

Mesure exploratoire des COV et autres molécules gazeuses à l'aide d'un PTR- MS dans le bassin de Lacq

Site 4 : Abidos

Période de mesure : du 5 mai au 26 juillet 2021
Commune et département d'étude : Abidos (64)

Rédigé par : Mathieu LION et Florie Francony

*Validé par : Cyril Hue et Rémi Feuillade
Version finale du 10/03/2022*

1. Contexte et objectif

Les activités industrielles émettent de nombreux composés dans l'atmosphère. Parmi ces composés, les Composés Organiques Volatils (COV) ont une place importante du fait de leur multitude et de leur impact sanitaire.

Aujourd'hui, des moyens de mesure existent pour le suivi de ces composés. En Nouvelle-Aquitaine, quelques COV non réglementés sont très ponctuellement surveillés par :

- des mesures automatiques réalisées par chromatographie phase gazeuse (mais peu de matériels disponibles sur le parc technique d'Atmo Nouvelle-Aquitaine et nombre limité de molécules pouvant être mesurées),
- des prélèvements par tubes à diffusion passive (facilement démultipliables, mais induisant des résultats différés moyens sur la période de prélèvement : 7 jours dans la majorité des cas),
- très ponctuellement par des prélèvements par canister (résultats différés d'un échantillon quasi instantané).

Cependant, sur de nombreux sites de mesure en région Nouvelle-Aquitaine, dont la plateforme de Lacq (64), il ressort un important besoin de caractériser le plus finement possible de nombreux COV (dont ceux pouvant avoir un impact sanitaire et les odorants).

Un spectromètre de masse par réaction de transfert de proton (PTR-MS), permettant la mesure en continu d'une large gamme de COV avec une haute précision, a ainsi été déployé dans le bassin de Lacq.

L'objectif de cette étude, réalisée à la demande de la Direction régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL), est de caractériser l'impact des rejets atmosphériques gazeux des sites industriels environnants sur la qualité de l'air, et notamment de mesurer les COV odorants et CMR.

Dans le cadre de cette étude, cinq sites de mesure sont étudiés. Cette note présente succinctement les résultats intermédiaires de la quatrième campagne de mesure avec le PTR-MS à Abidos. Les résultats des autres sites ont été présentés dans d'autres notes. Un rapport sera produit en fin d'étude et présentera, de manière plus approfondie, l'ensemble des résultats définitifs obtenus sur les cinq sites de mesure.

2. Dispositif de mesure

La technique PTR-ToFMS (Proton Transfert Reaction Time of Flight Mass Spectrometer) a été développée pour des mesures atmosphériques de COV par Werner Lindinger à l'Université d'Innsbruck (Lindinger et al., 1998)¹. L'air ambiant est échantillonné en continu dans un réacteur basse pression (quelques mbar) où les gaz à l'état de traces présents dans l'échantillon sont ionisés par transfert de proton et détectés par spectrométrie de masse. Cette technique d'analyse permet d'atteindre des limites de détection de quelques dizaines de pptv (partie par billion en volume : ng/L) pour des temps de mesure allant de la centaine de millisecondes à quelques minutes. Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées sur une fréquence de 1 min.

La réaction de transfert de proton permet une ionisation chimique douce des espèces qui ont une affinité protonique supérieure à celle de l'eau (691 ± 3 kJ/mol) lorsque l'ion hydronium H_3O^+ est utilisé comme donneur de protons. En effet, le transfert de proton s'effectuera spontanément si la variation d'énergie libre à

¹ Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A.. 1998. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 173, 191-241.

la température de réaction est négative. Cette variation d'énergie libre peut être calculée à partir de la différence de basicité entre les deux réactifs sur la base de leur affinité protonique.
Les espèces R sont ionisées suivant la réaction : $R + H_3O^+ \rightarrow RH^+ + H_2O$.

Le PTR-MS permet une quantification des composés selon leurs fragments moléculaires qui peuvent également correspondre à des COV interférents ayant la même masse moléculaire. Ce dispositif ne permet donc pas de distinguer les isomères.

Cette étude constitue la première étude de déploiement du PTR-MS par Atmo Nouvelle-Aquitaine et est donc considérée comme expérimentale en bassin industriel.

3. Site de mesure

Pour cette quatrième campagne, le PTR-MS a été positionné dans un moyen mobile d'Atmo Nouvelle-Aquitaine dans la commune d'Abidos (latitude : 43,398959°, longitude : -0,623725°, altitude : 97 m) (Figure 1 et Figure 2). Cette station est une station rurale sous influence industrielle.

