



## 1,3-BUTADIÈNE<sup>1</sup>

---

Les retombées atmosphériques issues des émissions d'une ICPE, constituées de gaz et/ou de particules, pourront conduire, en fonction des substances et de l'usage des milieux, à une exposition directe (par inhalation) ou indirecte (par ingestion) des populations. L'objectif d'une surveillance environnementale est donc de disposer de résultats de mesure qui vont permettre de déterminer si ces retombées atmosphériques risquent de dégrader l'environnement et le cas échéant si cette dégradation peut provoquer des effets sanitaires sur la population générale. Le Guide sur la surveillance dans l'air autour des installations classées s'attache à expliquer la méthodologie générale pour réaliser correctement une surveillance environnementale.

Le présent document, quant à lui, complète le guide général en présentant les principales caractéristiques physico-chimiques, les valeurs de gestion et niveaux mesurés dans l'air ambiant et/ou dans les dépôts atmosphériques, ainsi que les méthodes de mesures appropriées pour une substance donnée.

---

**Nom de la Direction en charge du rapport :** Direction Milieux et Impacts sur le Vivant

**Rédaction :** MIGNE Virginie, CLAUDE Théo

**Vérification :** QUERON Jessica

**Approbation :** MORIN Anne

## 1. Physico-chimie<sup>2, 3, 4</sup>

Le 1,3-butadiène (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) est un gaz incolore (n° CAS : 106-99-0) d'odeur légèrement aromatique (semblable à celle de l'essence automobile). Son seuil olfactif se situe entre 0,5 à 2 ppm.

Étant donné sa forte volatilité et sa faible solubilité dans l'eau, le 1,3-butadiène se retrouve essentiellement dans l'atmosphère sous forme gazeuse. Il est dégradé par les radicaux hydroxyles principalement, et par l'ozone, les radicaux nitrates et l'oxygène dans une moindre mesure. Sa demi-vie dans l'air varie en fonction de l'oxydant, de 6 h en présence de radicaux hydroxyles à 37 h en présence d'ozone. Ses produits de dégradation sont l'acroléine et le formaldéhyde.

## 2. Valeurs de gestion dans l'air ambiant

Le 1,3-butadiène est classé cancérogène avéré pour l'Homme (groupe 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC, 2008, 2012) et en tant que cancérogène de catégorie 1A (peut provoquer le cancer) en Europe selon le règlement CLP.

Deux VTR chroniques, par voie respiratoire, ont été élaborées en 2022 puis révisées en 2023 pour le 1,3-butadiène par l'Anses<sup>5</sup> :

- une VTR chronique à seuil à 2 µg/m<sup>3</sup>,
- une VTR cancérogène : Excès de Risque Unitaire (ERU) = 7,5.10<sup>-7</sup> (µg/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>.

## 3. Niveaux mesurés dans différents types de milieux atmosphériques<sup>2, 6</sup>

*Ces niveaux sont donnés à titre indicatif, il est recommandé de vérifier si des données plus récentes ou plus spécifiques à la situation étudiée sont disponibles en France.*

Étant donné sa forte volatilité et sa faible solubilité dans l'eau, le 1,3-butadiène se retrouve essentiellement dans l'atmosphère. Les sources d'émission sont essentiellement anthropiques. Les feux de forêts sont considérés comme les seules sources naturelles d'émission de 1,3-butadiène dans l'air. Les émissions de 1,3-butadiène les plus importantes se produisent en milieu industriel.

Dans l'industrie, les émissions de 1,3-butadiène sont principalement diffuses (c'est-à-dire non canalisées). Dans le secteur de la chimie, les émissions diffuses représentent plus de 99,5% des émissions totales dans l'air<sup>7</sup>.

En France, les premières mesures à l'air ambiant ont été réalisées au début des années 2000 par l'Ineris et certaines AASQA. Les niveaux mesurés étaient alors inférieurs à 0,1 µg/m<sup>3</sup> en air rural (Ineris, 2004<sup>8</sup>), de l'ordre de 0,2 à 0,7 µg/m<sup>3</sup> en air urbain, et plus de 10 µg/m<sup>3</sup> sur un site industriel (LCSQA, 2003<sup>9</sup>).

