




Mesures complémentaires – Lacq

	Rédaction	Vérification	Approbation
Nom	Fiona PELLETIER	Agnès HULIN	Rémi FEUILLADE
Qualité	Ingénieure études	Responsable du service Etudes, Modélisation, Anticipation	Directeur Délégué Production et Exploitation
Visa			

Référence : IND_EXT_17_272_2
Version 3 du 27/03/2018

1. Contexte

Des moyens de mesure renforcés ont été mis en place à l'été 2017 dans l'environnement de la plateforme industrielle de Lacq. Des analyseurs automatiques de composés gazeux sur les stations fixes de Lacq et Maslacq, une station de mesure mobile à côté de Total PERL, des mesures par échantillonneurs passifs en différents sites (en intérieur et en extérieur) ainsi que la mesure de composés acides par prélèvement actif sur la station fixe de Lacq.

Suite à cette étude, des mesures complémentaires du bilan ionique complet et de l'acide chlorhydrique gazeux ont été réalisées pour compléter la campagne estivale de 2017.

2. Organisation de l'étude

2.1. Polluants suivis

Dans le cadre de cette étude, les composés suivants ont été mesurés :

- Anion chlorure (Cl⁻)
- Anion fluorure (F⁻)
- Anion acétate (CH₃COO⁻)
- Anion formiate (HCOO⁻)
- Anion propionate (CH₃CH₂COO⁻)
- Anion nitrate (NO₃⁻)
- Anion sulfate (SO₄²⁻)
- Anion bromure (Br⁻)
- Anion nitrite (NO₂⁻)
- Anion phosphate (PO₄³⁻)
- Cation sodium (Na⁺)
- Cation ammonium (NH₄⁺)
- Cation potassium (K⁺)
- Cation magnésium (Mg²⁺)
- Cation calcium (Ca²⁺)

Des mesures de potentiel pH (ion hydronium : H_3O^+) ont également été réalisées. Le pH donne le potentiel acide d'un effluent. Plus le pH est proche de 0, plus l'effluent est acide. Plus le pH est proche de 14, plus l'effluent est basique. Si le pH est égal à 7 alors l'effluent est neutre.

2.2. Dispositif de mesures

2.2.1. Matériel et méthode

Prélèvements actifs

Des pompages actifs sont réalisés au moyen d'une pompe branchée sur le secteur (débit = 1 L/min). Les pompages durent 4h minimum.

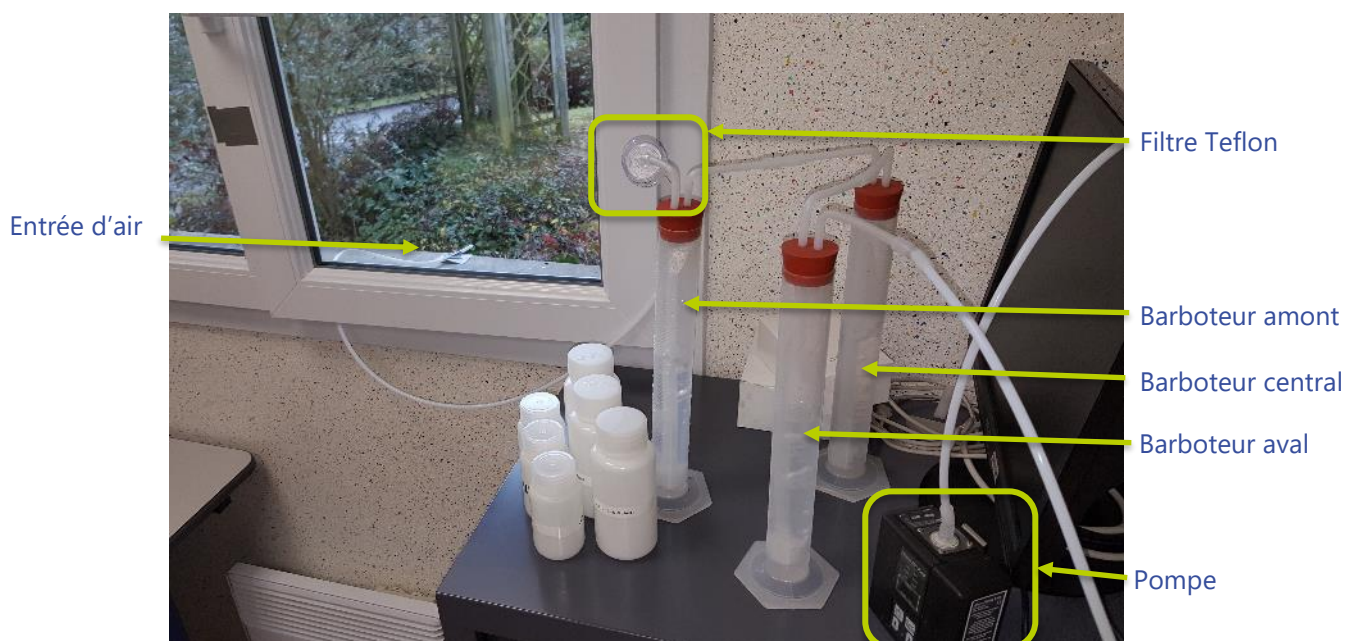


Figure 1 : Photo du prélèvement actif (site de Urdès, décembre 2017)

La prise d'air est réalisée à l'extérieur. Un filtre Teflon PTFE (porosité = 1 μm), dans une cassette porte-filtre, est positionné en première position sur la ligne de prélèvement. Il permet de retenir la fraction particulaire de l'échantillon. Ensuite, 3 barboteurs (contenant ~100mL d'eau déionisée) sont montés en série sur la ligne de prélèvement. Ils permettent de retenir la fraction gazeuse de l'échantillon. Le montage de 3 barboteurs en série permet de vérifier le rendement de piégeage de la phase gazeuse échantillonnée.