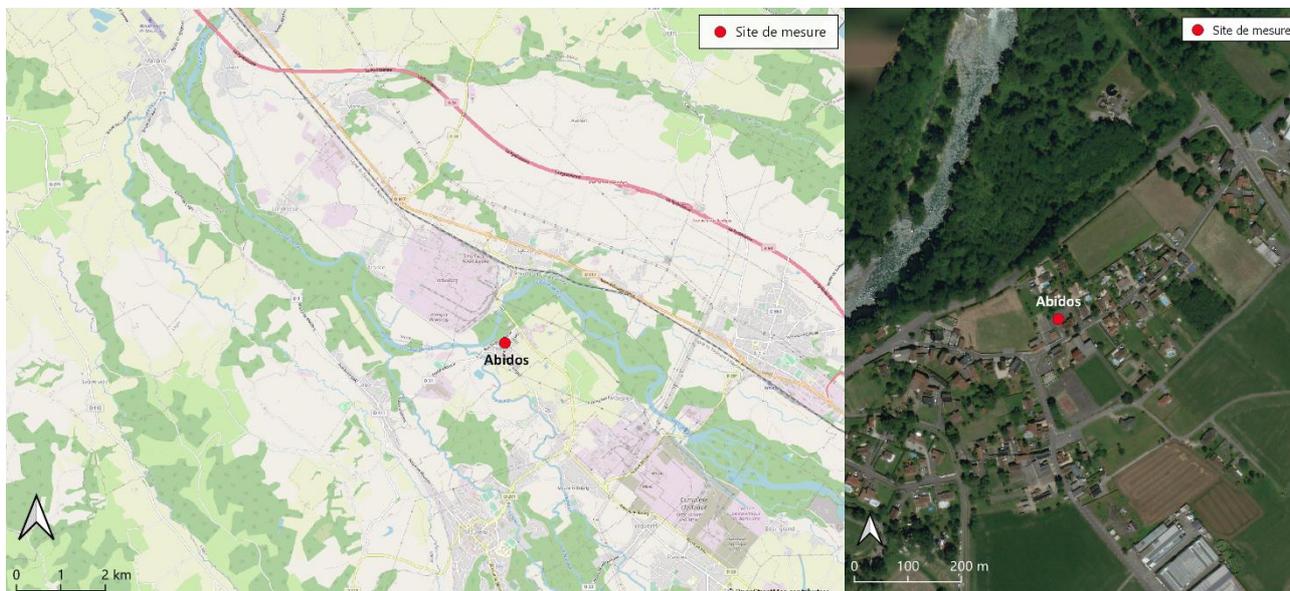


Figure 1 : Localisation du site de mesure

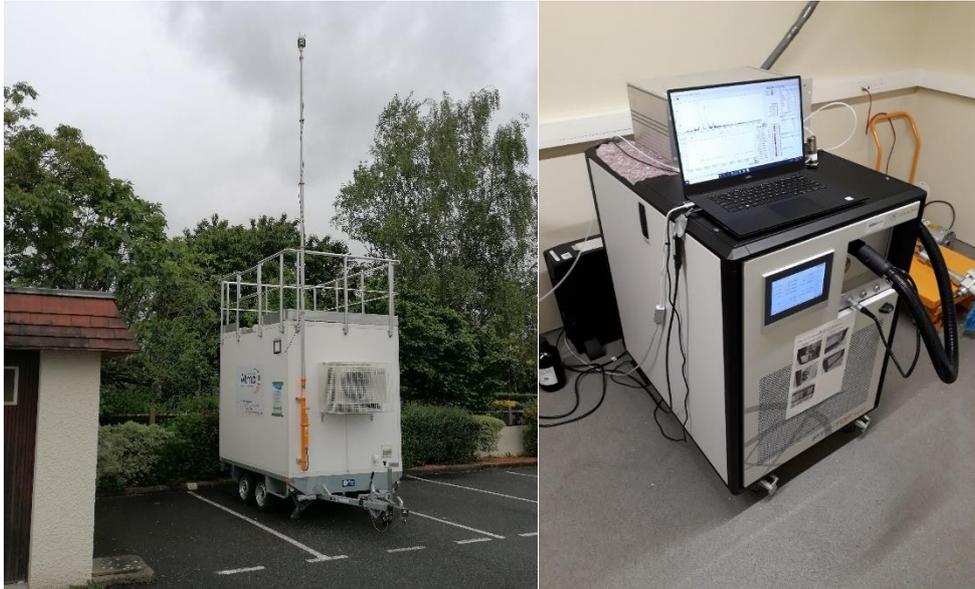


Figure 2 : Photos de la remorque installée à Abidos et du PTR-ToFMS

4. Conditions météorologiques

Les résultats ci-dessous ont été élaborés à partir des mesures enregistrées au niveau de la remorque à Abidos dans la période du 5 mai au 26 juillet 2021.

Les roses de vents informent de la provenance des masses d'air captées à la station. Les roses de vents associées aux vitesses de vents et aux directions de vents mesurées au cours des deux mois et demi sont représentées sur la Figure 3. Au cours de cette période, 60 % des vents ont été inférieurs à 1 m/s. Ces vents étant trop faibles pour que leur direction soit établie, ils ne sont pas pris en compte dans la Figure 3. Ces vents faibles sont le signe d'une forte stabilité atmosphérique, limitant la dispersion des polluants et favorisant leur accumulation. Ainsi, le site de mesure est potentiellement impacté par les émissions de la plateforme Induslacq lors de cette stabilité, représentant plus de la moitié du temps de mesure.

Au cours de cette campagne, les vents étaient majoritairement de secteur ouest. La majorité des vents mesurés avaient des vitesses inférieures à 3 m/s. La remorque était installée au sud-ouest de la zone d'activité de Lacq. Elle s'est donc trouvée sous les vents (supérieurs à 1 m/s) de la plateforme Induslacq pendant 25 % du temps.

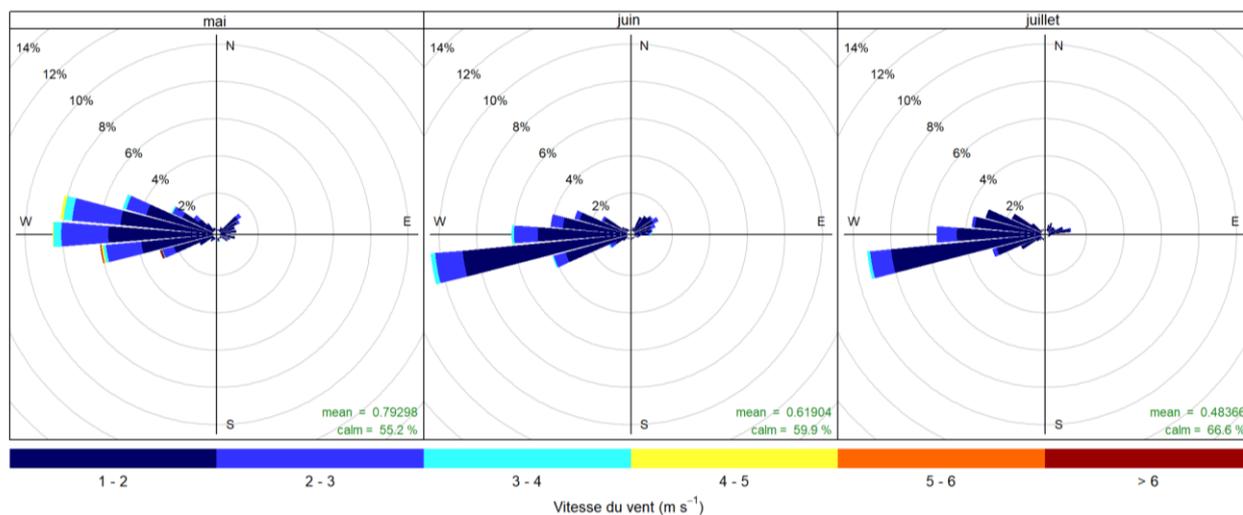


Figure 3 : Roses des vents mensuelles entre le 5 mai et le 26 juillet 2021 (données quart-horaires)

Au cours de la période de mesure, la température moyenne a été de 18,4 °C (maximum de 33,8 °C le 13 juin et minimum de 6,1 °C le 26 mai) (Figure 4).

Peu d'épisodes pluvieux ont été enregistrés au cours de la campagne de mesure. Le cumul des précipitations a été de 131 mm. Les 5 juin et 11 mai ont été les journées les plus pluvieuses avec respectivement 15,5 mm et 13,9 mm (Figure 4).

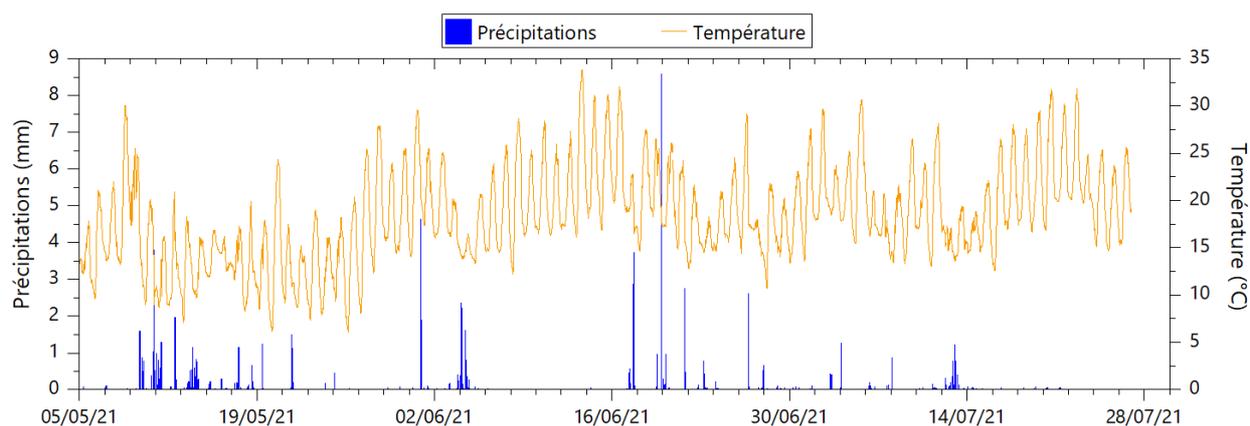


Figure 4 : Pluviométrie et température entre le 5 mai et le 26 juillet 2021 (données quart-horaires)

5. Résultats

5.1. Statistiques descriptives

Dans le cadre de cette étude, l'attention s'est focalisée sur 23 COV ou groupes de COV suivis en continu. Les principales statistiques descriptives de la période du 5 mai au 26 juillet sont indiquées dans le Tableau 1.

