

# RAPPORT D'ETUDE

*Du 18 octobre 2001 au 23 janvier 2004*

## SURVEILLANCE DES HAP SITE URBAIN DE MARSEILLE CINQ AVENUES



Photo Airmaraix 1998



Date de publication : Août 2004



Référence dossier : DR/DN01

Surveillance de la qualité de l'air de l'Est des Bouches-du-Rhône, du Var et du Vaucluse

67-69, avenue du Prado 13286 Marseille Cedex 6 – Tel : 04 91 32 38 00 – Fax : 04 91 32 38 29 – Internet : [www.airmaraix.com](http://www.airmaraix.com) – Serveur téléphonique : 04 91 32 6 327



# SOMMAIRE

## I - PRESENTATION DE L'ETUDE 3

---

### I-1 PRESENTATION DU SITE DE MARSEILLE CINQ AVENUES

Localisation

Principales caractéristiques de la station de mesures

### I-2 PROTOCOLE

## II - RESULTATS - DISCUSSION 6

---

## III - CONCLUSION 9

---

# PRESENTATION DE L'ETUDE

En 2001, Airmaraix a lancé la mesure des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ou HAP. Cette surveillance s'inscrit dans le cadre d'un programme national pilote financé par l'ADEME. La coordination technique du programme est effectuée par l'INERIS.

L'objectif de ces mesures est de tester le protocole d'analyse de ces composés (prélèvement, conditionnement des échantillons, analyse) et d'évaluer les niveaux pour les composés ciblés par un projet de directive européenne, notamment le benzo-a-pyrène.

Le site de mesures est le site urbain Marseille de Cinq Avenues. Les prélèvements des phases gazeuses et particulaires sont effectués un jour par semaine à l'aide d'un préleveur haut débit (30 m<sup>3</sup>/h) de marque Digital configuré en PM<sub>10</sub>. L'analyse est réalisée au Laboratoire de Chimie et Environnement de l'Université de Provence sous la direction du professeur Henri Wortham par la société C2S. La famille des HAP recouvre un ensemble complexe d'espèces organiques souvent présentes à la fois en phase vapeur et particulaire dans l'air. Certains de ces composés sont particulièrement toxiques. Les HAP mesurés ont été choisis en fonction de leur toxicité reconnue (HAP appartenant à la liste proposée par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) ou l'EPA (Américain), ainsi que par leur capacité à être des traceurs de sources et de la faisabilité de la mesure (disponibilité de méthodes analytiques).

## HAP ciblés dans le cadre de l'étude

HAP	Formule	Phase	Toxicité IARC <sup>1</sup> /EPA	Sources principales <sup>2</sup>	Indicateurs d'inventaires d'émission <sup>3</sup>
<b>Phénanthrène (PHE)</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Gaz/particule	US-EPA	<b>DIESEL/ RAFFINERIE PETROLE</b>	
<b>Anthracène (ANT)</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Gaz/particule	US-EPA	<b>RAFFINERIE PETROLE</b>	
<b>Fluoranthène (FL)</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Gaz/particule	US-EPA	<b>CHAUFFAGE DOMESTIQUE/DIESEL</b>	<b>BORNEFF</b>
<b>Pyrène (PY)</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Gaz/particule	US-EPA	<b>CHAUFFAGE DOMESTIQUE/DIESEL</b>	
<b>Benzo[a]anthracène (BaA)</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	CIRC 2A/US-EPA	Chauffage domestique / fonderie	
<b>Chrysène (CHR)</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	US-EPA	Chauffage domestique/ incinérateur déchets	
<b>Benzo[b]fluranthène (BbF)</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	CIRC 2B/US-EPA	Fonderie	UNECE Borneff
<b>Benzo[k]fluranthène (BkF)</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	CIRC 2B/US-EPA		UNECE /Borneff
<b>Benzo[a]pyrène (BaP)</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	CIRC 2A/US-EPA	<b>ESSENCE / FONDERIE</b>	UNECE /Borneff
<b>Indeno[123,cd]pyrène (IP)</b>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	CIRC 2B/US-EPA	Essence	UNECE /Borneff
<b>Dibenzo[a,h]anthracène (DbahA)</b>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	particulaire	CIRC 2A/US-EPA		
<b>BENZO[GHI]PERYLENE (BGHP)</b>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	particulaire	US-EPA	Essence	Borneff