A la fin des prélèvements, les filtres et solution de barbotage sont conditionnés et envoyés au laboratoire pour analyses.

- Les filtres sont alors désorbés à l'eau et les cassettes porte-filtres sont également rincées à l'eau. Cette eau de désorption et de rinçage est analysée par chromatographie ionique. Une mesure du pH de cette eau est également réalisée.
- Les solutions de barbotage sont également analysées par chromatographie ionique. Le pH des solutions de barbotage est également mesuré.

Un blanc de terrain (filtre et barbotage) est réalisé lors de chaque prélèvement.

Prélèvements passifs

Des prélèvements sont également réalisés à l'aide d'échantillonneurs à diffusion passive, aussi appelés tubes passifs, de type « Radiello ».

L'échantillonnage du gaz polluant s'effectue par diffusion à travers une membrane poreuse (corps diffusif) jusqu'à une surface de piégeage (cartouche d'adsorbant). Cet échantillonnage n'implique aucun mouvement actif de l'air. Quand l'échantillonneur passif (tube à diffusion) est exposé, un gradient de concentration s'établit entre l'air à l'extérieur du tube et l'air en contact avec la surface de l'adsorbant. Ce différentiel de concentration va entraîner une diffusion des composés polluants à travers la membrane poreuse, de la zone la plus concentrée en polluants (air ambiant) vers la surface de l'adsorbant (cartouche) où ils sont captés et accumulés.



L'échantillonneur passif est exposé à l'air pour une durée définie. Le taux d'échantillonnage dépend du coefficient de diffusion du gaz polluant. Ce taux est appelé débit d'échantillonnage par diffusion et est déterminé par étalonnage préalable en atmosphère normalisée.

Les échantillonneurs passifs sont installés en air ambiant dans des boîtes de protection contre les intempéries. Ces boîtes sont accrochées à 2 m de hauteur sur des gouttières, poteaux électriques ou lampadaires dégagés de tout obstacle.

Figure 2 : tube à diffusion passive

Un blanc de lot, un blanc de terrain et un réplica ont été réalisés pour chaque campagne.

Seule la phase gazeuse est adsorbée sur la surface de piégeage, la phase particulaire étant retenue par le corps diffusif.

Dans le cadre de cette étude les tubes passifs ont été exposés pendant ~48 heures. L'adsorbant est un gel de silice.

Après exposition, les tubes sont conditionnés et envoyés au laboratoire pour analyse. Les tubes sont désorbés à l'eau. Cette eau de désorption est analysée par chromatographie ionique.

Etant donné la nature des tubes, et le débit de piégeage, la concentration en ion chlorure est directement équivalente à celle de l'acide chlorhydrique. C'est pourquoi, dans la suite de ce rapport, les résultats sont directement exprimés en concentrations d'acide chlorhydrique.

Cependant, pour les autres ions détectés dans les échantillons, les résultats seront exprimés en masse par échantillon.

2.2.2. Stratégie spatiale

Deux sites de mesures ont été instrumentés (voir Figure 3) :

- La station fixe d'Atmo Nouvelle-Aquitaine de Lacq située à Terres Naves, proche de la plateforme industrielle.
- La mairie de la commune de Urdès, très éloignée de la plateforme industrielle. Selon l'évaluation des risques sanitaires (Burgeap – février 2016) ce site est donné comme n'étant pas impacté par les activités de la plateforme industrielle. Il servira donc, dans le cadre de cette étude, de site « témoin ».

N° site	Site 1	Site 2
Nom site	Lacq	Urdès
Coordonnée X	406941,80	409316,89
Coordonnée Y	6263593,70	6267316,12
Secteur d'exposition	258° (+/- 45°)	221° (+/- 45°)
Distance à la source (en m)	1 000	5 300
Autres informations	Proche de la plateforme	Site « témoin » hors de l'influence de la plateforme

Tableau 1 : synthèse des différents sites de mesures
Les coordonnées X et Y sont données en Lambert 93.

