}{298} \right)^{1/2}$$

où : U_{25} = débit de prélèvement de la littérature, à 25 °C
T = température moyenne lors du prélèvement, en degrés Celsius.

Limites de quantification - blancs : Le plus grand soin doit être apporté au nettoyage des tubes car la limite de quantification dépend principalement de la qualité des blancs. Cette limite peut-être considérée comme étant égale à 3 fois l'écart-type des valeurs des blancs, ramené en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en prenant en compte le volume de prélèvement. Les limites de quantification sont généralement de 0,2 à 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour tous les composés aromatiques (du benzène aux xylènes) pour des durées de prélèvement de 7 jours. Le rapport d'analyse devra présenter les résultats d'un certain nombre de blancs de tubes (typiquement, 1 à 2 par série de 10 tubes).

3.3 ANALYSEURS EN CONTINU

Il s'agit d'appareils principalement utilisés en France par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'air. Il en existe de deux types :

- Des chromatographes de taille réduite, qui ne mesurent que les BTX, parfois également le 1,3-butadiène, et qui tiennent dans des racks 19 pouces. Ils intègrent un dispositif d'aspiration et de préconcentration des COV, une colonne chromatographique, et un ou deux détecteurs (FID et/ou PID : photo ionisation), par exemple le VOC71M Environnement SA, ou le Syntech de Synspec Spectra commercialisé en France par Néréides.
- Des appareils de laboratoire automatisés et installés dans des locaux climatisés. Là aussi, il y a un dispositif de prélèvement, qui envoie les COV directement sur le piège froid du préconcentrateur. Le chromatographe peut être muni de deux colonnes chromatographiques montées en série, la deuxième colonne du type PLOT-alumine permettant la séparation des composés légers. Les appareils à 2 colonnes sont munis de deux détecteurs similaires, des FID en général. Ces appareils permettent la mesure des hydrocarbures, y compris chlorés, de 2 à 10 atomes de carbone au cours d'une même analyse, grâce à la présence des deux colonnes. Exemples : le TCT Chrompack (qui n'est plus commercialisé), le Turbomatrix Perkin Elmer avec option on-line (qui équipe les AASQA¹).

Ces appareils en « continu » donnent en réalité, à cause de la durée de prélèvement et d'analyse, des mesures espacées d'un quart d'heure à une heure (cas des appareils à 2 colonnes). Les servitudes et la maintenance de ces appareils sont plus lourdes que pour les analyseurs en continu des autres polluants de l'air ambiant (ozone, NOx...) car ils ont généralement besoin d'hydrogène pour les flammes des FID, et leur étalonnage est délicat car il met en jeu des bouteilles de mélanges de COV à basses teneurs. Contrairement aux prélèvements par tubes ou canisters, ces analyseurs ne permettent de mesurer les COV (ou les BTX) qu'en un seul point, car du fait de leur coût, il est difficile d'équiper plusieurs points de mesure. Aussi sont-ils utilisés principalement pour la mesure des précurseurs de l'ozone (obligatoire en un point du territoire, d'après la Directive-fille ozone¹⁴) ou la surveillance de sites industriels.

¹ Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

4. MESURE DANS LES LIEUX DE TRAVAIL

Afin de pouvoir réaliser des prélèvements individuels, les systèmes de prélèvement utilisés pour caractériser les expositions professionnelles doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- Etre autonome sur 8 heures (durée moyenne d'un poste de travail)
- Etre robuste et peu encombrant
- Etre portable et léger.

Les prélèvements peuvent être réalisés :

- Soit en individuel pour caractériser l'exposition du personnel
- Soit à poste fixe pour obtenir une mesure d'ambiance.

4.1 PRÉLÈVEMENT

Les prélèvements en milieu professionnel sont réalisés par piégeage des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant) :

- par diffusion (prélèvement passif), ou
- par pompage (prélèvement actif),

Le charbon actif est considéré comme étant le meilleur adsorbant disponible pour le piégeage des BTEX.

4.1.1 PRÉLÈVEMENT ACTIF

Il est essentiel de noter que seul le prélèvement actif convient pour réaliser des mesures de courte durée (exposition aiguë ou pic d'émissions).

Le prélèvement est réalisé par pompage d'un volume d'air à échantillonner à travers un tube garni d'un support adsorbant (Figure 4).