(1) Toxicité: CIRC 2A : cancérigène probable pour l'homme ; CIRC 2B : cancérigène possible pour l'homme ;

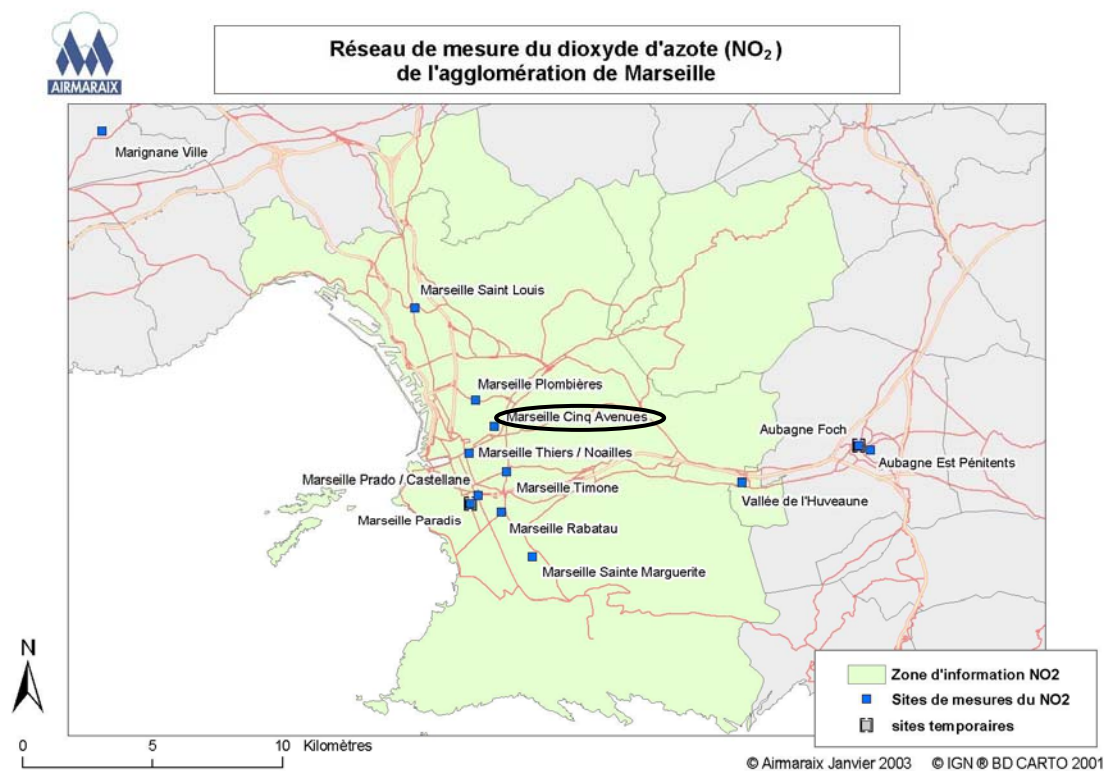
(2) Identification des sources d'HAP particulaires dans l'atmosphère urbaine. Masclat P, Nikolau K. et Mouvier G. in *Physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutant. Proceeding of the third European Symposium held in Varese, Italie 10-12 april 1984*, 616-626

(3) UNECE :HAP utilisés en tant qu'indicateurs d'inventaires d'émission dans le cadre du Protocole sur les polluants organiques persistants (POPs) de l'UNECE (United Nations Economic Commission for Europe).