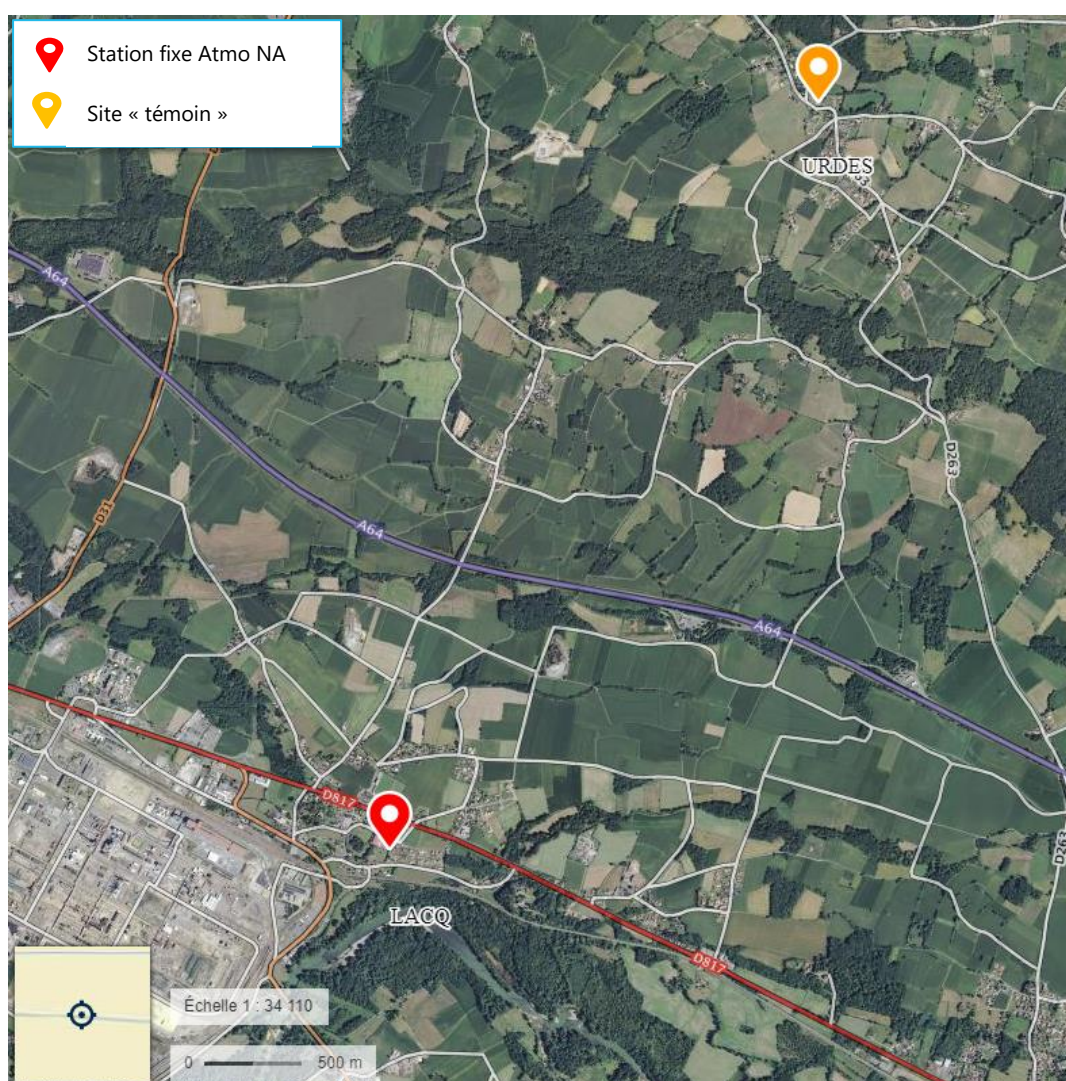


Figure 3 : carte de situation des sites de mesures

2.2.3. Stratégie temporelle

Les mesures ont été réalisées selon le planning suivant (Tableau 2) :

Sites	Prélèvements actifs (barbotage + filtre)		Prélèvements passifs (tubes)	
	Début	Fin	Début	Fin
Lacq	NA	NA	18/12/17 14 :42	20/12/17 10 :19
	9/01/18 10 :35	9/01/18 15 :23	9/01/18 10 :10	11/01/18 11 :50
Urdès	18/12/17 10 :00	18/12/17 14 :07	18/12/17 14 :19	20/12/17 10 :06

Tableau 2 : dates et heures des mesures

NA : non applicable (suite à un problème technique ces mesures n'ont pas pu être exploitées)

3. Conditions météorologiques

Les résultats ci-dessous ont été élaborés à partir des mesures enregistrées à la station fixe de Lacq (vitesse, direction de vent et précipitation) pendant les 2 périodes de mesures (du 18/12/17 au 20/12/17 et du 9/01/18 au 11/01/18). Ces roses représentent les conditions moyennes sur l'ensemble de la période de mesures et les vents faibles (< 1 m/s) sont exclus.

