

Etude de la qualité de l'air à Lacq
Note de synthèse des 3 campagnes de mesures menées
entre 2016 et 2017 par le laboratoire mobile Massalya
06/10/2017

Etude réalisée par :

Laboratoire Mobile d'analyse de l'air *MASSALYA*, Aix-Marseille Université

Pour le compte de :

Association Syndicale Libre Induslacq

Auteur : Brice Temime-Roussel

Sommaire

Introduction	3
Contexte de l'étude	3
Stratégie d'analyse	3
Instrumentation mise en place	3
Emplacement du site de mesures	5
Période et durée des campagnes de mesures	6
Synthèse des résultats	7
Bilan des concentrations moyennes	7
Particules	7
Composés Organiques Volatils	10
Caractérisation de l'empreinte industrielle	12
Particules	13
Composés Organiques Volatils	18
Analyse des signalements	21
Conclusions	22

- Introduction

Cette note de synthèse porte sur l'analyse globale des résultats issus des 3 campagnes de mesures menées entre 2016 et 2017 par le laboratoire mobile d'analyse de l'air *MASSALYA*. Cette synthèse, axée sur l'analyse statistique des données les plus pertinentes, complète l'analyse descriptive et exhaustive des données déjà présentée dans les 3 rapports spécifiques de campagnes portant sur les mesures on-line (septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017) et dans les 2 rapports de campagnes off-line (décembre 2016 et mars 2017).

- Contexte de l'étude

Dans le but de caractériser l'impact des émissions industrielles locales sur la qualité de l'air, l'Association syndicale libre (ASL) Induslacq a sollicité le laboratoire mobile d'analyse de l'air *MASSALYA* pour réaliser une série de campagnes de mesures. La spécificité du laboratoire mobile *MASSALYA* est de regrouper des équipements de métrologie de pointe dédiés à l'analyse en ligne de l'atmosphère. Ces équipements permettent de mesurer en continu et simultanément la granulométrie et la composition chimique des particules ainsi que les composés organiques volatils présents dans l'air à l'état de traces, sur une échelle de temps très fine, de l'ordre de la minute.

Cette étude approfondie d'analyse de l'air s'inscrit dans le cadre plus large des investigations menées depuis plusieurs années sur la zone pour déterminer la nature des polluants à l'origine des nuisances olfactives et sanitaires.

- Stratégie d'analyse

- Instrumentation mise en place

Compte tenu du caractère « exploratoire » de l'étude, l'instrumentation déployée a été sélectionnée pour détecter et quantifier un très large spectre de polluants atmosphériques, particulaires et gazeux, susceptibles d'être à l'origine des nuisances olfactives et sanitaires. Un récapitulatif des dispositifs mis en place durant les 3 campagnes est présenté dans le tableau 1 et inclut :

- Un **SMPS** (Scanning Mobility Particle Sizer, 3936, TSI,) et un OPC (Optical Particle Counter, Grimm 1.109) pour mesurer **la distribution granulométrique en nombre de l'aérosol de taille comprise entre 0,01 et 32 µm.**
- Un **AMS** (Aerosol Mass Spectrometer, HR-TOF-MS, Aerodyne) associé à un **MAAP** (Multi Absorption Angle Photometer, 5012 ThermoElectron) pour quantifier les principales composantes chimiques des particules très fines, de taille inférieure à 1 micron (dites PM1): **matière organique, sulfates,**

nitrate, ammonium, chlorures et carbone élémentaire. Seule la fraction composée de sels marins et de poussières minérales, et qui contribue généralement à hauteur de 0-10% de la concentration massique des PM1, n'est pas prise en compte par ces analyses.

- Un **PTR-ToF-MS** (Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometer 8000, Ionicon) pour la caractérisation qualitative et quantitative des **Composés Organiques Volatils (COV)**.
- Un **analyseur d'ozone**.

Tableau 1. Instrumentation déployée par MASSALYA pour l'analyse en ligne de l'atmosphère

Appareils	Mesures	Fréquence
PTR-ToF-MS	COV	1 min
HR-ToF-AMS	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Matière Organique, Cl ⁻ jusqu'à 450 nm	2 min
SMPS	Nombre de particules/cm ³ en fonction de la granulométrie 106 classes de taille de 15 à 660 nm	3 min
OPC	Nombre de particules/cm ³ en fonction de la granulométrie 30 classes de taille de 0.265 µm à 32 µm	1 min
MAAP	Concentration en Carbone suie	1 min
Moniteur ozone	Ozone	2 min
Station météo	Direction et vitesse du vent Température et humidité relative	1 min

On notera que **l'ensemble de ces polluants est suivi au cours du temps avec une résolution temporelle très fine, de l'ordre de la minute afin de capter les éventuels épisodes de pollution aigus, correspondant à des périodes de courte durée où les niveaux de polluants présentent une hausse soudaine et significativement différente des niveaux de fond atmosphérique.** L'analyse combinée des données temporelles et des données de direction et de vitesse des vents à très haute résolution (une mesure par minute) a pour finalité d'associer aux différents polluants des secteurs de vent préférentiels et de mettre en évidence leur origine.