Borneff : HAP utilisés dans des compilations d'inventaires d'émission

# I-1- PRESENTATION DU SITE DE MARSEILLE CINQ AVENUES

## Localisation



## Principales caractéristiques de la station de mesures

Date de mise en service	6 juin 1995
Hauteur d'échantillonnage	5 m
NO/NO <sub>2</sub>	0,36
Latitude Nord	43° 18' 43'' 10
Longitude Est	5° 23' 774''
Climatisation	oui
<b>Autres polluants mesurés</b>	
oxydes d'azote	NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>
Particules en suspension	PM10 et PM2.5
ozone	O <sub>3</sub>
<b>Benzène</b>	C6H6

## I-2- PROTOCOLE

Le protocole suit les recommandations définies dans le rapport « PROGRAMME PILOTE NATIONAL DE SURVEILLANCE DES HAP » rédigé en mars 2001 par Eva LEOZ-GARZIANDIA (INERIS) et Souad BOUALLALA (ADEME).

### Principales étapes du protocole

#### *Echantillonnage*

Le prélèvement est réalisé 1 jour sur 8 tournant pour balayer toutes les journées de la semaine (lundi, mardi, ...). La Durée de prélèvement est de 24 heures.

#### *Caractéristiques du préleveur*

Le prélèvement est effectué avec un appareil à haut débit (30 m<sup>3</sup>/h environ) de marque DIGITEL (DA80).

Les deux particulaire (fraction PM10) et gazeuse sont prélevées :

- Filtres en fibre de quartz, pour la phase particulaire
- Mousses en polyuréthane, PUF (diamètre 64 mm et hauteurs 52 et 25 mm), pour la phase gazeuse.

Les filtres sont fournis par l'INERIS dans le cadre du protocole qualité.

#### *Conditionnement des filtres et des mousses*

Les filtres sont placés dans un four à 500°C pendant une nuit ou 10 heures environ.

Les mousses en polyuréthane sont conditionnées pendant 24 heures au Soxhlet dans du dichlorométhane de qualité HPLC.

Après conditionnement les mousses sont retirées du Soxhlet et enveloppées légèrement de papier aluminium et elles sont déposées sous hotte, sans fonctionnement de celle-ci, toute la nuit pour évaporer le solvant.

Avant le prélèvement, les filtres et les mousses sont emballés dans de l'aluminium et placés dans un sac plastique fermé hermétiquement et stockés au réfrigérateur.

#### *Extraction*

La phase d'extraction est opérée dans les 24 heures qui suivent la fin du prélèvement.

Les filtres et les mousses sont extraits au dichlorométhane pendant 30 minutes aux ultrasons.

#### *Analyse*

Les analyses sont réalisées en HPLC/fluorimétrie par la société C2S sous la direction du Professeur Wortham (Laboratoire de chimie et Environnement de l'université de Provence).