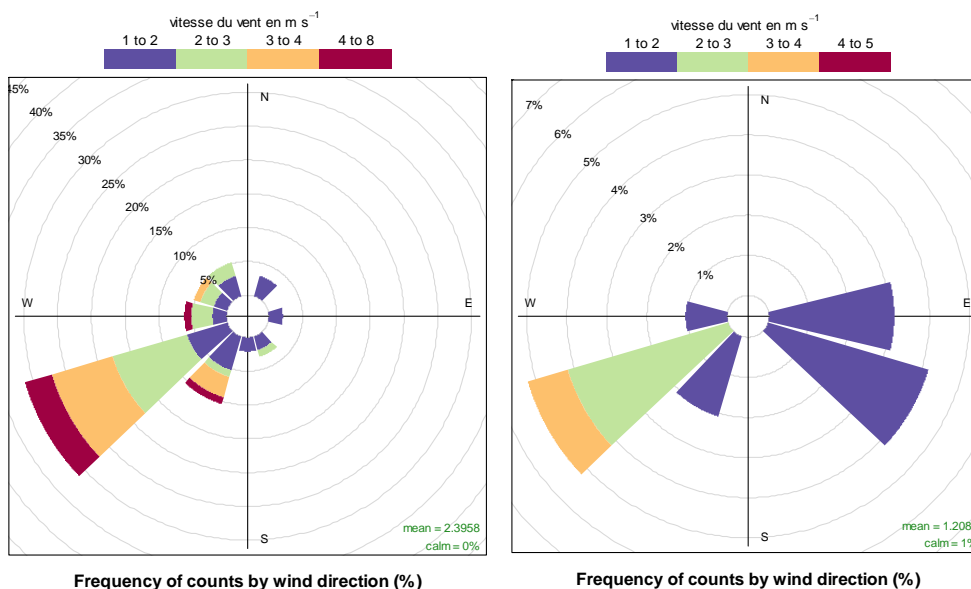


Figure 4 : rose des vents les jours des prélèvements actifs : 18/12/17 à gauche et 9/01/18 à droite (données Lacq quart-horaires)

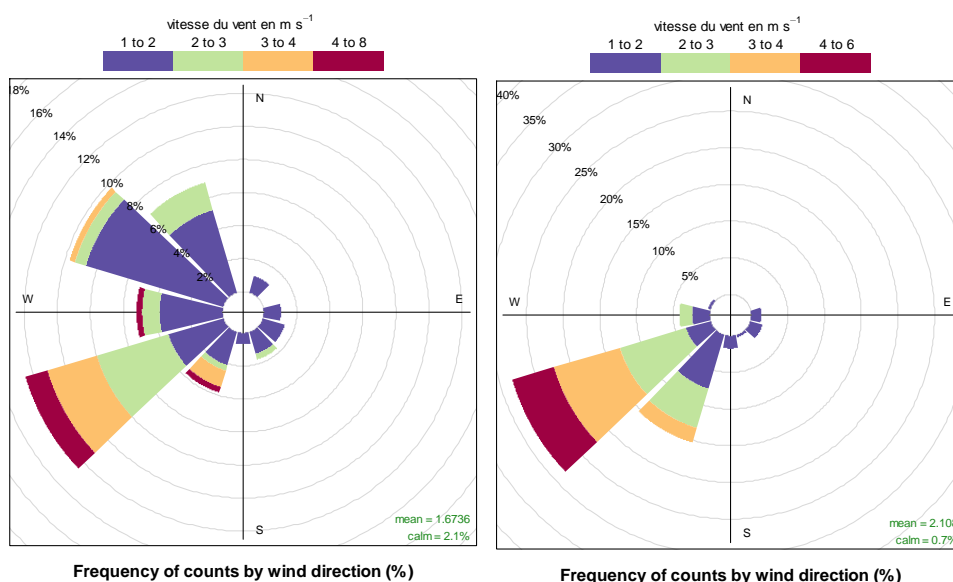


Figure 5 : rose des vents les jours des prélèvements passifs : du 18 au 20/12/18 à gauche et du 9 au 11/01/18 à droite (données Lacq quart-heuraires)

La station fixe de Lacq a été particulièrement bien exposée aux vents en provenance de la plateforme sur les 2 périodes de mesures. Les vents faibles sont minoritaires (entre 0 et 2.1% du temps). Il n'y a eu aucune précipitation pendant les périodes de mesures.

4. Résultats

4.1. Conditions d'échantillonnage

Les volumes prélevés par pompage actif (barbotage + filtre) sont synthétisés dans le Tableau 3, ainsi que la durée d'exposition des tubes passifs et la température moyenne relevée pendant l'exposition.

Sites	Date	Prélèvements actifs (barbotage + filtre)	Prélèvements passifs (tubes)	
		Volume prélevé (en L)	Durée d'exposition (en min)	Température moyenne (en °C)
Lacq	18/12/17	NA	2617	6.0
	9/01/18	288	2980	8.3
Urdès	18/12/17	247	2627	6.0

Tableau 3 : synthèse des conditions d'échantillonnage

4.2. Limites de quantification et incertitudes

Pour l'ensemble des prélèvements, les limites de quantification sont données par le laboratoire d'analyse. Elles sont synthétisées dans le Tableau 4 .

Sites	Date	Prélèvements actifs		Prélèvements passifs	
		Barbotage	Filtres	En concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	En masse/support (μg)
Lacq	18/12/17	NA	NA	0.7	0.2
	9/01/18	4.0	17.4	0.7	0.2
Urdès	18/12/17	3.8	20.2	0.7	0.2

Tableau 4 : limites de quantification (LQ) en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Les limites de quantification (LQ) données par le laboratoire pour les prélèvements sur filtres sont plus élevées que pour les autres types de prélèvements, ceci est dû aux techniques de prélèvements/désorption/analyses.

Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce rapport l'incertitude élargie est de 30 % (pour $k = 2$).