En parallèle de ces analyses en ligne, des prélèvements atmosphériques sur filtres ont été réalisés au cours des deux dernières campagnes de mesures. Ces analyses complémentaires avaient pour double objectif d'étendre l'analyse chimique des aérosols aux PM2.5 (les analyses en ligne étant focalisées sur les PM1) et de caractériser plus finement la composition chimique de l'aérosol. Les analyses ont en effet porté

sur les espèces majeures constituant l'aérosol mais aussi sur des composés organiques ainsi que des métaux marqueurs de sources d'émission.

o Emplacement du Laboratoire mobile d'analyse de l'air Massalya

Le laboratoire mobile a été déployé sur une zone résidentielle de la commune de Lacq (64170), au 4 Allée des Pyrénées (Coordonnées GPS : 43.410626, -0.615665), à 1500 mètres à l'Est/Nord-Est et légèrement en altitude (100 m) par rapport à la plateforme industrielle Induslacq. Ce site a l'avantage d'être situé à proximité (100 mètres à l'Est) de la station permanente locale du réseau de surveillance de la qualité de l'air Atmo Nouvelle Aquitaine. Cette station est classée comme « site de proximité industrielle » selon les critères fixés par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et correspond donc à une « **zone représentative du niveau maximum auquel la population riveraine d'une source fixe est susceptible d'être exposée, par des phénomènes de panache ou d'accumulation** » (Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air, ADEME). Cette station étant située à proximité du laboratoire mobile, il est donc très vraisemblable que les 2 sites soient sous l'influence des mêmes masses d'air. Trois autres pôles industriels sont présents dans un rayon de 6 km, le pôle de Mont situé au Nord-ouest du site de mesure, et les pôles de Mourenx (Chempole 64) et de Pardies, au Sud et Sud-est du site respectivement (figure 1). Le site est aussi potentiellement impacté par le réseau routier puisque distant de 300 mètres de la route départementale D817 et de 500 mètres du chemin départementale D31. L'autoroute A 64 est elle située à 2 km au Nord du site de mesure.

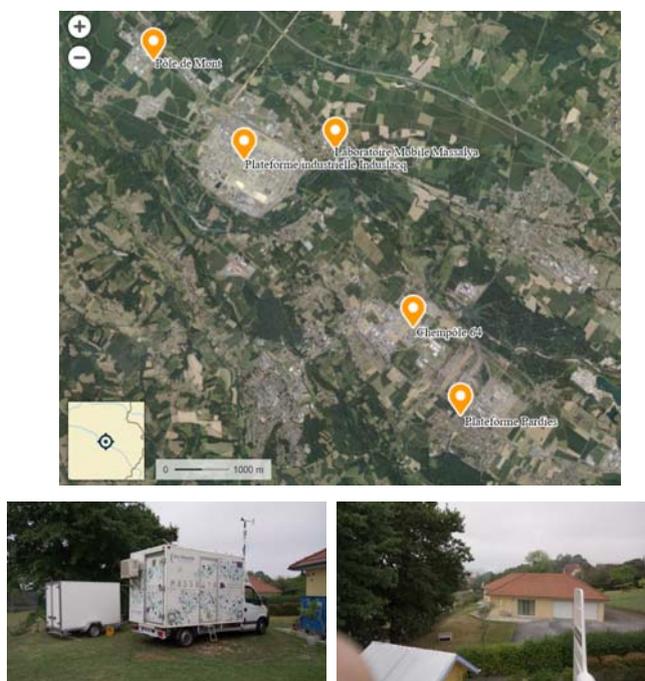


Figure 1. Localisation du site de mesure et des plateformes industrielles environnantes (<https://www.geoportail.gouv.fr/>), photos de l'emplacement de la plateforme MASSALYA et de la vue depuis le toit de celle-ci en direction d'Induslacq (la girouette est orientée vers l'est)

○ Période et durée des campagnes de mesures

Les campagnes de mesure ont été réalisées à des périodes correspondant à des modes de fonctionnement particuliers de la plateforme industrielle Induslacq. Ces conditions, ainsi que la fréquence à laquelle le site de mesure était sous le vent des émissions industrielles sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2. Mode de fonctionnement de la plateforme Induslacq, et contribution du secteur de vent favorable à la mesure de panaches industriels pendant les 3 périodes de mesure