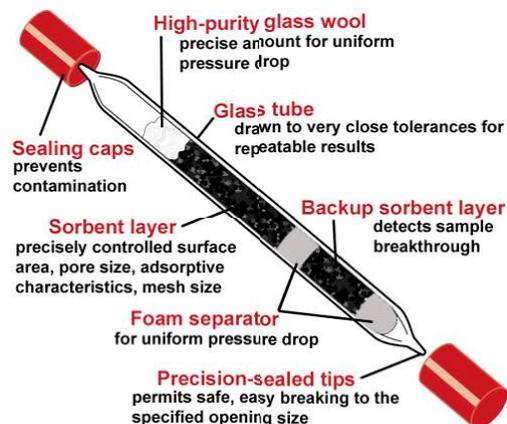


Figure 4 : Exemple de support d'adsorbant

Le débit de pompage doit être choisi en fonction, non seulement, de la durée du prélèvement pour respecter les volumes de prélèvement recommandés, mais aussi en tenant compte de la présence d'autres polluants pouvant s'adsorber sur le support. En effet, pour une durée de prélèvement identique, il faudra prélever à plus bas débit si le polluant recherché est présent dans un mélange s'adsorbant aussi sur charbon actif.

Textes de référence applicables

Normes NF X 43-267 : Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques – Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant (Juillet 2004)¹⁵

Normes NF EN 1076 : Atmosphère des lieux de travail – Tubes à adsorption avec pompage pour la détermination des gaz et vapeurs - Exigences et méthodes d'essai (Août 1997)¹⁶.

Méthode métropol n°055 – Mélange de vapeurs d'hydrocarbures C6 à C12 (janvier 2003)¹⁷.

Méthode métropol n°012 : Hydrocarbures aromatiques (octobre 2002)¹⁸.

Méthode OSHA n°1005 : Benzene (septembre 2002)¹⁹

Méthode OSHA n°12 : Benzene (août 1980)²⁰

Méthode OSHA n°111 : Toluene (avril 1998)²¹

Méthode OSHA n°1002 : xylenes (o-, m-, p-isomers), ethylbenzene (août 1999)²²

Méthode NIOSH n°1500 : Hydrocarbons, 36 – 126 °C BP (août 1994)²³

Méthode NIOSH n°1501 : Hydrocarbons, aromatics (août 1994)²⁴

4.1.2 PRÉLÈVEMENT PASSIF

L'échantillonnage passif peut être utilisé pour déterminer les concentrations moyennes d'exposition des opérateurs, mais ne convient pas au suivi de variations instantanées ou de courtes durées de la concentration. De plus son utilisation en statique dans une atmosphère à basse vitesse d'air est déconseillée.

Il est de plus en plus utilisé en hygiène professionnelle pour son ergonomie (Figure 5) qui assure un échantillonnage représentatif de l'exposition des travailleurs.

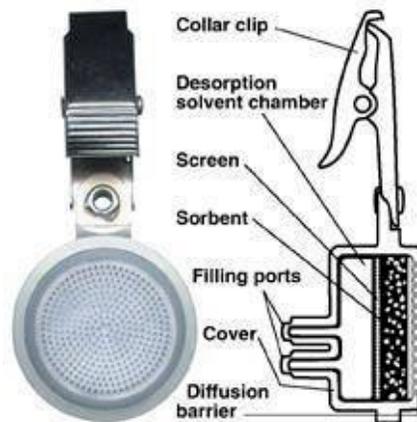


Figure 5 : Exemple de badge utilisé en hygiène professionnelle

Cette solution offre également l'avantage de s'affranchir de tout matériel de prélèvement et son utilisation facile et rapide le rend ainsi utilisable par du personnel non spécialisé (médecins du travail...).