4.3. Prélèvements actifs

4.3.1. Barbotage

L'ensemble des résultats des composés ioniques prélevés par barbotage est synthétisé dans le Tableau 5.

Date	18/12/17			09/01/18				
Site	BT	Urdès (site « témoin »)			BT	Lacq		
Analyse (A) / Blanc terrain (BT)		A				A		
rang barboteur		amont	central	aval		amont	central	aval
chlorure	< LQ	9.1	12.2	10.9	< LQ	10.4	8	6.9
fluorure		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
acétate		8.7	5.9	8.6		< LQ	4.8	< LQ
formiate		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
propionate		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
nitrite		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
sulfate		6.4	3.9	< LQ		12	< LQ	4.9
bromure		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
nitrate		4.5	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
phosphate		< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ
sodium		6.2	7.5	7.3		7.4	5.2	4.9
ammonium		4.2	< LQ	< LQ		8.4	< LQ	4.4
potassium		5.1	5.8	4.8		7.8	4.7	4.5
magnésium		9.7	5.3	< LQ		10.5	< LQ	4.1
calcium	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		
pH	7.6	6.8	6.7	6.4	7.3	6.6	6.9	6.9

Tableau 5 : composés ioniques par barbotage (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
<LQ = inférieur aux limites de quantification

Sur l'ensemble des composés ioniques recherchés, seuls les chlorure, acétate, sulfate, nitrite, sodium, ammonium, et magnésium sont quantifiés (c'est-à-dire que les concentrations mesurées sont supérieures à la limite de quantification). Les concentrations des autres composés sont inférieures aux LQ.

Sur la période de mesures, les concentrations en composés ioniques observées à Lacq sont globalement faibles et du même ordre de grandeur que les résultats observés à Urdès, le site « témoin », hors de l'influence de la plateforme industrielle.

Il n'existe pas de valeurs réglementaires pour les ions ou le pH dans l'air ambiant. Cependant, les pH mesurés ne mettent pas en évidence de « caractère acide » des solutions de barbotage lors de cette campagne de mesures.

Concernant l'efficacité de piégeage :

- si la concentration dans le dernier barboteur est < à 30 % de la somme des 3 barboteurs alors l'efficacité de piégeage peut être validée,
- si cela n'est pas le cas, mais que cette valeur est < 5 µg/m³, elle peut l'être également.

Les résultats présentés dans le Tableau 5 sont très proches de ces valeurs de 30 % ou < 5µg/m³ (hormis pour l'acétate), ainsi l'efficacité de piégeage peut être considérée comme acceptable.

En été 2017, d'autres composés avaient également été recherchés sur le site de Lacq (avec la même méthode de mesures, mais en utilisant un unique barboteur). Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 6.

Dates de mesures	7/08	14/08	21/08	28/08	4/09	11/09	18/09
chlorure	28.1	14.2	59.0	32.7	82.6	36.9	25.6
fluorure	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
acétate	< LQ	< LQ	10.0	< LQ	15.8	23.2	10.7
formiate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
propionate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
nitrite	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sulfate	23.1	< LQ	20.9	4.3	8.9	4.8	7.4
bromure	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
nitrate	5.2	< LQ	7.2	< LQ	3.8	< LQ	< LQ
phosphate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
LQ	4.9	4.8	4.7	4.2	3.1	4.3	3.6

Tableau 6 : synthèse des concentrations en composés ioniques (Lacq, été 2017) en µg/m³

Les concentrations en ions avaient été mesurées (par la même méthode de mesures mais avec un seul barboteur) en été 2017. Elles peuvent donc être comparées aux concentrations mesurées en décembre 2017 et janvier 2018 en ne prenant en compte que le barboteur amont (Figure 6 à Figure 9).