Ces composés ont été sélectionnés pour leur utilisation dans le bassin de Lacq, pour certains d'entre eux, pour leurs enjeux sanitaires ou leur potentiel olfactif fort. Les concentrations de ces composés sont données en ppb (partie par milliard, ce qui correspond à une molécule de COV pour 10⁹ molécules d'air).

Parmi les composés recherchés, on retrouve des hydrocarbures aromatiques, des acides, des alcools, des aldéhydes provenant principalement de sources anthropiques (trafic routier, chauffage résidentiel, activités industrielles), mais également des composés soufrés et azotés spécifiques aux activités industrielles du bassin de Lacq.

Masse	COV	Formule brute	Moyenne	Médiane	Max	P90
42.034	acétonitrile	(C ₂ H ₃ N)H ⁺	0.20	0.05	23.69	0.29
45.034	acétaldéhyde / oxyde d'éthylène	(C ₂ H ₄ O)H ⁺	0.89	0.45	20.91	2.10
47.049	éthanol	(C ₂ H ₆ O)H ⁺	0.76	0.37	43.71	1.75
48.008	acide nitreux	(HONO)H ⁺	0.03	0.00	0.87	0.10
49.011	méthylmercaptan	(CH ₃ SH)H ⁺	0.03	0.00	0.73	0.09
54.034	acrylonitrile	(C ₃ H ₃ N)H ⁺	0.03	0.00	0.75	0.08
57.034	acroléine	(C ₃ H ₄ O)H ⁺	0.32	0.17	43.19	0.66
59.049	acétone / propanal	(C ₃ H ₆ O)H ⁺	1.96	1.61	71.54	4.08
61.028	acide acétique	(C ₂ H ₄ O ₂)H ⁺	0.64	0.19	20.45	1.74
63.026	sulfure de diméthyle (DMS) / éthylmercaptan	(C ₂ H ₆ S)H ⁺	0.40	0.03	35.35	0.74
64.003	acide nitrique	(HNO ₃)H ⁺	0.03	0.00	1.02	0.08
77.042	isopropylmercaptan / propylmercaptan	(C ₃ H ₈ S)H ⁺	0.02	0.00	0.51	0.08
79.021 + 79.054	diméthylsulfoxyde (DMSO) + benzène	(C ₂ H ₆ OS)H ⁺ + (C ₆ H ₆)H ⁺	0.06	0.00	9.78	0.14
81.045	pyrazine	(C ₄ H ₄ N ₂)H ⁺	0.04	0.01	1.77	0.12
87.044	diacétyl /acide méthacrylique / acrylate de méthyle	(C ₄ H ₆ O ₂)H ⁺	0.05	0.02	1.18	0.16
89.042 + 89.060	tétrahydrothiophène (THT) + 1,4-dioxane / acétate d'éthyle	(C ₄ H ₈ S)H ⁺ + (C ₄ H ₈ O ₂)H ⁺	0.04	0.01	0.64	0.11

Masse	COV	Formule brute	Moyenne	Médiane	Max	P90
91.058	1-butylmercaptan / tertio-butyl mercaptan (TBM)	(C ₄ H ₁₀ S)H ⁺	0.11	0.05	0.65	0.35
93.070	toluène	(C ₇ H ₈)H ⁺	0.25	0.04	18.27	0.64
94.990 + 94.998 + 95.049	acide chloroacétique + disulfure de diméthyle (DMDS) + phénol	(C ₂ H ₃ ClO ₂)H ⁺ + (C ₂ H ₆ S ₂)H ⁺ + (C ₆ H ₅ OH)H ⁺	0.13	0.00	8.88	0.22
101.060	méthacrylate de méthyle / 2,3-pentanedione	(C ₅ H ₈ O ₂)H ⁺	0.04	0.01	1.20	0.10
105.070	styrène	(C ₈ H ₈)H ⁺	0.05	0.01	4.31	0.11
223.064	hexaméthylcyclotrisiloxane	(C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃)H ⁺	0.02	0.00	0.49	0.07
297.083	octaméthylcyclotétrasiloxane	(C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄)H ⁺	0.02	0.00	0.56	0.07

Tableau 1 : Statistiques descriptives des COV suivis en continu entre le 5 mai et le 26 juillet 2021 (concentrations exprimées en ppb) (percentile P90 : 10 % des données sont supérieures à cette valeur)

Des investigations sur l'acroléine sont actuellement en cours afin de mieux caractériser ce composé. En effet, il est possible qu'un alcène de masse moléculaire très proche de l'acroléine soit quantifié en même temps que cette dernière molécule. À ce jour, aucune conclusion ne peut être tirée car ceci nécessite un travail plus approfondi.

La Figure 5 représente les résultats statistiques détaillés dans le Tableau 1 (à l'exception des valeurs maximales). Huit molécules ressortent de cette analyse avec des concentrations moyennes globalement plus élevées que les autres COV et trois molécules présentent des concentrations moyennes faibles mais avec des valeurs maximales supérieures à 3 ppb.

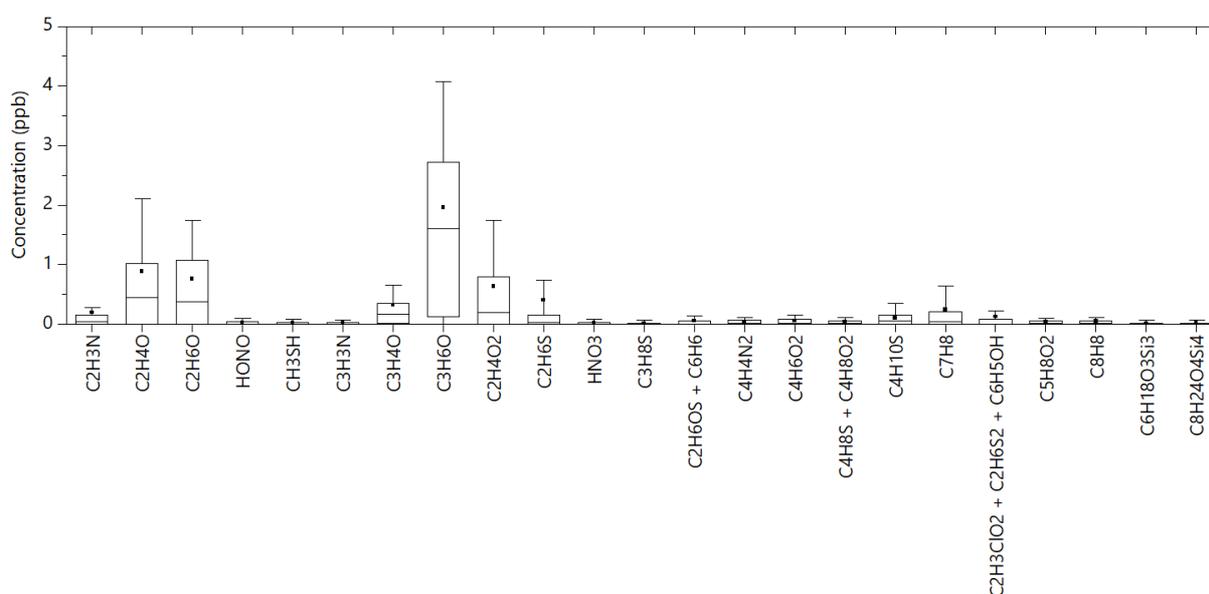


Figure 5 : Représentation en boxplot des données quart-horaires sur la période du 5 mai au 26 juillet 2021 (moyenne : point, médiane : ligne horizontale dans la boîte, 50 % des données se situent dans l'amplitude de la boîte, P90 et P10 : extrémités des moustaches)

5.2. Évolutions temporelles

Seules les évolutions temporelles des composés gazeux dont les concentrations maximales enregistrées, en moyenne quart-horaire, ont été supérieures à 3 ppb sont représentées dans la Figure 6. Ces molécules sont l'acétonitrile, l'acétaldéhyde/oxyde d'éthylène, l'éthanol, l'acroléine, l'acétone/propanal, l'acide acétique, le toluène, le styrène et les COV soufrés (sulfure de diméthyle (DMS)/éthylmercaptan, diméthylsulfoxyde (DMSO) avec benzène, disulfure de diméthyle (DMDS) avec acide chloroacétique et phénol).