	(21-28 septembre 2016)	(06-14 décembre 2016)	(01-08 mars 2017)
Phénomènes marquants	Peu d'unités en mode de fonctionnement normal	Unités en mode de fonctionnement normal	Unités en mode de fonctionnement normal
	Unité de valorisation des déchets à l'arrêt		Usine de fabrication de polyacrylonitrile à l'arrêt
Fréquence du vent de secteur Ouest/Sud-ouest	5-10%	5-10%	30-40%

La figure 2 présente la série temporelle comprise entre le 1^{er} septembre 2016 et le 1^{er} septembre 2017 des moyennes horaires de concentrations de dioxyde de soufre mesurées sur la station permanente locale du réseau Nouvelle Aquitaine située à Lacq. Dans la mesure où ce composé gazeux est émis principalement par les activités industrielles locales, il témoigne de la présence de rejets industriels dans les masses d'air mesurées sur le site d'étude et il peut donc être utilisé comme indicateur de la représentativité des différentes périodes de mesure. Ces périodes sont matérialisées par les zones grisées sur la figure.

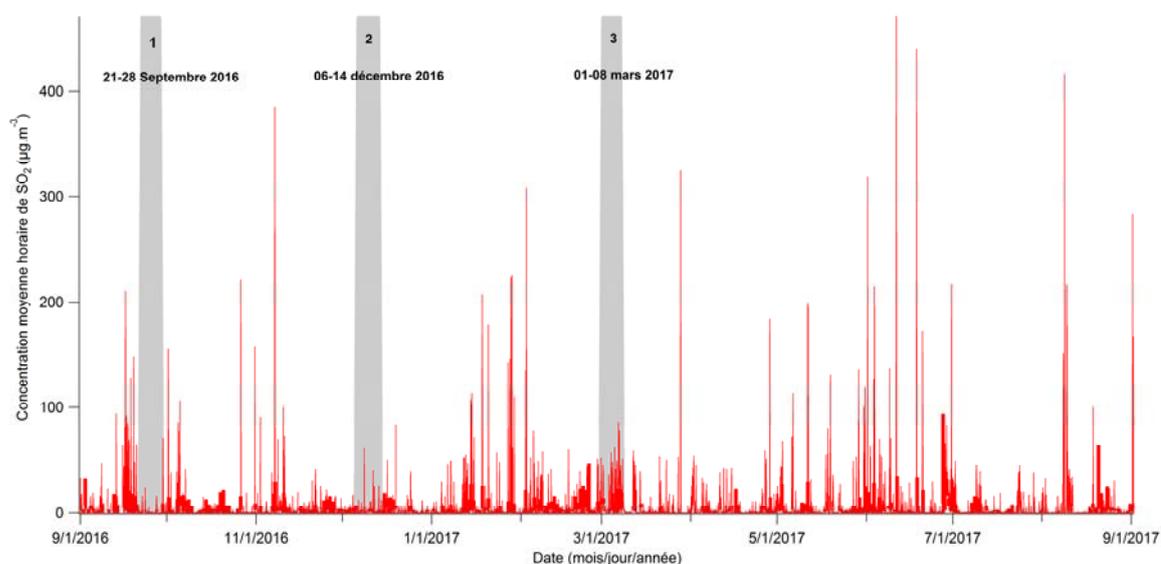


Figure 2. Suivi temporel du dioxyde de soufre (SO₂) entre le 1^{er} septembre 2016 et le 1^{er} septembre 2017 (données Atmo Nouvelle Aquitaine)

Le nombre de mesures de SO₂ non nulles représente 13, 52 et 86% pour les campagnes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017 respectivement. Il s'avère de ces observations que la période de mars 2017 a été la plus propice pour l'étude de la composition des masses d'air impactée par les rejets industriels, puisque très fréquemment la présence de SO₂ a été détectée. En terme d'intensité, les maxima relevés de 24, 61 et 86 µg.m⁻³ sur les 3 périodes restent modérés au regard des maxima compris entre 200 et 400 µg.m⁻³ qui ont pu être atteints au cours de l'année de référence considérée (septembre 2016-septembre 2017). Les périodes ponctuelles d'observation sont donc représentatives de conditions faiblement voire modérément impactées.

- Synthèse des résultats
 - Bilan des concentrations moyennes
 - Particules

Le tableau 3 récapitule les concentrations moyennes en nombre et en masse de PM1 obtenues sur les 3 périodes de mesures. Les résultats des mesures de particules seront focalisés sur les particules très fines, de taille inférieure à 1 micron (dites PM1) en raison des risques sanitaires qu'elles peuvent entraîner.