Une comparaison des niveaux de concentration en 1,3-butadiène menée par Air Normandie<sup>10</sup> en 2015 a montré des concentrations moyennes annuelles en France comprises entre 0,11 µg/m<sup>3</sup> (Strasbourg en 2013) et 1,7 µg/m<sup>3</sup> (Feyzin en 2007) et des maxima horaires jusqu'à 380 µg/m<sup>3</sup>, notamment à proximité de sites émetteurs (ex. : Feyzin en 2014). Plus récemment,

Atmo Nouvelle-Aquitaine<sup>11</sup> a mesuré des concentrations inférieures à 0,5 µg/m<sup>3</sup> sur 4 sites (2 sites urbains et 2 sites sous influence de trafic routier important) en 2022.

De 2009 à 2011, AtmoSud a évalué les concentrations annuelles en 1,3-butadiène dans deux secteurs de sa zone de surveillance : Berre l'Etang et Martigues Lavéra. Les concentrations annuelles observées sont, pour la plupart, comprises entre 0,5 et 0,9 µg/m<sup>3</sup>, à l'exception des sites de Berre Stade et Berre Port, qui présentent des concentrations de l'ordre de 2,5 µg/m<sup>3</sup> et témoignent de l'influence d'une source d'émission d'origine industrielle.

Plus récemment, les valeurs de fond, extraites de la base Geod'Air<sup>12</sup> sur la période 2019-2021, sont issues d'une station de type fond urbain et d'une de type fond péri-urbain. La concentration moyenne enregistrée est respectivement de 0,08 µg/m<sup>3</sup> et de 0,1 µg/m<sup>3</sup>.

En 2018, dans le cadre de ses travaux d'expertise sur les polluants émergents, l'Anses a également étudié les données issues de campagnes de mesures menées par les AASQA. Il ressort que les concentrations en 1,3-butadiène dans l'air extérieur sont de l'ordre du µg/m<sup>3</sup>. Les niveaux sont légèrement plus élevés dans le cas des campagnes de mesure réalisées dans des situations spécifiques (proximité d'activités industrielles ou multi-source).