#### Description du matériel

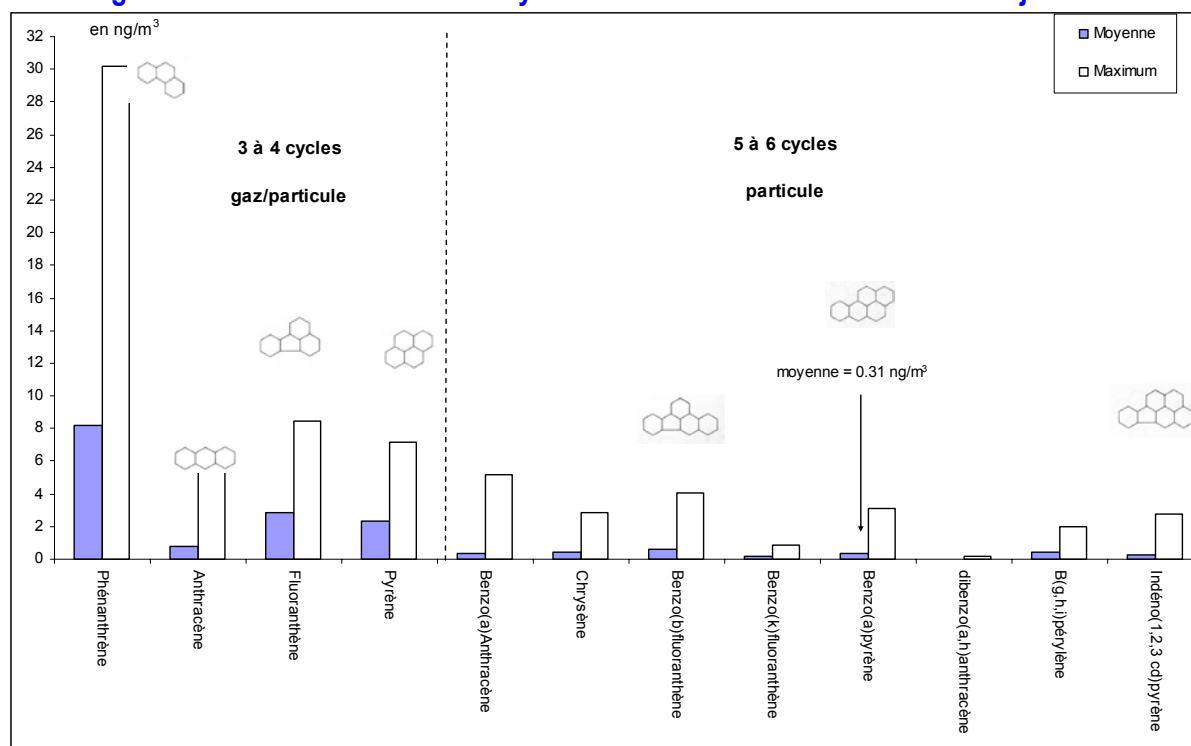
- Pompe à gradient de marque SHIMADZU
- Détecteur fluorimètre VARIAN 9075
- Logiciel d'acquisition BORWIN
- Bain thermostaté à 32°C
- Colonne SUPELCOSIL LC-PAH 25 cm \* 4,6 mm id ; 5µm de granulométrie.

Les chromatogrammes sont traités par le logiciel BORWIN. Les résultats seront rendus sous forme de fichiers EXCEL comme décrit dans le présent contrat.

Tableau récapitulatif des niveaux de HAP moyens mesurés du 18 octobre 2001 au 23 janvier 2004

	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)Anthracène	Chrysène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Benzo(a)pyrène	dibenzo(a,h)anthracène	B(g,h,i)pérylène	Indéno(1,2,3 cd)pyrène	HAP totaux	NO	NO <sub>2</sub>	NOx	O <sub>3</sub>	PM10	PM2.5
Moyenne	8.20	0.78	2.86	2.33	0.31	0.42	0.59	0.15	0.31	0.03	0.46	0.26	16.7	11	36	46	55	29	19
Maximum	30.2	5.4	8.4	7.1	5.2	2.8	4.0	0.9	3.1	0.2	2.0	2.7	60.5	86	73	150	111	88	45
unité	En ng/m <sup>3</sup>												En µg/m <sup>3</sup>						