Tableau 3. Concentrations moyenne en nombre et en masse des PM1 obtenues sur les campagnes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017

Campagne	Nombre (#.cm ⁻³)	Masse (µg.m ⁻³)	Taille moyenne
21-28 Septembre 2016	2880	4.4	70
6-14 Décembre 2016	9230	16.1	90
1-8 Mars 2017	4800	3.9	40
Site urbain (Marseille, 2016)	4000-14000	–	79
Site industriel (Port de Bouc, 2016)	6000-12000	–	76

Les concentrations moyennes en nombre sont de 2880, 9230 et 4800 particules.cm⁻³ pour les périodes 21-28 septembre 2016, 6-14 décembre 2016, et 1-8 mars 2017 respectivement. La hausse très significative du niveau relevée sur la période 5-15 décembre est principalement due à l'accroissement des sources de combustion de biomasse combinée à des conditions météorologiques hivernales peu propices à la dispersion des polluants (cf. rapport de campagne de décembre 2016). A titre indicatif ont été ajoutées les gammes de concentrations mensuelles obtenue en 2016 sur un site urbain (Marseille) et sur un site urbain peu dense mais sous l'influence de sources industrielles dans son proche environnement (Port de Bouc) (Source : Bilan 2016 des mesures de particules ultrafines – Air PACA, juillet 2017).

Les différences observées pour les concentrations en nombre de PM1 entre les différentes périodes de mesures se retrouvent sur les concentrations massiques, avec une hausse encore plus marquée sur la période hivernale, résultant d'une taille moyenne de particule plus importante, centrée autour de 90 nm. Les moyennes obtenues sur la période 21-28 septembre 2016 et 1-8 mars 2017 sont comparables et sont inférieures à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$, ce qui situe ces valeurs dans la limite basse de ce que l'on peut rencontrer dans l'atmosphère : des valeurs comprises entre 4 et $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ ont été rapportées par une revue récente des PM1 en Europe centrale (Source : Lanz et al., 2010, Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview).

La composition chimique moyenne mesurée sur les PM1 sur les 3 périodes est présentée figure 3. Les principales composantes chimiques, exprimées en contributions relatives, sont la matière organique (54-74%), les sulfates (3-17%) et le carbone suie (10-17%). L'ammonium, les nitrates, et les chlorures représentent 3-7%, 4-9% et 0.8-2.9%. Ces valeurs sont comprises dans les gammes fournies par la littérature (36-81%, 3-26% et 6-15% pour la matière organique, les sulfates et le carbone suie ; 5-15% 8-36%, et 0-5% pour l'ammonium, les nitrates et les chlorures). On notera que les valeurs les plus élevées de matière organique et de carbone suie concernent la période 6-14 décembre 2016 et sont directement liées à l'accroissement des émissions issues de combustion de biomasse (cf. rapport de campagne de décembre 2016).

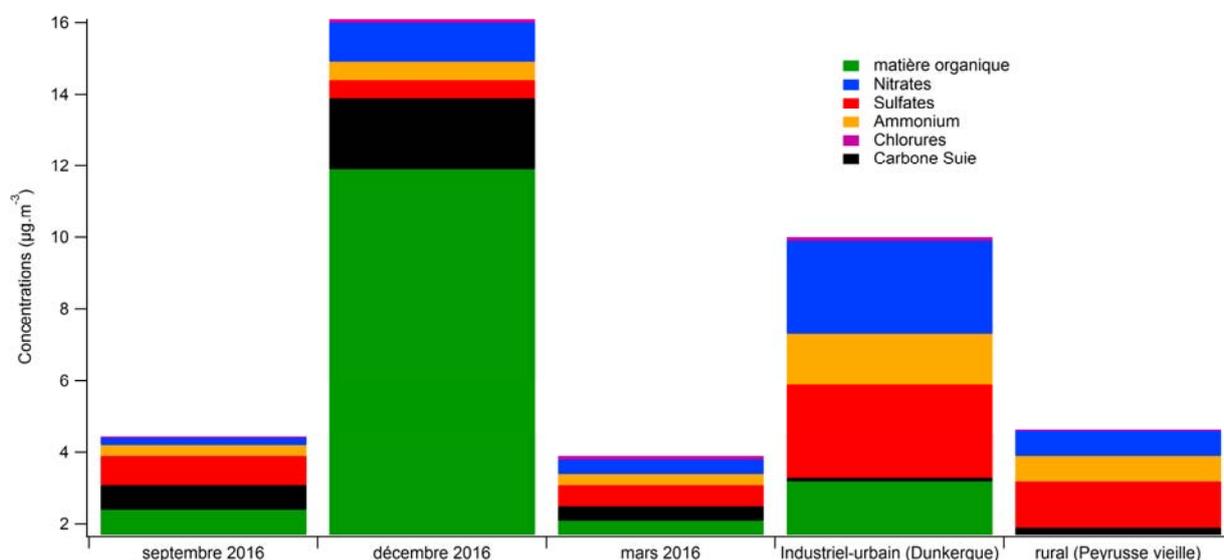


Figure 3. Composition chimique moyenne des PM1 sur les campagnes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017