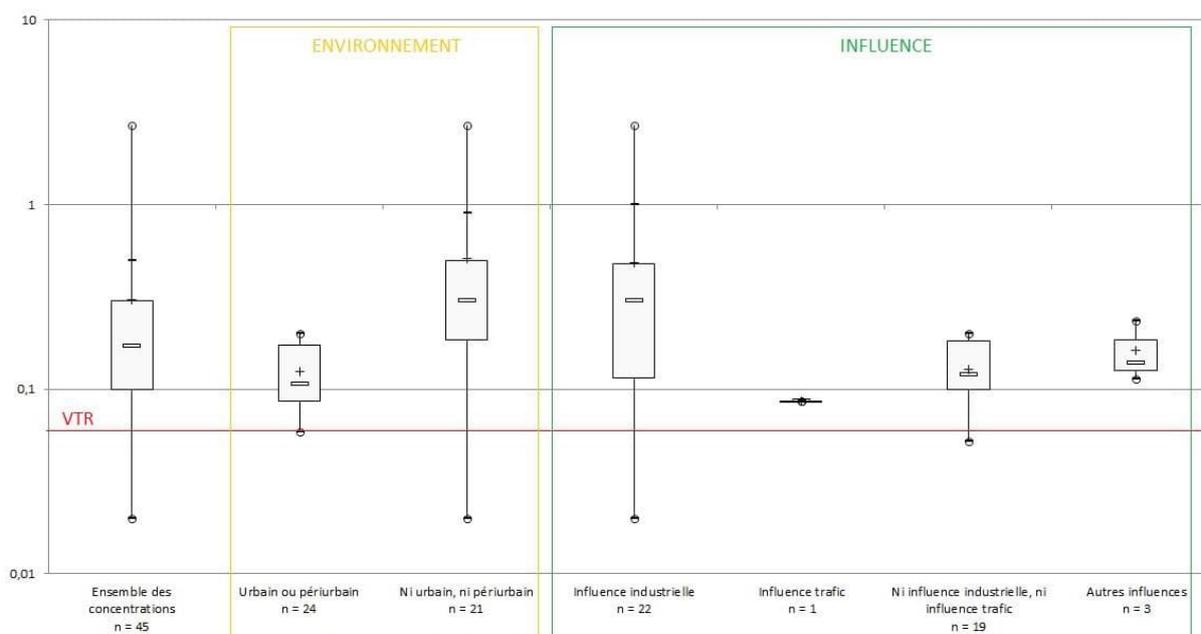


Figure 1 : Concentrations moyennes des campagnes de mesures du 1,3-butadiène (µg/m<sup>3</sup>) selon différentes typologies (échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées)

De cet exercice, le 1,3-butadiène a été classé par l'Anses comme polluant prioritaire pour une hiérarchisation en vue d'une surveillance future.

Pour résumer, ces dix dernières années, les niveaux mesurés dans l'air ambiant hors influence industrielle couvrent des gammes allant de quelques dizaines de ng/m<sup>3</sup> dans les zones rurales (Sauvage et al., 2009) jusqu'à quelques centaines de ng/m<sup>3</sup> dans les zones urbaines (< 0,5 µg/m<sup>3</sup>).

Les teneurs sont beaucoup plus variables dans les zones sous influence industrielle et peuvent aller de plusieurs  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  jusqu'à une centaine de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Detournay, 2011, Gallego et al., 2018), mais ces concentrations connaissent une nette tendance à la baisse depuis quelques années dans plusieurs pays (Grande-Bretagne, Etats-Unis/Texas, Suède, Espagne/Catalogne).

Enfin, quelques valeurs françaises en zone rurale sont disponibles sur le site du programme européen EMEP. Les mesures ont été réalisées par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai (ENSMD) et sont disponibles en ligne<sup>13</sup>.

#### 4. Autres valeurs de comparaison

Au Royaume-Uni, le 1,3-butadiène est concerné par le UK Air Quality Strategy avec un objectif de concentration moyenne annuelle maximale de  $2,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dans l'air ambiant.

Au Canada, la province de l'Ontario a inscrit le 1,3-butadiène dans sa liste de substances concernées par le Ambient Air Quality Criteria (AAQCs). Ces critères fixent les concentrations maximales désirées d'un contaminant dans l'air, ces dernières dépendent des cibles qu'elles visent à protéger (santé, environnement). Pour la protection de la santé, les valeurs pour le 1,3-butadiène sont 2 et  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivement pour une concentration moyenne annuelle et journalière.

#### 5. Méthodes de mesures des concentrations

Pour le 1,3-butadiène, la voie d'exposition aux retombées atmosphériques est l'inhalation. Dans ce cas, seules les concentrations dans l'air sont mesurées.

Les mesures du 1,3-butadiène dans l'air sont réalisées soit par des méthodes manuelles, donnant des mesures intégratives, soit par des mesures automatiques, permettant un suivi en continu.

A ce jour, il n'existe pas, au niveau international comme européen, de norme spécifique pour la mesure du 1,3-butadiène à l'air ambiant. Cependant, les normes couvrant les mesures de COV (dont par exemple les précurseurs d'ozone) sont applicables moyennant un certain nombre de précautions. Par exemple, pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, la colonne de séparation devra être choisie de façon à séparer les COV légers (de 2 à 6 atomes de carbone) de façon à éviter les co-élutions.

##### 5.1. Méthodes manuelles actives

Le prélèvement actif peut être réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers un tube contenant un ou plusieurs adsorbants séparés par des grilles ou dans un canister.

Pour les tubes de prélèvement, d'après les travaux du NPL (Martin et al, 2005<sup>14</sup>) dans les années 2000, l'adsorbant le mieux adapté au prélèvement actif du 1,3-butadiène est le Carbopack X. Le Carbopack X peut également être utilisé en combinaison avec d'autres adsorbants pour élargir la gamme de composés piégés. Ainsi, dans la littérature il est souvent associé à un

adsorbant moins capacitif tel que le Carbotrap (B ou C) et à un tamis moléculaire très capacitif, comme le Carboxen 569 ou le Carbosieve SII.