Textes de référence applicables

Normes NF EN 838 : Atmosphère des lieux de travail – Echantillonnage par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs – Prescription et méthode d'essai (janvier 1996)²⁵

Normes NF X 43-280 : Air des lieux de travail – Echantillonnage passif de gaz et vapeurs (novembre 1993)²⁶

Méthode métropol n°C : prélèvement passif – badge GABIE (septembre 2000)²⁷

Méthode OSHA n°1005 : Benzene (septembre 2002)¹⁹

Méthode OSHA n°111 : Toluene (avril 1998)²¹

Méthode OSHA n°1002 : xylenes (o-, m-, p-isomers), ethylbenzene (août 1999)²²

Méthode NIOSH n°4000 : Toluene (diffusive sampler) (août 1994)²⁸

4.2 ANALYSE

Quelle que soit la méthode de prélèvement retenue, les échantillons sont ensuite désorbés dans du disulfure de carbone puis analysés par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

5. SYNTHÈSE

Environnement	Air ambiant			Hygiène								
	Actif	Passif	Continue	Métropol 12 Actif	OSHA 1005 et OSHA 1002 Actif	OSHA 12 Actif	OSHA 111 Actif	Métropol n°C Passif	OSHA 1005 Passif	OSHA 111 Passif	OSHA 1002 Passif	NIOSH 4000 Passif
Polluant	BTEX	BTEX	BTEX	Hydrocarbures aromatiques	Benzène et Xylènes, éthylbenzène	Benzène	Toluène	Multipolluants	Benzène	Toluène	Xylènes, éthylbenzène	Toluène
Technique	Adsorption sur charbon actif Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Tubes axiaux Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM Tubes radiaux Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Chromatographie on-line Analyse FID ou PID	Adsorption charbon actif (TCAN ou TCA) Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Adsorption charbon actif (TCAN) Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Adsorption charbon actif (TCAN) Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Adsorption charbon actif (TCAN) ou Anasorb® 747 Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Adsorption sur G.A.B.I.E. (charbon actif) Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Adsorption sur SKC 575-002 (charbon actif) ou badge 3M® 3520 (membrane composite PTFE + kaolin + charbon actif) Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM		Adsorption sur charbon actif (SKC 575-002) Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM	Adsorption sur charbon actif Analyse sur CPG/FID ou CPG/SM
Débit	10 à 200ml/mn	-	-	Pour TCAN : 10 à 200 mL/min Pour TCA : 1000 ml/min	50 ml/min	200 mL/min	50 ml/min	-	-	-	-	-
Volume recommandé / Durée	1 à 10 L Soit 10mn à 2 heures	7 à 15 jours 24h à 7 jours	Mesure en continue (résolution de ¼ à 1 heure)	TCAN : 3 à 30 L TCA : 45 à 90L	< 12L	10L	< 12L	2 à 8 heures	4 heures	4 heures	4 heures	15 min à 8 heures

6. CONCENTRATIONS DE REFERENCES

6.1 VALEURS RÉGLEMENTAIRES

Air ambiant

Il existe uniquement des valeurs réglementaires pour le benzène (directive 2000/69/CE), en moyennes annuelles :

- 10 µg/m³ entre 2001-2005
- 5 µg/m³ à atteindre en 2010
- 2 µg/m³ objectif de qualité de l'air (décret français 98-360 du 6 mai 1998²⁹).

Recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé pour les BTEX (µg/m³)

Substance	24 heures	Semaine	Année
Benzène	120	-	-
Toluène	-	260	-
Ethylbenzène	-	-	22 000
Xylène	4 800	-	-

Hygiène professionnelle

Substance	Valeur moyenne d'exposition - VME (8 heures)	Valeur limite d'exposition - VLE (15 min)
Benzène	3,25 mg/m ³	-
Toluène	375 mg/m ³	550 mg/m ³
Ethylbenzène	435 mg/m ³	-
Xylènes	435 mg/m ³	650 mg/m ³

6.2 CONCENTRATIONS UBIQUITAIRES

Environnement	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Air ambiant	
- Rural	1.5 (médiane journalière USA) <2 (France 2000 à 2004)
- Urbain	1.2 à 14.6 4 à 6 ⁽³⁰⁾ 3 à <10 (France 2000 à 2004)
- Urbain (Hiver)	2.6 à 7.4
- Urbain (rue « canyon »)	8 à 48
- Proche raffinerie et pétrochimie	5 à 15 (France 2000 à 2004)
Air intérieur	
- Habitat conventionnel	6.5
- Habitat de fumeurs	11
- Chambre d'enfant / extérieur	9.5 / 1.8
- Habitacle de voiture pendant conduite	10 à 120
Hygiène professionnelle (Station service)	
- Remplissage réservoir (zone de respiration)	sans système de captation : 463 (ORAMIP, 2004) 760 avec système de captation 150 (ORAMIP, 2004) 130
- Exposition journalière	150 (avec ou sans système de captation)