A titre de comparaison les valeurs moyennes issues du site rural de Peyrusse-Vieille (Source : Note sur la caractérisation chimique des PM10 et des PM2.5 sur le site de l'OPE-ANDRA en 2013), situé à proximité du site de mesure et d'un site industriel à Dunkerque (source : Analyse dynamique, en champ proche et à résolution temporelle fine, de l'aérosol submicronique en situation urbaine sous influence

industrielle, thèse de Shouwen Zhang, 2016) sont indiquées. Il en ressort qu'aucune spécificité « industrielle » n'apparaît clairement sur les valeurs moyennes des périodes de mesure : en dehors de la période de décembre 2016 fortement marquée par la source combustion de biomasse, les concentrations massiques restent modérées et la contribution des sulfates, potentiellement indicateurs des activités industrielles locales (et notamment la thiochimie) reste très modérée au regard de ce qui est obtenu sur le site rural. Cette observation peut s'expliquer par l'impact modéré en intensité et/ou en fréquence des émissions industrielles sur le site pendant les mesures (cf période et durée de campagne).

Les analyses sur filtre de PM_{2.5} réalisées sur les campagnes de décembre 2016 et de mars 2017 ont porté sur une série de composés organiques et de métaux traces. Les analyses des prélèvements atmosphériques sur filtres réalisées en complément des analyses en ligne avaient pour but de caractériser plus finement la composition chimique de l'aérosol. Il s'agissait d'une part de quantifier les espèces majoritaires au bilan de masse (matière carbonée et ions) et d'autre part de rechercher des composés marqueurs de sources d'émission. Les métaux principalement retrouvés dans les PM_{2.5} sont l'aluminium, le fer, le sodium, le cuivre, le zinc, le titane et le plomb. A titre de comparaison, le tableau 5 présente les concentrations mesurées lors des 2 campagnes de prélèvement sur filtre et celles mesurées lors d'une campagne de terrain réalisée en février 2016 sur les villes de La Mède et de Martigues (sites industriels/périurbains). Par ailleurs, les concentrations journalières des 4 métaux réglementés (Plomb, Arsenic, Cadmium et Nickel) ont été largement inférieures aux valeurs seuils.

Tableau 4. Comparaison des concentrations en métaux ($ng.m^{-3}$) Campagne Lacq vs La Mède/Martigues

	Lacq Mars 2017	Lacq Décembre 2016	La Mède/Martigues Février 2016
Fe	< 20 à 94	204	254
Al	22	84	40
Na	50 à 3020	38	204
Cu	2	18	3
Zn	5	15	15
Ti	1,4	4,5	2
Pb	1	4	5

Par ailleurs, il peut être noté que les concentrations journalières des 4 métaux réglementés (Plomb, Arsenic, Cadmium et Nickel) sont largement inférieures aux valeurs seuils, comme indiqué sur le tableau 5.

Tableau 5. Comparaison des concentrations mesurées ($ng.m^{-3}$) sur la semaine avec les valeurs seuils pour les 4 métaux réglementés

	Valeur réglementaire	6-14 décembre 2016	1-8 mars 2016
As	6	0.31	0,12
Cd	5	0.16	0,06
Ni	20	0.34	0,99
Pb	500	4.06	0,95

La spéciation chimique réalisée sur la matière organique a permis d'identifier et de quantifier 80 composés organiques, représentant en moyenne 7 % de la matière organique mais n'a pas fait ressortir de marqueurs organiques pouvant être associés à une origine industrielle. La mesure des polluants réglementés (Hydrocarbures aromatiques Polycycliques) indique des valeurs de 3.2 et 0,26 ng.m⁻³ pour le benzo[a]pyrène pour les périodes de décembre 2016 et de mars 2017 et sont à comparer à la valeur moyenne annuelle règlementée et fixée à 1 ng.m⁻³. Le dépassement pour la période de décembre 2017 est attribué à la combustion de biomasse.