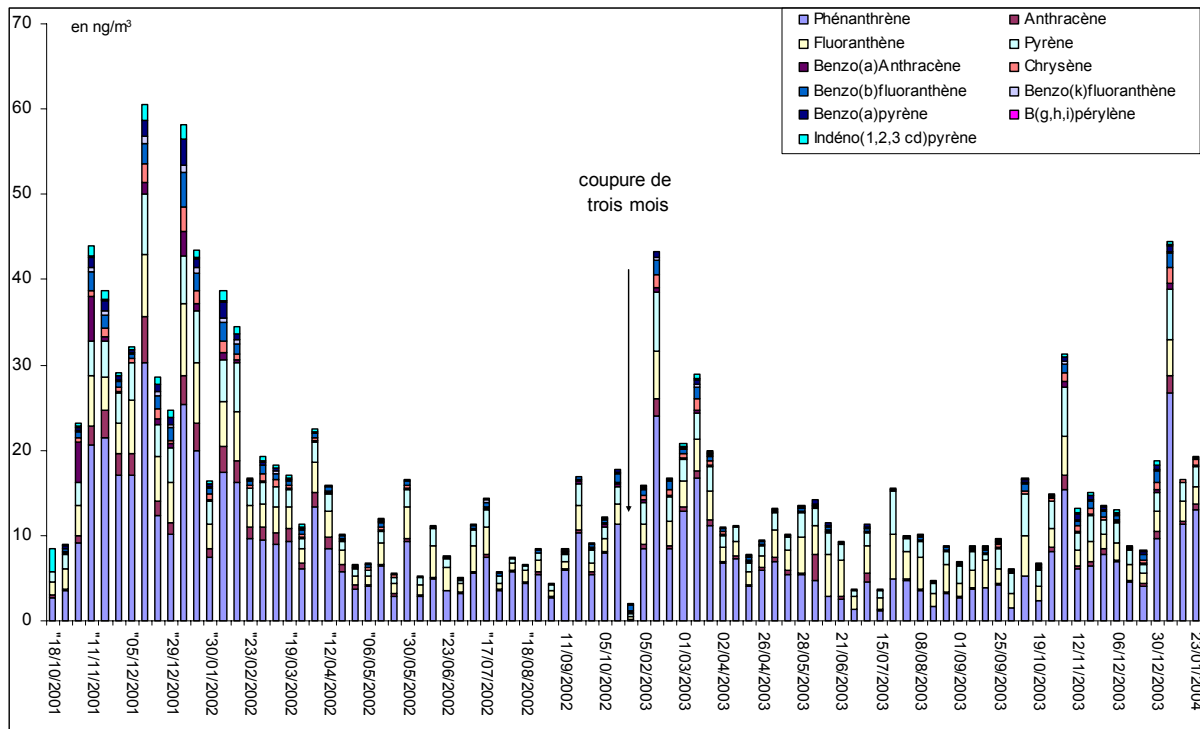
Histogramme des niveaux de HAP moyens mesurés du 18 octobre 2001 au 23 janvier 2004



Les teneurs moyennes de HAP mesurées sur le site de Marseille Cinq Avenues montrent une prédominance des HAP dits " légers " 3 et 4 cycles, en particulier du phénanthrène (8.2 ng/m<sup>3</sup> en moyenne sur la période). Le niveau moyen de benzo(a)pyrène est de 0.31 ng/m<sup>3</sup>. Le projet de valeur limite européenne annuelle (1 ng/m<sup>3</sup>) est donc respecté.

Des concentrations supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> ont été enregistrées dans le cadre de l'étude nationale en situation de proximité automobile.

## Evolution des niveaux de HAP du 18/10/2001 au 23/01/2004 – Cinq Avenues



Cet histogramme indique une forte fluctuation saisonnière, avec des teneurs en HAP plus importantes l'hiver, en particulier pour les composés les plus lourds (plus de trois cycles aromatiques).

### Lien entre les HAP et les autres composés mesurés sur le site

Matrice de corrélation linéaire (annexe I).

### Extrait de la matrice de corrélation entre les différents HAP, le benzo(a)pyrène et les oxydes d'azote

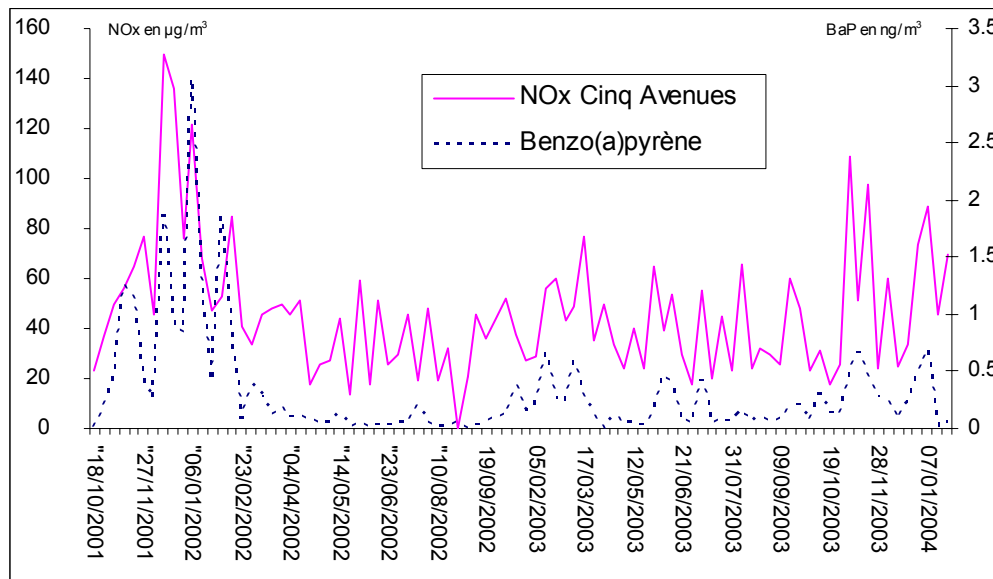
	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)Anthracène	Chrysène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Benzo(e)pyrène	dibenzo(a,h)anthracène	B(g,h,i)pérylène	Indéno(1,2,3 cd)pyrène
Corrélation avec le Benzo(a)pyrène)	0.74	0.78	0.73	0.68	0.59	0.86	0.95	0.94	1.00	0.37	0.59	0.68
Corrélation avec les NOx	0.68	0.63	0.67	0.68	0.34	0.71	0.69	0.69	0.66	0.25	0.43	0.49