Tableau 2 : Concentrations moyennes de benzène dans différents environnements ²

Environnement	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Air ambiant	
- Rural	3 à 5
- Urbain	8 à 62
- Site trafic	2 à 3 fois la concentration de benzène (France 2000 à 2004) 7 à 12 ⁽³⁰⁾
- Proche imprimerie	100 (France 2000 à 2004)
Air intérieur	
- Intérieur ⁴	31.5
- Intérieur/Extérieur	Ratio 3 à 8

Tableau 3 : Concentrations moyennes de toluène dans différents environnements³

Environnement	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Air ambiant	
- Rural	0.4 à 0.8
- Urbain	1.1 (médiane)
Air intérieur	
- Bureaux	0.3 à 0.9
- Habitation	6 à 12
- Habitation : fumeur/non-fumeur	Ratio 1.5
Hygiène professionnelle	
- Imprimerie	270 à 840 (moyenne horaire, n=12)

Tableau 4 : Concentrations moyennes d'éthylbenzène dans différents environnements⁴

Environnement	Concentration (mg/m ³)
Air ambiant	
- Rural	1 (tous les isomères) 0.38 (m et p)
- Urbain	12 (m et p) 1.7 à 3.3 (o) 4.9 à 8.9 (m et p) ³⁰
- Proche source industrielle	3.9 à 16 (m et p)
- Proximité biogaz	0.7 (o) – 3.6 (m) – 1.2 (p)
Air intérieur	
- Habitation	0.2 à 26 (o) 2.9 à 41.5 (m) 17 à 44 (m et p)

Tableau 5 : Concentrations moyennes de xylènes dans différents environnements ⁴

Remarques

Lorsque la source de pollution est le trafic automobile, les concentrations de xylènes et d'éthylbenzène, se trouvent dans de l'air récemment pollué à des concentrations proches ou légèrement inférieures à celle du benzène. Ainsi, les m- et p-xylènes n'étant pas séparés par la procédure analytique généralement employée, ces composés ont une concentration égale à environ le double de celle du benzène. De même, la somme des trois xylènes est sensiblement équivalente à la concentration en toluène.

Lorsque la masse d'air pollué vieillit, les différents aromatiques ayant des vitesses de réaction différentes, les concentrations changent : l'oxydation des hydrocarbures dans la troposphère a lieu principalement avec le radical $\cdot\text{OH}$ pendant le jour, et avec le radical $\text{NO}_3\cdot$ pendant la nuit. Or, il existe des grandes différences de réactivité vis-à-vis de l'oxydation entre les différents BTX :



De ce fait, près des sources, les rapports du type benzène/toluène seront donnés par la source elle-même (composition des carburants, profils des gaz d'échappement etc.). Loin des sources ou lorsque la masse d'air vieillit, les rapports de concentrations sont modifiés, le benzène prenant plus d'importance par rapport aux autres composés.