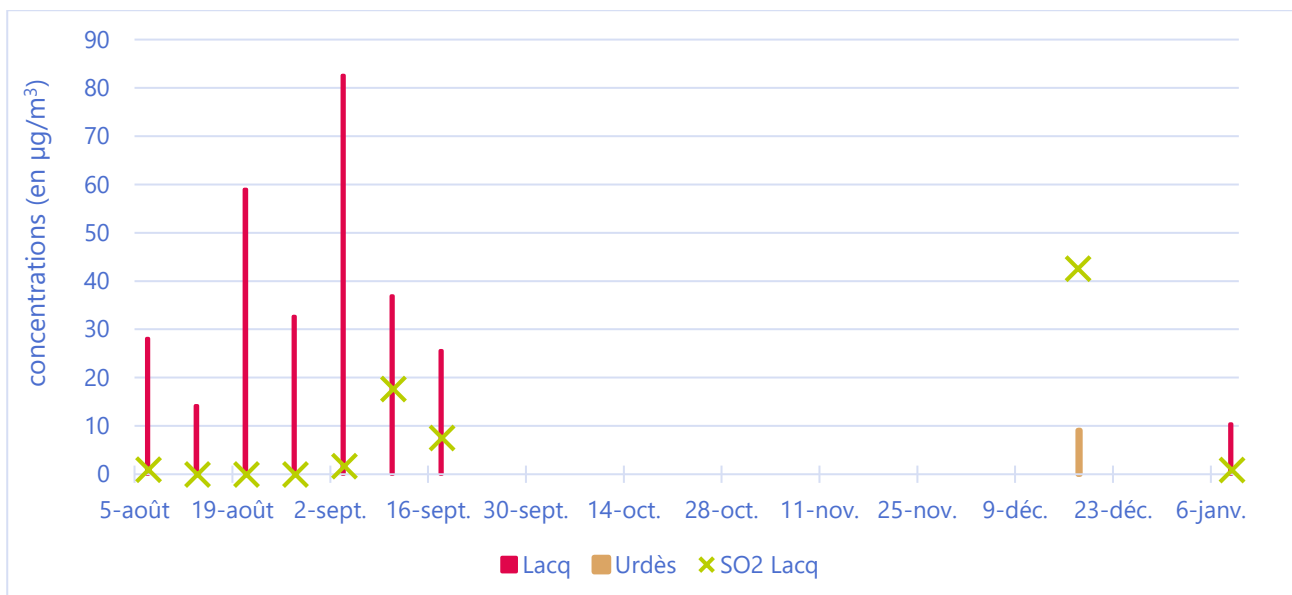


Figure 6 : évolution des concentrations en **ion chlorure**

Les concentrations mesurées sur les sites de Lacq et Urdès en déc.17/janv.18 sont inférieures à l'ensemble des concentrations mesurées à l'été 2017 sur le site de Lacq. Les données disponibles ne permettent pas de conclure de façon significative sur la (ou les) source(s) d'ions chlorures à Lacq..

L'**acétate** avait également été quantifié en été 2017. Les concentrations peuvent donc être comparées à celles mesurées en décembre 2017 et janvier 2018.

Rappel : pour les mesures réalisées en décembre 2017 et janvier 2018, ce sont les concentrations mesurées dans les barboteurs « amont » qui sont représentées dans la Figure 7.

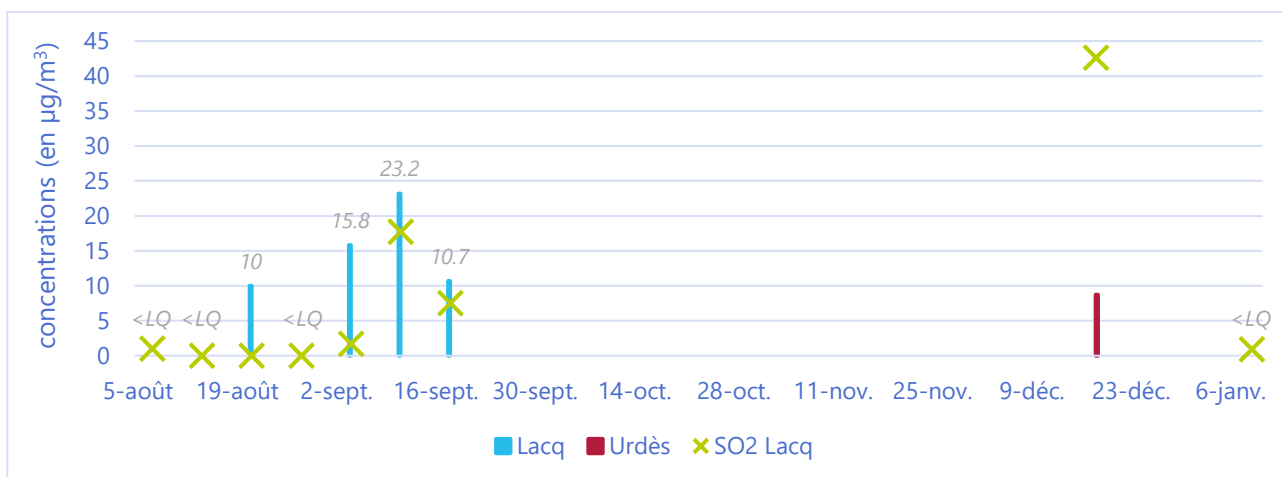


Figure 7 : évolution des concentrations en **ion acétate**

Certaines mesures réalisées en été 2017 présentent des concentrations supérieures à la concentration de fond mesurée sur le site de Urdès (18/12). Les autres, et notamment le prélèvement réalisé le 9/01/18, présentent des concentrations inférieures aux LQ.

Le **sulfate** avait également été quantifié en été 2017. Les concentrations peuvent donc être comparées à celles mesurées en décembre 2017 et janvier 2018.

Rappel : pour les mesures réalisées en décembre 2017 et janvier 2018, ce sont les concentrations mesurées dans les barboteurs « amont » qui sont représentées dans la Figure 8.