Ces évolutions présentent des augmentations brèves et d'intensité variable suivant les composés. Si les activités industrielles du secteur peuvent être à l'origine de certaines concentrations, certains de ces composés ne sont pas uniquement émis par ces activités mais peuvent également être émis par d'autres sources :

- acétonitrile : majoritairement la combustion de la biomasse mais également les gaz d'échappement des véhicules^{2,3},
- acétaldéhyde : combustion de la biomasse, incinération de déchets, il peut également être formé dans l'atmosphère par l'oxydation photochimique de divers types de composés organiques⁴,
- éthanol : principalement les émissions biogéniques et de manière plus secondaire la combustion de la biomasse⁵,
- acroléine : combustion de déchets, trafic routier,
- acétone : COV produit naturellement par la végétation, par la combustion de la biomasse ou ayant pour origine l'oxydation de certains composés tels que le propane⁶,
- acide acétique : principal acide organique présent dans la troposphère, issus des émissions biogéniques, du trafic routier via les gaz d'échappement des véhicules, de la combustion de biomasse, plastiques ou autres déchets, de la fumée du tabac⁷,
- benzène : combustion de la biomasse, trafic routier via les gaz d'échappement des véhicules,
- phénol : trafic routier via les gaz d'échappement des véhicules, dégradation photochimique du benzène, décomposition de déchets organiques divers⁸,
- toluène : trafic routier via les gaz d'échappement des véhicules,
- styrène : trafic routier via les gaz d'échappement des véhicules, combustion des polymères de styrène et fumée du tabac.

Certains COV sont également ou uniquement caractéristiques des activités industrielles du bassin de Lacq :

- COV soufrés (DMS/éthylmercaptan, DMDS, méthylmercaptan, DMSO) : activités de thiochimie,
- acétaldéhyde, éthanol : activités de fabrication de bio-éthanol,

²Holzinger, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D. H., Schade G. & Crutzen, P. J. 1999. Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophysical Research Letters*, 26(8), 1161-1164.

³ Holzinger, R., Jordan, A., Hansel, A., & Lindinger, W. 2001. Automobile emissions of acetonitrile: Assessment of its contribution to the global source. *Journal of atmospheric chemistry*, 38(2), 187-193.

⁴ Grosjean, E., Williams, E. L., & Grosjean, D. 1993. Ambient levels of formaldehyde and acetaldehyde in Atlanta, Georgia. *Air & Waste*, 43(4), 469-474.

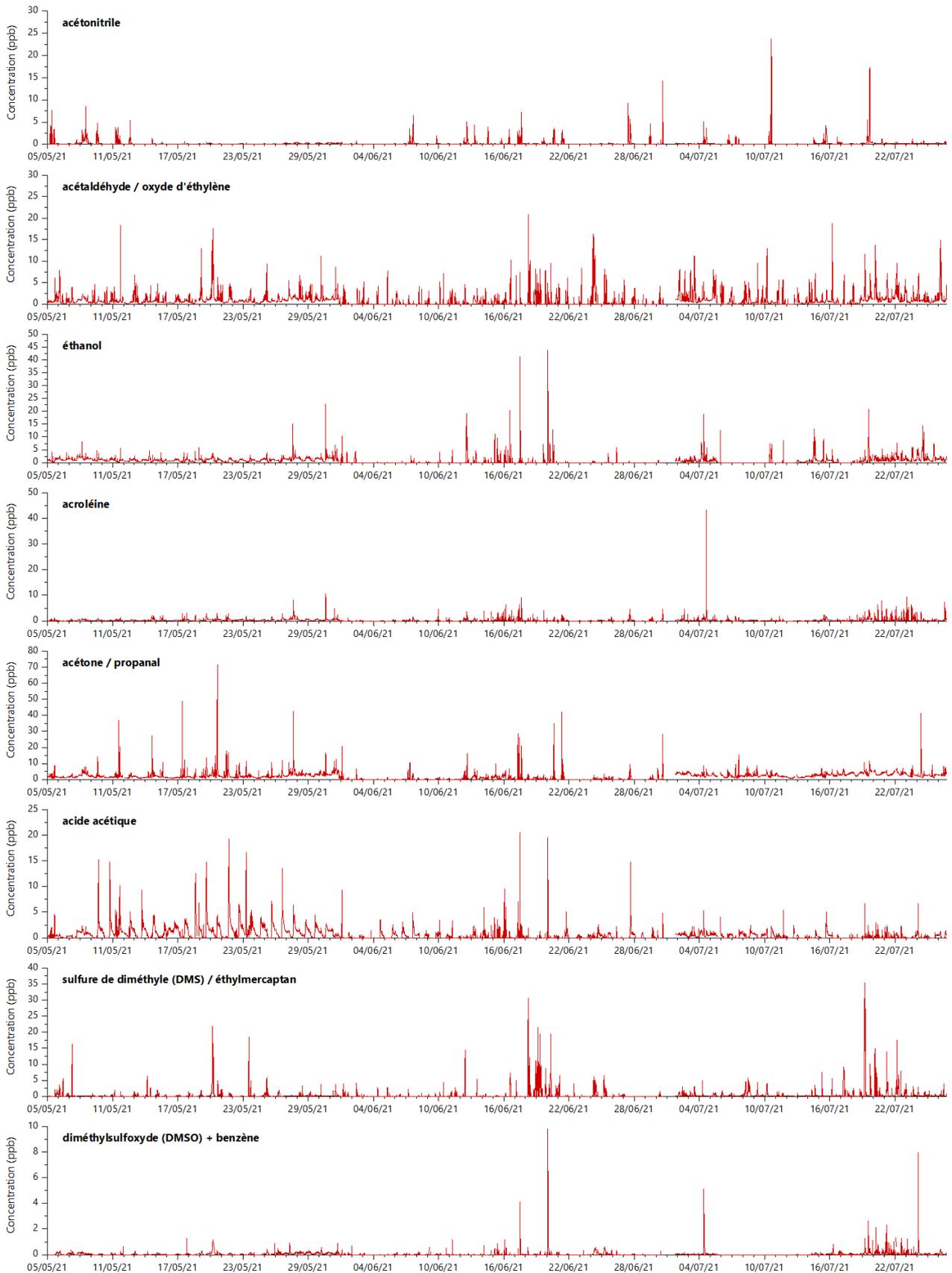
⁵ Millet, D. B., Apel, E., Henze, D. K., Hill, J., Marshall, J. D., Singh, H. B., Tessum, C. W. 2012. Natural and anthropogenic ethanol sources in North America and potential atmospheric impacts of ethanol fuel use. *Environmental science & technology*, 46(15), 8484-8492.

⁶ Singh, H. B., O'hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., M. Kanakido, Crutzen, P. J. 1994. Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D1), 1805-1819.