7. REFERENCES

- ¹ WHO Air Quality Guidelines for Europe (2000), chap. 5-2, benzene : http://www.euro.who.int/document/aig/5_2benzene.pdf
- ² WHO Air Quality Guidelines for Europe (2000), chap. 5-14, toluene : http://www.euro.who.int/document/aig/5_14toluene.pdf
- ³ ATSDR - Toxicological Profile Information Sheet - www.atsdr.cdc.gov
- ⁴ NF EN ISO 16017-1 : Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail : Echantillonnage et analyse des COV par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 1 : échantillonnage par pompage. AFNOR, mars 2001, indice X43-510-1
- ⁵ NF EN ISO 16017-1 : Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail : Echantillonnage et analyse des COV par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire. Partie 1 : échantillonnage par diffusion. Octobre 2003. AFNOR, indice X43-510-2
- ⁶ NF EN 13528 : Qualité de l'air ambiant. Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des concentrations des gaz et vapeurs - exigences et méthodes d'essais. Partie 1 : prescriptions générales (avril 2003, indice X43-060-1). Partie 2 : exigences spécifiques et méthodes d'essais (mai 2003, indice X43-060-2). Partie 3 : guide pour la sélection, l'utilisation et la maintenance (juillet 2004, indice X43-060-3)
- ⁷ prNF EN 14662 : Qualité de l'air ambiant - méthodes normalisées pour le mesurage de la concentration en benzène. 5 parties : prélèvement par pompage suivi de thermodésorption (partie 1) ou désorption par solvant (partie 2), pompage automatique avec analyse chromatographique des gaz in-situ (3), prélèvement par diffusion suivi de thermodésorption (4) ou désorption par solvant (5). Final draft, dec. 2004.
- ⁸ prEN 14412 : Indoor air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Guide for selection, use and maintenance. Final draft, avril 2004
- ⁹ ISO 16000-6 : Indoor air - Part 6 : Determination of VOC in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID. Final draft, déc 2003. A paraître.
- ¹⁰ US EPA : « Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. Compendium method TO17 (determination of COV in ambient air using active sampling onto sorbent tubes), second edition ». Ref. EPA/625/R-96/010b, janvier 1997, 49 pp. (site internet : <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>).
- ¹¹ Martin N. A., Marlow D. J., Henderson M. H., Goody B. A., Quincey P. G. : « Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers ». Atmospheric Environment, Volume 37, 2003, pp 871-879
- ¹² Fondazione Salvatore Maugeri : site web : http://www.radiello.com/francais/index_fr.html

- ¹³ **BATES M., GONZALEZ-FLESCA N., COCHEO V., SOKHI R. (1997) :** « Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption ». *Analyst*, vol 122, pp 1481-1484
- ¹⁴ **Directive 2002/3/EC , OJ L 67, 9.3.2002, p 14 :** “Directive du Parlement Européen et du Conseil du 12 Février 2002 relative à l’ozone dans l’air ambiant”
- ¹⁵ **NF X43-267 :** Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant (Juillet 2004, indice X 43-267)
- ¹⁶ **NF EN 1076 :** Atmosphère des lieux de travail - Tubes à adsorption avec pompage pour la détermination des gaz et vapeurs - Exigences et méthodes d’essai (août 1997, indice X 43-286).
- ¹⁷ **Méthode métropol n°055 -** Mélange de vapeurs d’hydrocarbures C6 à C12 (janvier 2003)
- ¹⁸ **Méthode métropol n°012 :** Hydrocarbures aromatiques (octobre 2002)
- ¹⁹ **Méthode OSHA n° 1005 :** Benzene (septembre 2002)
- ²⁰ **Méthode OSHA n° 12 :** Benzene (août 1980)
- ²¹ **Méthode OSHA n° 111 :** Toluene (avril 1998)
- ²² **Méthode OSHA n° 1002 :** xylenes (o-, m-, p-isomers), ethylbenzene (août 1999)
- ²³ **Méthode NIOSH n° 1500 :** Hydrocarbons, 36 - 126 °C BP (août 1994)
- ²⁴ **Méthode NIOSH n° 1501 :** Hydrocarbons, aromatics (août 1994)
- ²⁵ **NF EN 838 :** Atmosphère des lieux de travail - Echantillonnage par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs - Prescription et méthode d’essai (janvier 1996, indice X 43-278).
- ²⁶ **NF X 43-280 :** Air des lieux de travail - Echantillonnage passif de gaz et vapeurs (novembre 1993, indice X 43-280)
- ²⁷ **Méthode métropol n° C :** prélèvement passif - badge GABIE (septembre 2000)
- ²⁸ **Méthode NIOSH n° 4000 :** Toluene (diffusive sampler) (août 1994)
- ²⁹ **Décret n° 98-360 du 6 mai 1998** relatif à la surveillance de la qualité de l’air et ses effets sur la santé et sur l’environnement, aux objectifs de qualité de l’air, aux seuils d’alerte et aux valeurs limites. *Journal Officiel de la République Française*, 13 mai 1998, p 7196
- ³⁰ **ZDANEVITCH I., GONZALEZ-FLESCA N., BASTIN E. (2001) :** « Influence of vehicle traffic reduction in a town centre on BTX pollution ». *Int. J. Vehicle Design*, vol. 27, n° 1-4, pp 105-117
- ³⁰ « Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère » - Académie des Sciences, rapport n° 30, octobre 1993 (Editions TEC DOC Lavoisier).



INERIS

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99