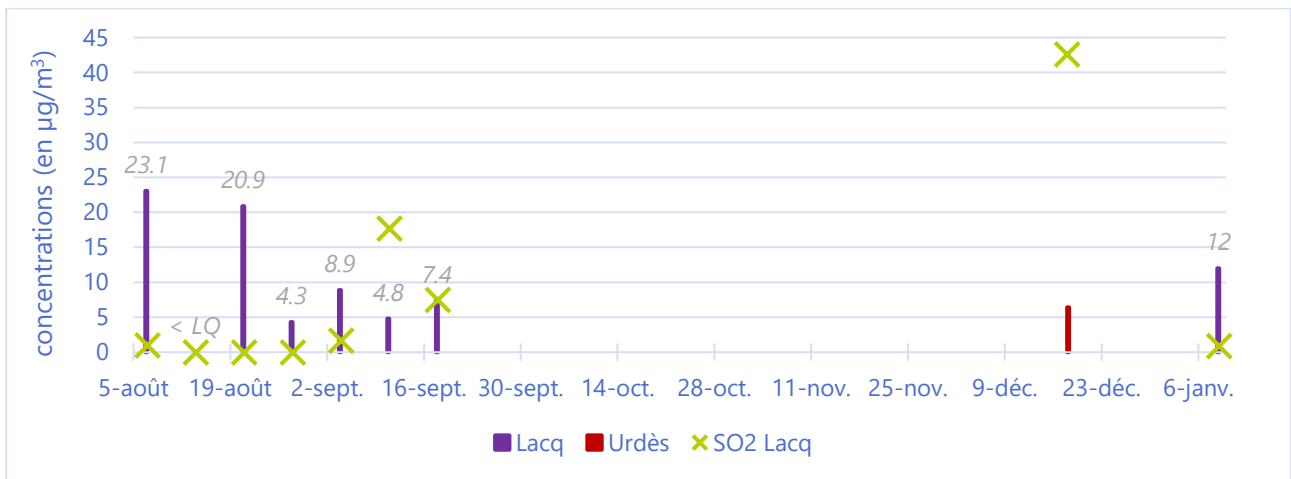


Figure 8 : évolution des concentrations en **ion sulfate**

Certaines concentrations observées, notamment celle du 9/01 à Lacq, sont supérieures à la concentration de fond mesurée à Urdès (18/12).

Le **nitrate** avait également été quantifié en été 2017. Les concentrations peuvent donc être comparées à celles mesurées en décembre 2017 et janvier 2018.

Rappel : pour les mesures réalisées en décembre 2017 et janvier 2018, ce sont les concentrations mesurées dans les barboteurs « amont » qui sont représentées dans la Figure 9.

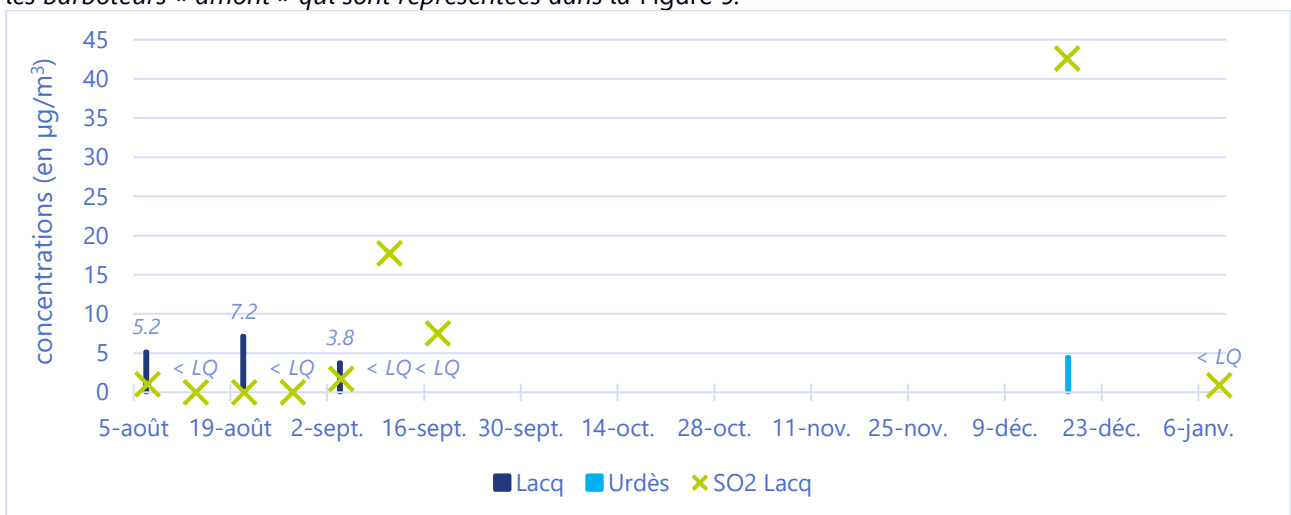


Figure 9 : évolution des concentrations en **ion nitrate**

Les concentrations en nitrate (supérieures aux LQ) sont du même ordre de grandeur que la concentration en nitrate observée sur le site de fond de Urdès.

4.3.2. Filtres

Tous les résultats des composés ioniques prélevés sur filtre sont inférieurs aux LQ.

Les concentrations sur les blancs de terrain sont également inférieures aux LQ.

A notre cependant (comme précisé dans le Tableau 4) que les limites de quantification données par le laboratoire pour ces mesures sont de 20.2 µg/m³ (18/12) et 17.4 µg/m³ (9/01) ce qui est relativement élevé.

Il est possible que certains composés soient présents mais non quantifiés.

Le pH des solutions de désorption des filtres et de rinçage des cassettes porte-filtres est également mesuré.