Le débit optimal sur des tubes d'adsorbant de diamètre externe ¼" va de 10 à 200 ml/min (EPA TO-17). Les débits de prélèvement, reportés dans la littérature dans le cas de tubes remplis de Carbo-pack X vont typiquement de 5 (Martin et al., 2005) à 70 ml/min (Gallego et al., 2018<sup>15</sup>).

En fonction du débit opéré, de la masse d'adsorbant, des modalités de prélèvement retenues et des caractéristiques environnementales (température et humidité relative notamment), la durée de prélèvement peut varier de quelques minutes à 24 heures et même atteindre plus rarement 7, voire 14 jours, si le pompage est par exemple effectué alternativement sur deux tubes distincts.

Pour les tubes remplis de Carbo-pack X et dans le cas du 1,3-butadiène, la conservation peut aller jusqu'à plusieurs jours à température ambiante et jusqu'à plusieurs semaines s'il est conservé à froid (< 4°C) sans toutefois dépasser un mois.

Pour les canisters, les prélèvements s'effectuent sur plusieurs heures (généralement entre 4 et 24 heures). Ils sont équipés d'un système de régulation de débit pour des prélèvements à des débits situés entre 4 et 50 mL/min. Les canisters permettent le prélèvement simultané d'une large gamme d'hydrocarbures. Contrairement au prélèvement sur tubes, l'humidité est nécessaire à la conservation des COV prélevés en canisters : humidité ambiante (autour de 40-50 % HR) pour les canisters électropolis. Ce phénomène est moins critique dans les canisters revêtus de silice amorphe : un taux d'humidité de 10 % peut suffire. Les prélèvements d'air ambiant sont donc *a priori* plus stables dans les canisters recouverts d'une couche de silice amorphe. L'analyse doit être faite dans les 8 jours qui suivent le prélèvement.

## 5.2. Méthodes manuelles passives

Le prélèvement passif est réalisé à l'aide de tubes à diffusion, cartouches contenant un adsorbant. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes de plusieurs jours et fournit une concentration moyenne, intégrant les variations de concentration. La durée d'exposition ainsi que les conditions de température ambiante sont prises en compte pour la détermination de la concentration en composé recherché. Il existe deux types de tubes : les tubes à diffusion axiale et les tubes à diffusion radiale. Les adsorbants utilisés sont les mêmes que ceux présentés précédemment pour les tubes actifs.

- Les tubes radiaux les plus utilisés sont les tubes Radiello<sup>®</sup>. La cartouche contenant l'adsorbant est introduite dans un corps diffusif cylindrique et l'adsorption se fait sur toute la surface du cylindre. Leur débit de prélèvement est plus élevé que celui des tubes axiaux. Cependant, il semble que le prélèvement sur les tubes axiaux présente une sous-estimation des concentrations lorsque le prélèvement est effectué sous influence industrielle, pour des niveaux supérieurs à 1 µg/m<sup>3</sup> (Gallego et al., 2018). Pour le 1,3-butadiène, la durée de prélèvement peut varier typiquement de 8 heures pour les mesures d'exposition professionnelle à 7 jours pour les mesures réalisées en air ambiant avec la possibilité d'aller jusqu'à 30 jours de prélèvement. Pour une exposition de 7 jours,

le débit de prélèvement est égal à 4,7 ml/min pour des concentrations attendues inférieures à 2,26 µg/m<sup>3</sup>. Dans ces conditions, la limite de détection est de 0,03 µg/m<sup>3</sup>. Des travaux récents semblent indiquer que cette méthode n'est pas adaptée pour des mesures dans des milieux sous influence industrielle, la quantité de 1,3-butadiène piégée étant fortement minorée en comparaison à celle obtenue par des prélèvements actifs réalisés pour couvrir la même période.

- Les tubes axiaux sont principalement de type Perkin Elmer®. Ils présentent des débits de prélèvement cinquante fois plus faibles que les débits de prélèvement sur tube Radiello®.