⁷ Haase, K. B., Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Mayne, H. R., Talbot, R. W., & Sive, B. C. 2012. Calibration and intercomparison of acetic acid measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(11), 2739-2750.

⁸ INERIS. 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Phénol.

→ acrylonitrile, DMSO : activités de fabrication de polyacrylonitrile.



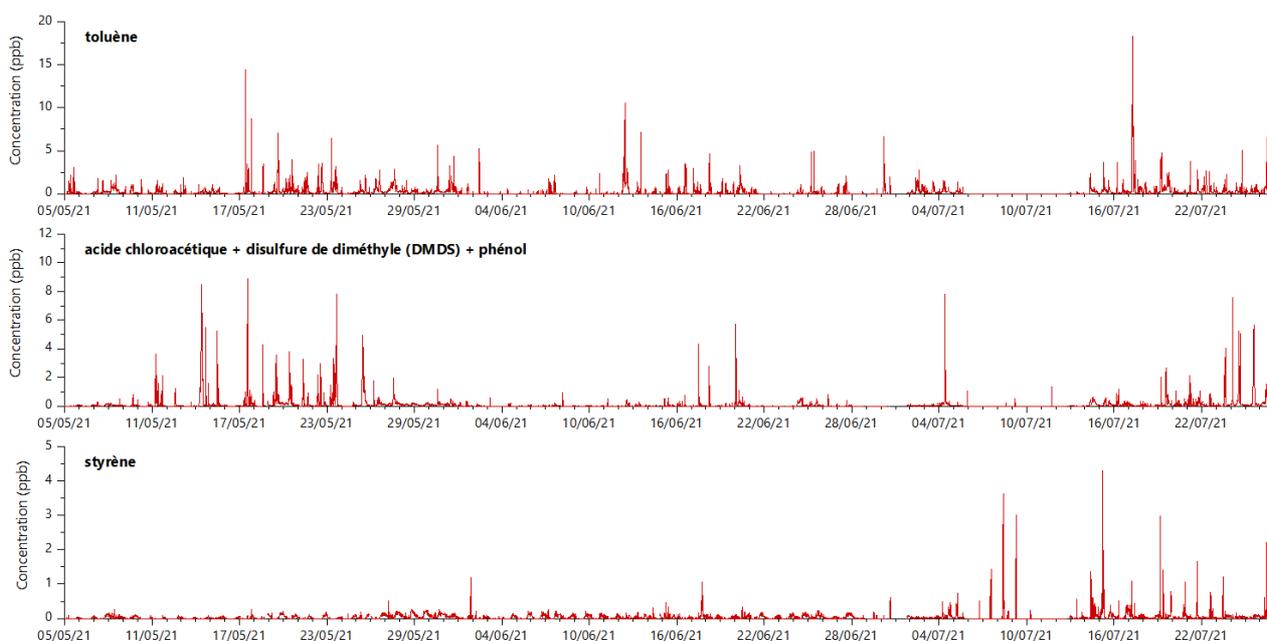


Figure 6 : Évolutions temporelles des COV ou groupes de COV majoritairement détectés entre le 5 mai et le 26 juillet 2021 (données quart-horaires) (date/heure UTC)

5.3. Roses de pollution

Les conditions météorologiques influencent les niveaux mesurés à la station. L'étude des roses de pollution permet de localiser les différences de concentrations d'un composé (représentées par l'échelle de couleurs) en fonction de la direction du vent et de la force du vent (cercles). Ainsi, les roses de pollution permettent d'identifier l'origine des masses d'air chargées en un composé donné, mesurées au niveau de la station. Un pas de temps quart-heure a été étudié afin de mettre en évidence un lien potentiel entre ces différents paramètres.

Ainsi, sur la Figure 7, il apparaît que deux composés sont uniquement émis par la plateforme industrielle d'Induslacq (secteurs de vent nord-ouest). C'est le cas du DMS/éthylmercaptan et de l'acétaldéhyde/oxyde d'éthylène. D'autres composés semblent provenir de cette plateforme au même titre d'une autre source au sud-ouest de la station mais également d'autres sources plus diffuses telles que les émissions véhiculaires ou la végétation : l'acétonitrile, l'éthanol, l'acétone/propanal, le styrène, le DMSO + benzène, le DMDS + acide chloroacétique et phénol. Enfin les roses de pollution de trois composés gazeux montrent que les activités industrielles ne contribuent que partiellement aux concentrations mesurées dans l'atmosphère : l'acroléine, l'acide acétique et le toluène.

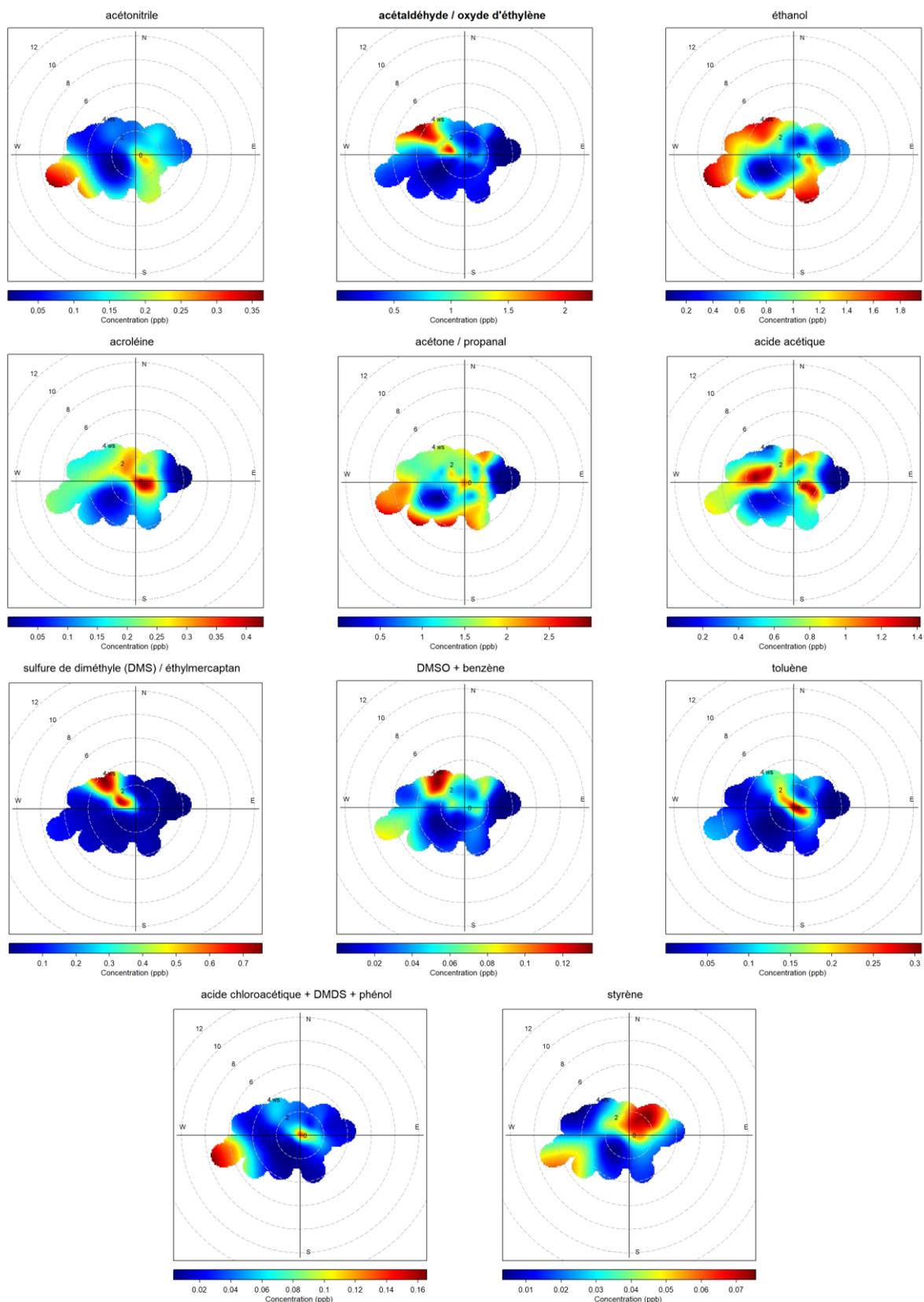


Figure 7 : Roses de pollution des COV ou groupes de COV majoritairement détectés entre le 5 mai et le 26 juillet 2021 (données quart-horaires)