On note une bonne corrélation du Benzo-a-pyrène, HAP visé par un projet de directive européenne, avec la plupart des composés mesurés. Les niveaux de HAP sont généralement bien corrélés entre eux ( $R > 0.7$ ). Seuls 4 composés indiquent un comportement singulier ( $R < 0.7$  avec les autres composés) : benzo(a)Anthracène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3 cd)pyrène. A noter, que les trois derniers HAP sont les composés les plus lourds analysés dans le cadre de l'étude. Le lien entre ces derniers est peu marqué.

Le lien entre les composés du premier groupe et les oxydes d'azote (R entre 0.63 et 0.71) semble indiquer l'origine principalement automobile de ces composés. A noter que le benzo(a)pyrène fait partie de ce groupe (R=0.66).

Les composés du second groupe ne sont liés ni aux oxydes d'azote, ni aux autres indicateurs pris en compte (SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>). Leurs émissions sont sans doute issues d'autres sources de combustion (industries, combustion du bois...).

### Evolution du benzo-a-pyrène et des oxydes d'azote sur l'ensemble de la campagne de mesures du 18/10/2001 au 07/01/2004



Ce graphique montre la similitude des comportements du benzo(a)pyrène et des oxydes d'azote, traduisant sans doute la prédominance de l'influence automobile sur ce site.

Les travaux réalisés à Marseille montre la faisabilité de mettre en œuvre le protocole national piloté par l'INERIS. Les teneurs de benzo-a-pyrène mesurées ( $0.3 \text{ ng/m}^3$ ) sur le site urbain de Marseille Cinq Avenues sont inférieures au projet de valeur cible européenne annuelle ( $1 \text{ ng/m}^3$ ).

L'évolution de la plupart des HAP suivi est bien corrélée avec les oxydes d'azote ce qui montre l'influence prédominante du trafic sur les niveaux de ces composés sur ce site urbain. Le benzo(a)pyrène fait partie de ce groupe.

Quatre composés, dont les plus lourds mesurés pendant l'expérience (benzo(a)Anthracène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno-(1,2,3 cd)pyrène) ne montrent pas de lien avec les autres paramètres évalués. Ces composés pourraient tracer l'influence d'activités industrielles.

Des travaux complémentaires sont prévus dans le programme d'activité d'Airmarais sur le site trafic de Marseille Rabatau où les teneurs de HAP devraient être plus élevées.