▪ Composés Organiques Volatils

Sur l'ensemble des 3 campagnes de mesures, près d'une centaine de composés organiques volatils a pu être identifiée et quantifiée par PTR-ToF-MS à des teneurs moyennes comprises entre 0.03 µg.m⁻³ et 30 µg.m⁻³. Les résultats triés par famille chimique sur les 3 campagnes effectuées sont présentés sur la figure 4. Les statistiques descriptives associées à chaque série temporelle de COV sont disponibles en annexe de chacun des trois rapports de campagne.

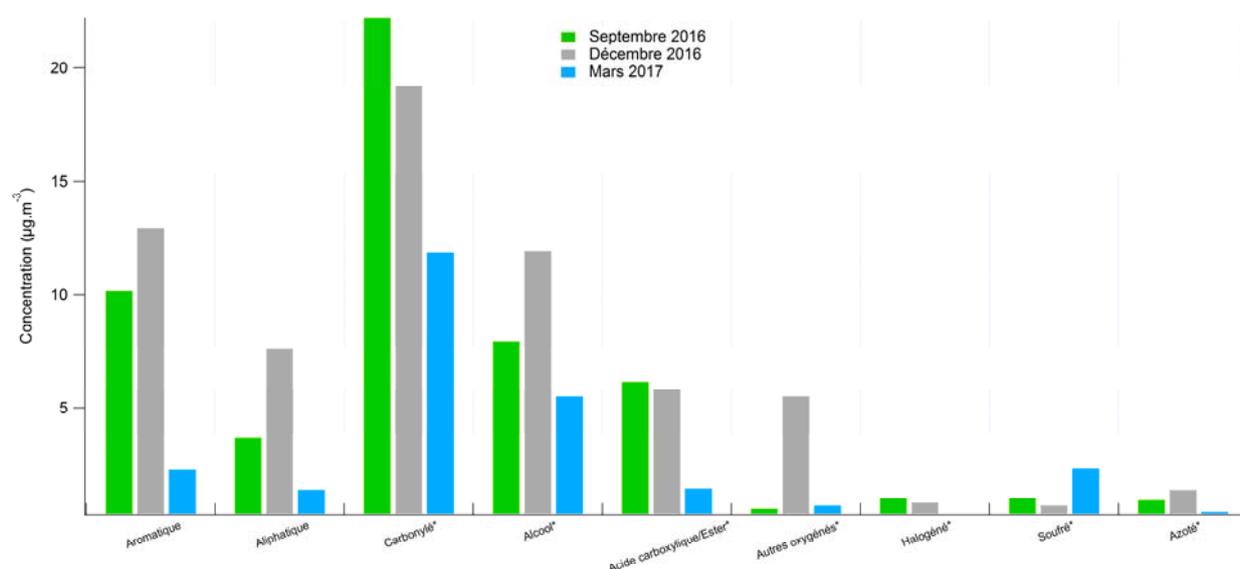


Figure 4. Comparaison des concentrations moyennes de totales de COV par famille chimique sur les 3 campagnes de mesures

Il ressort de ces 3 campagnes les observations suivantes :

- 1) Les composés carbonylés, les hydrocarbures aromatiques contenant un cycle benzénique, les alcools et les acides carboxyliques présentent les niveaux les plus élevés pour les 3 périodes de mesure, avec des concentrations moyennes comprises généralement entre 5 et 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les composés aliphatiques et les composés oxygénés présentent des niveaux moyens moins élevés, comprises entre 2 et 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Pour rappel, la classe des aliphatiques regroupe les hydrocarbures détectables par le PTR-MS, c'est-à-dire les seulement les alcanes et les alcènes plus de 8 et 2 carbones respectivement,
- 2) Les espèces soufrées, azotées, et chlorées sont présentes à des niveaux moyens compris entre 1 et 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Ces espèces « atypiques », c'est-à-dire très peu fréquemment détectées dans l'atmosphère à ces concentrations, représentent des marqueurs des activités industrielles locales.

A l'exception des composés aliphatiques et des composés oxygénés, quelques composés seulement contribuent majoritairement aux concentrations totales mesurées au sein de chacune de ces familles chimiques. Cette contribution représente :

- Pour les carbonylés, entre 65 et 85% pour la somme du formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone,
- Pour les alcools, à 98% pour la somme du méthanol et l'éthanol,
- Pour les acides carboxyliques à 100% pour la somme de l'acide formique et l'acide acétique,
- Pour les hydrocarbures aromatiques, entre 65 et 80% pour le toluène et les espèces à 8 carbones,
- Pour les composés soufrés, entre 75 et 82% pour le Diméthylsulfure (DMS)/Ethanethiol et la diméthylsulfone,
- Pour les composés azotés, seuls l'acrylonitrile et l'acétonitrile ont été identifiés,
- Enfin le tétrachlorométhane est le seul composé chloré identifié.