5.4. Signalements odeurs

Entre le 5 mai et le 26 juillet 2021, 108 signalements d'odeurs ont été effectués sur un large secteur au sud-est de la plateforme Induslacq (Figure 8). De plus, 16 signalements ont été effectués par des nez à côté du PTR-MS. Peu de composés identifiés lors de ces « olfactions de confirmation » sont analysables par le PTR-MS. De plus, parmi les composés analysables, aucune olfaction de confirmation ne coïncide avec des concentrations significatives des composés identifiés (concentrations inférieures à 1 ppb).

Certains composés identifiés par les nez n'ont pas pu être mesurés sur le PTR-MS car l'appareil n'est pas en mesure de les détecter (exemple du sulfurool). De plus, lorsqu'il s'agit de mélanges complexes, certaines molécules (non analysables par le PTR-MS) peuvent prendre le dessus sur d'autres.

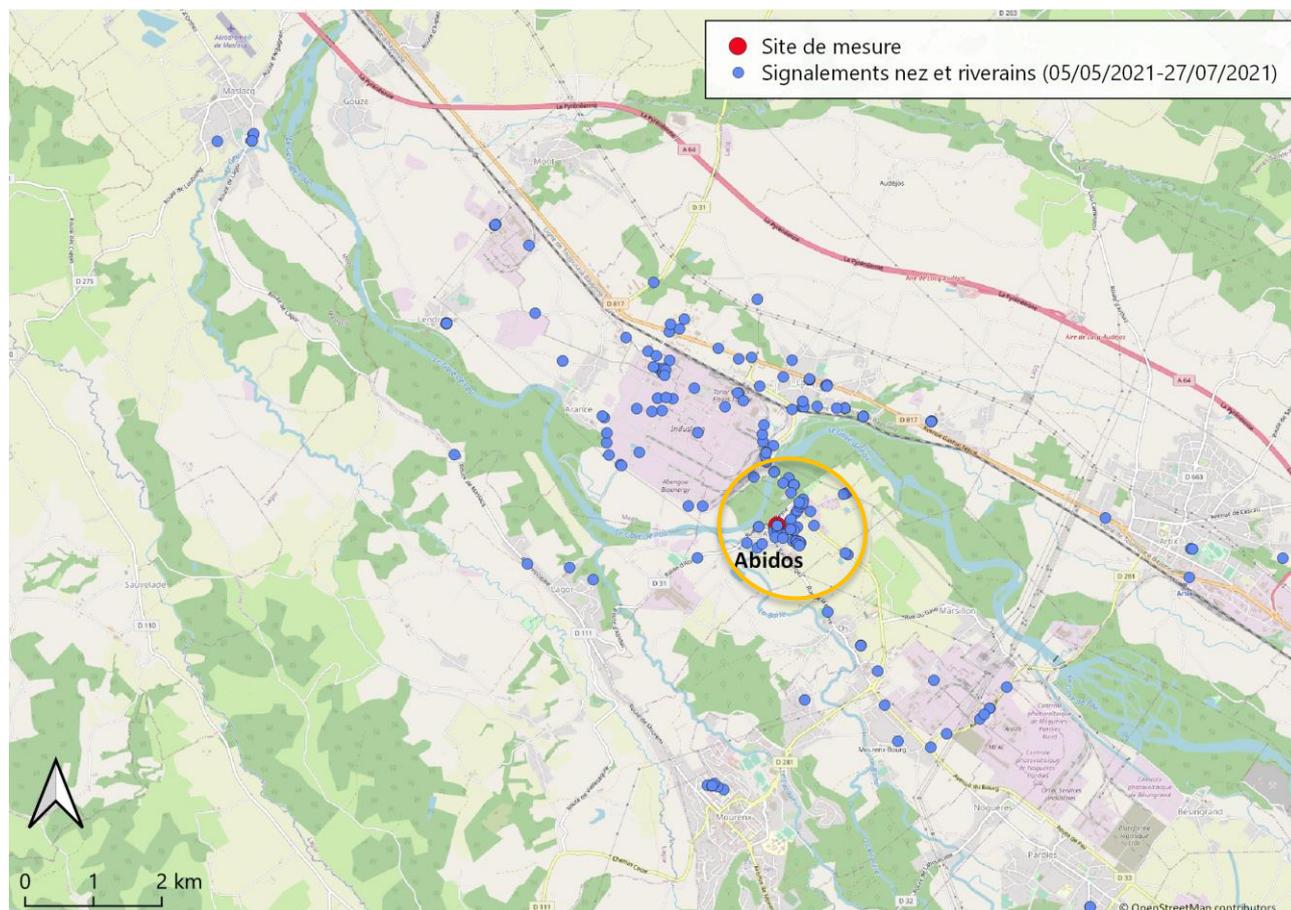


Figure 8 : Localisation des signalements des riverains et des nez sur la période du 5 mai au 26 juillet 2021 (zone orange : signalements sélectionnés et effectués sur un large secteur au sud-est de la plateforme Induslacq)