## ANNEXE I : Matrice de corrélation réalisée sur l'ensemble de la période de mesure

	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)Anthracène	Chrysène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Benzo(a)pyrène	dibenzo(a,h)anthracène	B(g,h,i)pérylène	Indéno(1,2,3 cd)pyrène	Somme des HAP	NO CINQ	NO <sub>2</sub> CINQ	NOx Cinq Avenues	O <sub>3</sub> CINQ	PM10 CINQ	PM2.5 CINQ
Phénanthrène	1.00	0.84	0.73	0.82	0.48	0.87	0.81	0.79	0.74	0.52	0.46	0.55	0.97	0.64	0.57	0.68	-0.75	0.21	0.36
Anthracène	0.84	1.00	0.72	0.74	0.42	0.77	0.75	0.80	0.78	0.39	0.43	0.62	0.88	0.64	0.47	0.63	-0.65	0.17	0.32
Fluoranthène	0.73	0.72	1.00	0.85	0.46	0.69	0.74	0.75	0.73	0.26	0.49	0.50	0.84	0.57	0.61	0.67	-0.53	0.32	0.50
Pyrène	0.82	0.74	0.85	1.00	0.39	0.77	0.73	0.75	0.68	0.43	0.54	0.48	0.89	0.63	0.56	0.68	-0.66	0.26	0.44
Benzo(a)Anthracène	0.48	0.42	0.46	0.39	1.00	0.45	0.60	0.50	0.59	0.36	0.27	0.43	0.56	0.33	0.28	0.34	-0.41	0.24	0.31
Chrysène	0.87	0.77	0.69	0.77	0.45	1.00	0.91	0.88	0.86	0.44	0.57	0.59	0.90	0.70	0.56	0.71	-0.64	0.27	0.46
Benzo(b)fluoranthène	0.81	0.75	0.74	0.73	0.60	0.91	1.00	0.94	0.95	0.42	0.63	0.64	0.89	0.68	0.55	0.69	-0.67	0.27	0.44
Benzo(k)fluoranthène	0.79	0.80	0.75	0.75	0.50	0.88	0.94	1.00	0.94	0.43	0.62	0.66	0.88	0.70	0.53	0.69	-0.62	0.27	0.44
Benzo(a)pyrène	0.74	0.78	0.73	0.68	0.59	0.86	0.95	0.94	1.00	0.37	0.59	0.68	0.85	0.65	0.51	0.66	-0.59	0.29	0.48
dibenzo(a,h)anthracène	0.52	0.39	0.26	0.43	0.36	0.44	0.42	0.43	0.37	1.00	0.42	0.29	0.50	0.21	0.22	0.25	-0.45	0.04	0.15
B(g,h,i)pérylène	0.46	0.43	0.49	0.54	0.27	0.57	0.63	0.62	0.59	0.42	1.00	0.69	0.57	0.38	0.38	0.43	-0.63	0.20	0.37
Indéno(1,2,3 cd)pyrène	0.55	0.62	0.50	0.48	0.43	0.59	0.64	0.66	0.68	0.29	0.69	1.00	0.64	0.51	0.34	0.49	-0.67	0.27	0.41
Somme des HAP	0.97	0.88	0.84	0.89	0.56	0.90	0.89	0.88	0.85	0.50	0.57	0.64	1.00	0.69	0.60	0.73	-0.74	0.27	0.44
NOCINQ	0.64	0.64	0.57	0.63	0.33	0.70	0.68	0.70	0.65	0.21	0.38	0.51	0.69	1.00	0.57	0.90	-0.62	0.34	0.48
NO <sub>2</sub> CINQ	0.57	0.47	0.61	0.56	0.28	0.56	0.55	0.53	0.51	0.22	0.38	0.34	0.60	0.57	1.00	0.87	-0.51	0.45	0.61
NOx CINQ	0.68	0.63	0.67	0.68	0.34	0.71	0.69	0.69	0.66	0.25	0.43	0.49	0.73	0.90	0.87	1.00	-0.66	0.46	0.62
O <sub>3</sub> CINQ	-0.75	-0.65	-0.53	-0.66	-0.41	-0.64	-0.67	-0.62	-0.59	-0.45	-0.63	-0.67	-0.74	-0.62	-0.51	-0.66	1.00	0.02	-0.10
PM10 CINQ	0.21	0.17	0.32	0.26	0.24	0.27	0.27	0.27	0.29	0.04	0.20	0.27	0.27	0.34	0.45	0.46	0.02	1.00	0.74
PM2.5 CINQ	0.36	0.32	0.50	0.44	0.31	0.46	0.44	0.44	0.48	0.15	0.37	0.41	0.44	0.48	0.61	0.62	-0.10	0.74	1.00