Le choix du type de tube se fera en fonction de la durée de prélèvement et de la concentration attendue. La durée de prélèvement dépend de la concentration. Elle est en général de 7 à 15 jours pour les concentrations généralement rencontrées dans l'air ambiant. Les préleveurs axiaux ont des débits d'échantillonnage plus faibles, ils sont donc intéressants pour échantillonner le 1,3-butadiène en concentrations élevées sur des durées égales ou supérieures à 24 heures.

La récupération des composés adsorbés sur le tube se fait par thermodésorption. L'étape de thermodésorption est suivie d'une étape de préconcentration sur un piège froid et analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection soit FID soit par spectrométrie de masse.

### 5.3. Méthodes automatiques

La mesure du 1,3-butadiène peut être réalisée à l'aide d'analyseurs automatiques initialement développés pour la surveillance des BTEX et adaptés au 1,3-butadiène, qui est un hydrocarbure plus léger. Il s'agit généralement de chromatographes en phase gazeuse de taille réduite (contenus dans un rack 19 pouces ou moins), avec un détecteur à ionisation de flamme, à photo-ionisation ou à conductivité thermique. Sur ces appareils, la colonne chromatographique doit être adaptée à la détection d'hydrocarbures légers (2 à 5-6 atomes de carbone) pour éviter le risque de co-élution.

Le 1,3-butadiène est également mesuré par les chaînes analytiques thermodésorbiteur - chromatographe en phase gazeuse - spectromètre de masse, mis en œuvre notamment pour la mesure des COV précurseurs d'ozone.

En raison de la durée de prélèvement et d'analyse, ces appareils donnent des mesures quart-horaires (semi-horaires ou horaires pour les chaînes analytiques).

Il existe aussi des techniques émergentes de mesure continue, permettant un échantillonnage plus rapide pour suivre finement les variations de concentration en 1,3-butadiène. Celles-ci sont déjà mises en œuvre à l'échelle du laboratoire mais ne sont pas encore utilisées en routine par les réseaux de mesure de qualité de l'air en France et ne sont que rarement déployées sur le terrain dans un cadre de surveillance industrielle. Il existe différentes technologies de détection dont les techniques de spectrométries de masse à ionisation chimique allant du SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry) au CI-ToF-MS (*Chemical ionization – Time of fly – Mass spectrometry*) ainsi que celles de spectrométrie d'absorption infrarouge par balayage laser haute résolution ou par transformée de Fourier.

## 5.4. Synthèse

Méthodes		Normes	Résolution temporelle	Gamme de concentrations	Commentaire
Mesures intégrées	Tube actif	USEPA TO-1711, NF EN ISO 16017-110	Quelques heures (de 10 à 200 mL/min)	0,01 µg/m <sup>3</sup> (LQ) à ≈ 100 µg/m <sup>3</sup>	Prélèvement simultané d'une large gamme d'hydrocarbures (sur tubes à plusieurs adsorbants) Volume prélevé sur Carpopack X : jusqu'à 100 L Prélèvement plus stable que le canister (si stocké à froid 4 C)
	Canister	US EPA TO14A <sup>16</sup> , TO15 <sup>17</sup>	Jusqu'à 24 h	0,01 µg/m <sup>3</sup> (LQ pour une détection par CG/SM) à plusieurs centaines de µg/m <sup>3</sup> 0,1(LQ) à 0,2 µg/m <sup>3</sup> par GC/FID	Prélèvement simultané d'une large gamme d'hydrocarbures Stabilité du prélèvement ≈ 8 jours
	Tube passif radial	NF EN ISO 16017-212	De 1 à 7 jours	0,1 µg/m <sup>3</sup> (FID) ou 0,01 µg/m <sup>3</sup> (SM) à ≈ 1 µg/m <sup>3</sup> pour un prélèvement d'une semaine	Ne semble pas adapté au 1,3-butadiène lorsque les concentrations sont supérieures à 1 µg/m <sup>3</sup> En hygiène professionnelle (8h), la LQ est supérieure (1 µg/m <sup>3</sup> ) mais la gamme est plus étendue (≈ 100 µg/m <sup>3</sup> )
Méthodes automatiques	Analyseur 19 "	NF EN 14662-361	Quart horaire		Adapter l'appareil pour le 1,3-butadiène (possibilité de co-élution)
	Chaîne d'analyse	NF EN 14662-361	Demi-heure ou heure	0,01 µg/m <sup>3</sup> (LQ pour une détection par CG/SM) à plusieurs centaines de µg/m <sup>3</sup>	