On notera que certaines spécificités relevées sur certaines campagnes de mesure se retrouvent sur les valeurs moyennes relevées :

- La contribution forte de la source « combustion de biomasse » identifiée lors de la campagne de décembre 2016 se traduit par des niveaux plus élevés de composés aromatiques, aliphatiques ainsi que de composés oxygénés autres que les carbonylés, acides et alcools. Pour ces derniers, les furanes et ses dérivés constituent la majorité des composés oxygénés,
- La fréquence élevée des secteurs de vent favorables à la mesure de masses d'air impactées par les rejets atmosphériques industriels lors de la campagne de mars 2017 (à hauteur de 30-40% contre 5-10% et en septembre et en décembre 2016) se traduit par une augmentation de composés soufrés traceurs d'activités industrielles.

A l'exception des composés soufrés, chlorés et azotés, l'ensemble des COV identifiés sont omniprésents dans l'atmosphère à des niveaux variables selon la typologie du site d'étude (rural/périurbain/urbain/trafic..). A titre comparatif sur le tableau 6 sont comparées les concentrations moyennes d'une douzaine de COV observés sur les 3 périodes de mesure à celles relevées sur un site rural voisin (Peyrusse-vieille) puisque situé à une distance de 70 km au Nord-est du site de mesure (Source : Etude de COV oxygénés et biogénique en milieu rural : du développement métrologique à l'évaluation de l'impact sur la chimie atmosphérique, thèse de A. Detournay, 2009). On remarquera que même si les valeurs sont globalement du même ordre de grandeur pour la majorité des composés ayant une source anthropique (le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, ou les composés aromatiques), les concentrations relevées à Lacq sont logiquement supérieures à celles relevées sur le site rural.

Tableau 6. Comparatif de concentration en $\mu\text{g.m}^{-3}$ de COV (* biogéniques ** COV anthropiques)

composé	Lacq septembre 2016	Lacq décembre 2016	Lacq mars 2017	Site rural Peyrusse Vieille 2009
Formaldéhyde**	6.0	3.7	3.3	2.3
Acétaldéhyde**	2.6	3.8	3.4	1.4
Acétone	10.2	5.1	3.5	3.3
Isoprène*	0.9	0.6	0.1	2.2
Méthacroléine + Méthyl vinyl cétone*	0.5	0.6	0.1	0.4
Butanone+Butanal**	1.0	1.6	0.6	0.5
Benzène**	0.3	1.5	0.4	0.2
Toluène**	6.4	4.9	1.2	0.5
Benzaldéhyde**	0.1	0.2	0.1	0.1
Hydrocarbures aromatiques en C8**	1.9	3.2	0.5	0.9
Hydrocarbures aromatiques en C9**	1.2	1.9	0.2	1.2
Monoterpènes*	0.6	1.3	lod	0.9

o Caractérisation de l'empreinte industrielle

L'empreinte liée aux activités industrielles locales a pu être mise en évidence lors des 3 campagnes de mesures. Cette empreinte a été observée essentiellement sous la forme d'épisodes de pics de concentrations d'intensité variable, soudains et brefs, pour la plupart d'une durée de quelques minutes, résultant de l'action combinée d'émissions industrielles discontinues et de conditions de direction et de vitesse de vent spécifiques. Ces épisodes coïncident pour la grande majorité aux pics de dioxyde de soufre

détectés par la station Atmo Nouvelle-Aquitaine de Lacq. Du fait du caractère ponctuel du phénomène au regard du grand nombre de données recueillies au cours d'une campagne (ces épisodes représentent en général 5-30% du temps total de mesure) et de l'ampleur généralement modérée des hausses, ces grandes variations n'influent qu'à la marge les moyennes calculées sur toute la période de mesure. Ces épisodes affectent :

- La composition particulaire de l'air en modifiant les concentrations en nombre et en masse des particules, ainsi que leur composition chimique.
- la composition gazeuse de l'air puisque certains composés organiques volatils potentiellement spécifiques aux sites industriels environnants sont alors détectés.

■ Particules

La figure 5 résume graphiquement sous forme de diagramme de Tukey les statistiques descriptives issues des séries temporelles haute résolution de concentrations en nombre (particule par cm^3) et en masse ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de PM1 obtenues lors des 3 périodes.