Dates	18/12/17		9/01/18	
Sites	BT	Urdès (site « témoin »)	BT	Lacq
Analyse (A) / Blanc terrain (BT)		A		A
pH	6.9	6.6	6.8	7.1

Tableau 7 : pH mesurés dans les solutions de désorption des filtres et de rinçage des cassettes porte-filtres

Il n'y a pas de différence significative entre le pH des filtres exposés et le pH des blancs de terrain.

4.4. Prélèvements passifs

L'ensemble des résultats des composés ioniques prélevés par tubes passifs est synthétisé dans le Tableau 8 et le Tableau 9.

Les tubes passifs étant spécialement conçus pour la mesure de l'acide chlorhydrique, les concentrations sont données directement en acide chlorhydrique et non en ion chlorure (Tableau 8).

Pour les autres composés ioniques, les résultats sont exprimés en masse/échantillon (Tableau 9).

L'ensemble des résultats sont des données brutes : les valeurs des blancs n'ont pas été soustraits.

Dates	Blanc de lot	18/12/17				Blanc de lot	9/01/18		
Sites		BT	Urdès	Lacq			BT	Lacq	
Analyse (A) / Réplica (R) / Blanc terrain (BT)			A	A	R			R	A
Acide chlorhydrique	2.5	3.7	3.1	3.4	3.5	2.2	2.1	4.5	2.5
pH	6.7	6.8	6.8	6.8	6.8	6.9	7.2	7.2	6.9

Tableau 8 : pH et concentrations en acide chlorhydrique (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) par tubes passifs

Les concentrations en **acide chlorhydrique** sont du même ordre de grandeur entre les sites de Lacq, d'Urdès (le site « témoin » en dehors de l'influence de la plateforme industrielle) et les valeurs des blancs.

- La Valeur toxicologique de référence (VTR) pour l'acide chlorhydrique est de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (US EPA) pour une exposition de longue durée. Ici l'exposition n'est que de 2 jours, les résultats ne sont pas strictement comparables à la VTR. La comparaison n'est possible qu'à titre indicatif.

Il n'y a pas de différence significative entre le pH des tubes exposés et le pH des blancs. Les résultats de pH ne mettent pas en évidence de « caractère acide » des eaux de rinçage des tubes passifs.

Dates	Blanc de lot	18/12/17				Blanc de lot	9/01/18		
Sites		BT	Urdès	Lacq			BT	Lacq	
Analyse (A) / Réplica (R) / Blanc terrain (BT)			A	A	R			R	A
fluorure	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
acétate	1	0.7	1.3	1.4	1.3	0.6	0.7	1.3	1.4
formiate	0.8	0.9	1.1	1.1	1.1	0.7	0.5	1.1	1.1
propionate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
nitrite	< LQ	< LQ	0.2	0.5	0.5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sulfate	0.6	0.8	0.8	1.5	1.5	5.5	5.4	10.2	9.4
bromure	0.2	0.3	0.5	0.4	0.4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
nitrate	0.4	0.4	0.6	0.8	0.7	2.3	1.4	2.3	3.1
phosphate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
sodium	29.2	26.9	23.2	24	25.1	17.1	23.7	22.7	19.7
ammonium	2.3	2.1	1.9	2.3	2.3	0.2	0.4	0.4	0.3
potassium	0.3	0.5	0.3	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4
magnésium	2.7	3.4	2.7	2.5	2.4	0.6	0.4	0.7	0.5
calcium	10.5	12.6	9.9	9.1	10.2	2.9	1.8	1.6	1.2

Tableau 9 : masses (en µg) par échantillon des composés ioniques par tubes passifs

Pour certains composés les concentrations mesurées dans les échantillons d'Urdès et Lacq sont équivalentes à celles des blancs (de lot ou de terrain), elles sont donc considérées comme nulles. Il s'agit de l'acétate, du formiate, du nitrite, du bromure, du nitrate, du sodium, de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium.

Les concentrations en fluorure, propionate et phosphate sont inférieures aux LQ.

A Lacq, le 9/01/18, les concentrations en sulfate sont légèrement supérieures aux valeurs des blancs et à la valeur mesurée à Urdès (site « témoin »). Cependant, le 18/12/17, les concentrations à Lacq sont équivalentes à celles d'Urdès et à celles des blancs.

Les méthodes de mesures étant différentes, il n'est pas possible de comparer directement les résultats obtenus par les méthodes actives et passives.

5. Conclusion

Lors de cette campagne de mesures de décembre 2017 et janvier 2018, l'ensemble des concentrations mesurées sont faibles. Il n'y a pas de différence significative entre les concentrations mesurées à la station fixe de Lacq et celles mesurées sur le site d'Urdès (site « témoin » en dehors de l'influence de la plateforme industrielle de Lacq).

Lors de cette campagne, les mesures de pH ne mettent pas en évidence de « caractère acide » des eaux de barbotage et des eaux de rinçage des tubes et des filtres.

Les concentrations en ions chlorures mesurées lors de cette campagne sont inférieures aux concentrations mesurées sur le même site lors de l'été 2017 (mesures par barbotage¹)

¹ Les concentrations en ions avaient été mesurées (par la même méthode de mesures mais avec un seul barboteur) en été 2017. Elles peuvent donc être comparées aux concentrations mesurées en décembre 2017 et janvier 2018 en ne prenant en compte que le barboteur amont.