## 6. Références

---

<sup>1</sup> <https://substances.ineris.fr/fr/substance/72>

<sup>2</sup> Ineris, 2021 - 1,3-Butadiène : Sources, émissions et expositions – Synthèse. Ineris-204109-2720448-v1.0

<sup>3</sup> Inrs, 2012 - Fiche toxicologique n°241 : 1,3-Butadiène

<sup>4</sup> Ineris, 2019 - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 1,3-Butadiène - DRC-19-180735-05277A

<sup>5</sup> Anses, 2023 – Valeurs toxicologiques de référence : le 1,3-butadiène. Avis révisé de l'Anses relatif à l'élaboration de VTR long terme et cancérigène sans seuil par voie respiratoire pour le 1,3-butadiène (CAS n°106-99-0). Novembre 2023. <https://www.anses.fr/fr/system/files/VSR2019SA0073Ra.pdf>

<sup>6</sup> LCSQA, 2021 – Polluants émergents : 1,3-butadiène. Méthodes disponibles pour la détermination des concentrations et niveaux rencontrés dans l'air ambiant. [https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/LCSQA2020-%2013-butadi%C3%A8ne\\_Methodes\\_determination\\_concentration.pdf](https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/LCSQA2020-%2013-butadi%C3%A8ne_Methodes_determination_concentration.pdf)

<sup>7</sup> EIPPCB, 2023 - Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Gas Management and Treatment Systems in the Chemical Sector, Publications Office of the European Union, doi:10.2760/220326, JRC131915. [https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2023-01/WGC\\_BREF\\_2023\\_for\\_publishing%20ISSN%201831-9424\\_final\\_1\\_revised.pdf](https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2023-01/WGC_BREF_2023_for_publishing%20ISSN%201831-9424_final_1_revised.pdf)

<sup>8</sup> Ineris, 2004 - Résultats de la campagne de mesures du 1,3-butadiène de septembre 2004 – Lanxess, site de la Wantzenau (mesures sur le site confidentielles ; les concentrations citées ici sont celles du réseau de mesure ASPA)

<sup>9</sup> LCSQA 2003 - Investigations sur les méthodes de prélèvement légères du butadiène - Exposition des populations au butadiène. Rapport référence INERIS-DRC-ERSA-NGo-2003-25194 – n° 140/03 – LCSQA-Convention 53/99

<sup>10</sup> <http://www.atmonormandie.fr/Publications/Publications-telechargeables/Rapports-d-etudes/Suivi-du-1-3-butadiene-sous-les-vents-d-OMNOVA-Solutions>

<sup>11</sup> Atmo Nouvelle-Aquitaine, 2023 - Mesures régionales de l'ammoniac et du 1.3-butadiène, campagne 2022 - <https://www.atmo-nouvelleaquitaine.org/publications/mesures-regionales-de-lammoniac-et-du-13-butadiene-campagne-2022>

<sup>12</sup> Données de la base Geod'Air disponibles sur <https://www.geodair.fr/donnees/consultation>

<sup>13</sup> Site du programme European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) - <http://ebas.nilu.no>. Consulté le 04/03/2022

<sup>14</sup> Martin NA, Duckworth P, Henderson MH et al., 2005 - Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X. Atmospheric Envir. Vol 36 n° 6, pp 1069-1077

<sup>15</sup> Gallego, E., F. J. Roca, J. F. Perales and E. Gadea, 2018. Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS. Science of the Total Environment 618: 1440-1448

<sup>16</sup> US-EPA, 1999 - Compendium Method TO-14A : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography ; U.S. Environmental Protection Agency - EPA/625/R-96/010b - January 1999

<sup>17</sup> US-EPA, 1999 - Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition / Compendium Method TO-15 : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS) ; U.S. Environmental Protection Agency - EPA/625/R-96/010b- January 1999