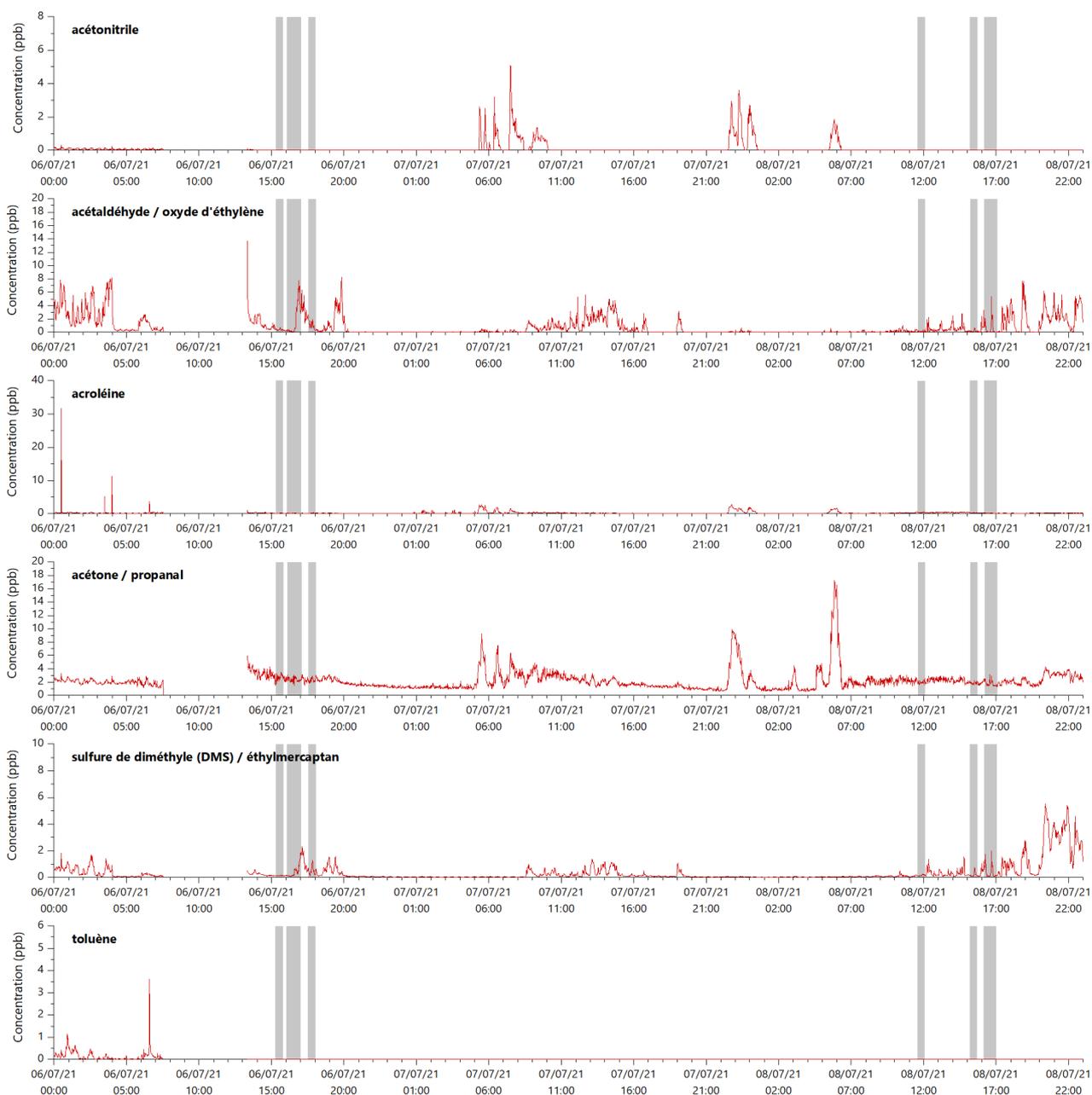
En outre, les nez ou les riverains non formés au langage des nez[®] n'étant pas toujours présents dans le secteur impacté par des hausses de concentrations, les concentrations les plus fortes n'ont pas systématiquement amenées de signalements. Quelques périodes ont été marquées par un nombre de signalements d'odeurs plus fréquent et une intensité perçue puissante voire très puissante. C'est notamment le cas pour les périodes :

- du 6 au 8 juillet 2021 : 13 signalements (7 le 06/07 et 6 le 08/07),
- du 17 au 23 juillet 2021 : 23 signalements (3 le 17/07, 5 le 18/07, 4 le 19/07, 1 le 20/07, 4 le 21/07, 2 le 22/07 et 4 le 23/07).

Les signalements sont reportés sur les Figures 9 et 10, représentant les évolutions temporelles des principales molécules suivies en continu et détectées entre ces dates. Tous les signalements localisés dans un large secteur au sud-est de la plateforme Induslacq sont représentés.

Même si certains signalements ne coïncident pas avec les concentrations les plus élevées enregistrées pour les composés suivis en continu lors de ces journées, d'autres correspondent à des pics dont quelques-uns dépassant les 10 ppb (Figures 9 et 10) :

- du 6 au 8 juillet 2021 : peu de liens signalement/concentration observés, seuls deux groupes de molécules présentent un lien le 06/07 entre 16h et 17h (TU) et le 08/07 entre 16h et 17h (TU) : l'acétaldéhyde/oxyde d'éthylène et le DMS/éthylmercaptan.
- du 17 au 23 juillet 2021 : nombreux signalements d'odeurs sont liés aux composés soufrés, acétaldéhyde/oxyde d'éthylène, acide nitrique et toluène.



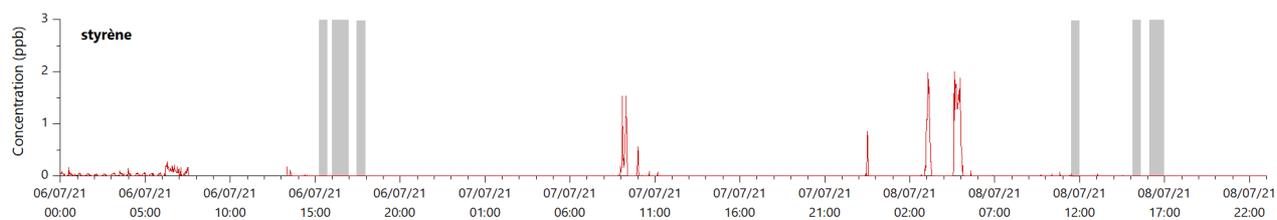
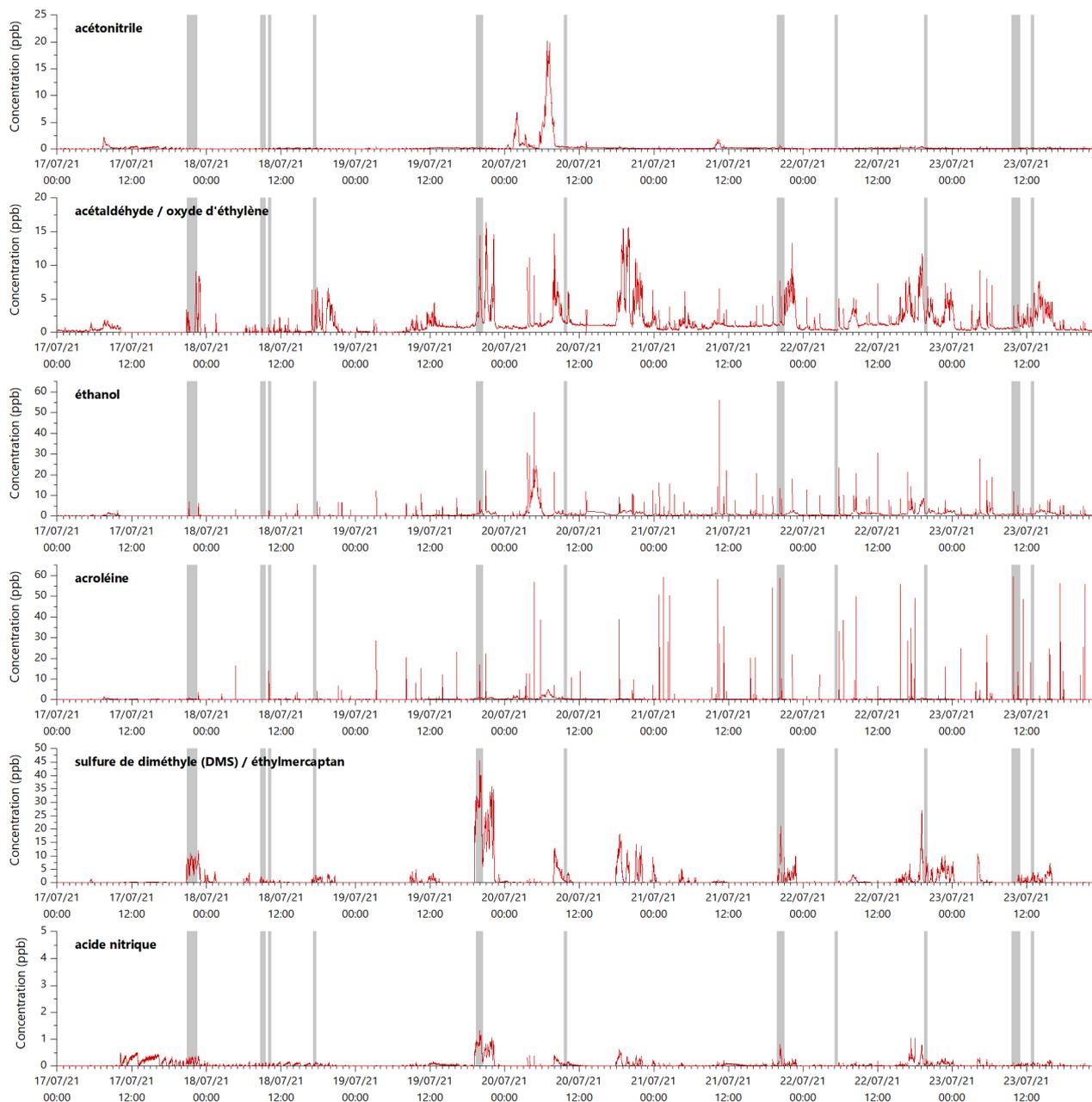


Figure 9 : Évolutions temporelles des COV ou groupes de COV majoritairement détectés entre le 6 et le 8 juillet 2021 (données minutes) (date/heure UTC) (signalements : zones grises)



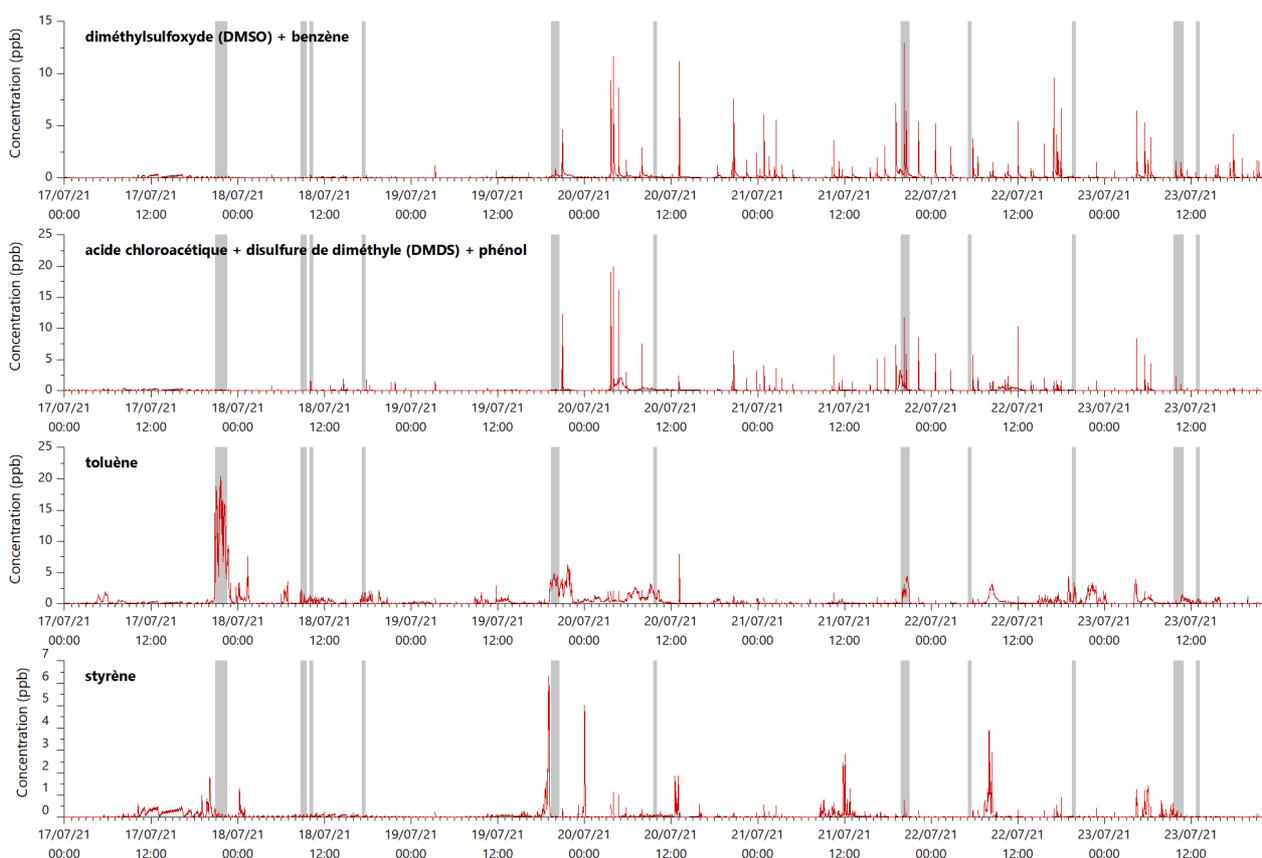


Figure 10 : Évolutions temporelles des COV ou groupes de COV majoritairement détectés entre le 17 et le 23 juillet 2021 (données minutes) (date/heure UTC) (signalements : zones grises)

6. Conclusion

Lors de cette quatrième campagne exploratoire de mesure des COV et d'autres composés gazeux à l'aide d'un PTR-MS menée à Abidos entre le 5 mai et le 26 juillet 2021, 11 molécules ou groupes de molécules, parmi les 23 suivis en continu, ressortent.

Sur ce site, les origines de ces molécules sont très diverses. Les concentrations mesurées à la station en acétaldéhyde/oxyde d'éthylène et DMS/éthylmercaptan proviennent de la plateforme Industlacq. Cependant, pour les autres composés, certains semblent provenir d'une source au sud-ouest de la station de mesure, tels que l'acétonitrile, DMSO + benzène ou encore DMDS + acide chloroacétique + phénol, tandis que d'autres proviennent de sources plus diffuses.

Pour les COV soufrés, traceurs des activités industrielles du bassin de Lacq, les concentrations maximales enregistrées sur ce site de mesure d'Abidos, situé au sud-est de la plateforme Industlacq et au nord-ouest de la plateforme de Mourenx, ont été de 35,4 ppb pour le DMS/éthylmercaptan, 0,7 pour le méthylmercaptan, 9,8 pour le DMSO + benzène et 8,9 ppb pour le DMDS + acide chloroacétique + phénol (moyennes quart-horaires). Globalement, les concentrations moyennes de la plupart des composés gazeux suivis en continu ont été plus faibles sur le site d'Abidos par rapport aux trois autres sites de cette étude, Lacq, Arance et Maslacq.

Enfin, 108 signalements d'odeurs ont été effectués sur un large secteur sud-est de la plateforme industrielle Industlacq. Certains ont pu être associés à des augmentations de concentrations des composés gazeux suivis en continu. De plus, le nez humain permet de compléter les informations obtenues par le PTR-MS car des molécules peuvent ne pas être détectables et quantifiables par cet appareil tandis qu'elles sont clairement identifiées et ressenties de manière intense par les nez.

RETROUVEZ TOUTES
LES INFORMATIONS SUR L'AIR :
www.atmo-nouvelleaquitaine.org

Contacts

contact@atmo-na.org

Tél. : 09 84 200 100

Pôle Bordeaux (siège Social)
ZA Chemin Long
13 allée James Watt - 33 692 Mérignac Cedex

Pôle La Rochelle (adresse postale)
ZI Périgny/La Rochelle - 12 rue Augustin Fresnel
17 180 Périgny

Pôle Limoges
Parc Ester Technopole - 35 rue Soyouz
87 068 Limoges Cedex