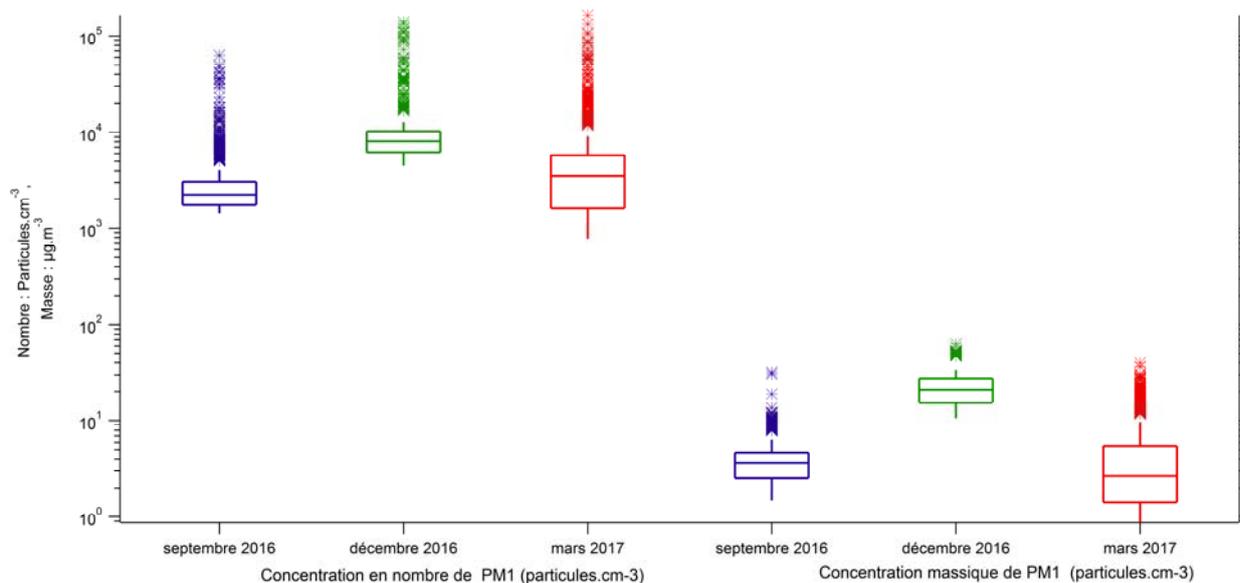


Figure 5. Diagramme de Tukey des concentrations en nombre et en masse sur les périodes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017

Pour rappel le diagramme de Tukey est représenté sous la forme d'un rectangle coupé par la médiane et dont les extrémités correspondent aux premiers et troisièmes quartiles (valeurs telles que 25 et 75% des valeurs de la série de données leur sont inférieures). Les déciles 1 et 9 (tels que 10 et 90% des valeurs leur sont inférieures) sont reliés aux rectangles par les segments verticaux de part et d'autre du rectangle et constituent les limites basses et hautes de la dispersion des valeurs. Les valeurs considérées comme

atypique sont supérieures à 1,5 fois l'écart interquartile 1^{er} quartile-3^{ème} quartile au dessus du 3^{ème} quartile et sont représentées sur la figure par des croix. Ces valeurs témoignent en grande partie des émissions industrielles provenant des sites environnants.

En retranchant le niveau de fond « régional » aux valeurs mesurées, il est possible d'évaluer l'« enrichissement » de l'atmosphère en PM1 provenant des émissions industrielles locales sur le site de mesure. Le niveau de fond régional étant variable entre les périodes de mesure, et au sein même d'une période de mesure, une valeur spécifique à chaque épisode a été utilisée pour déterminer l'enrichissement. Généralement une période précédant immédiatement le pic de pollution correspondant à un secteur de vent « non industriel » était sélectionnée pour la soustraction. Les principales caractéristiques des valeurs d'enrichissement en nombre et en masse des PM1 obtenus sont résumées dans la table 7.

Table 7. Comparaison des enrichissements en nombre (#.cm⁻³) et en masse (µg.m⁻³) des PM1 sur les périodes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017

	Septembre 2016		Décembre 2016		Mars 2017	
	Nombre	Masse	Nombre	Masse	Nombre	Masse
Fréquence (%)	4.7		5.6		29.1	
Minimum	1096	0.1	1655	0.1	760	0.1
Moyenne	6450	1.95	20134	5.0	4800	1.6
Médiane	2563	0.90	8279	3.8	2235	1.1
Percentile 25	1723	0.35	3914	0.82	770	0.34
Percentile 75	4920	3.17	25480	7.45	4815	2.40
Percentile 90	25653	5.21	54063	13.6	10621	4.02
Maximum	60650	10.6	133070	22.3	163530	18.7

L'analyse de ces données révèle des différences importantes entre les 3 périodes de mesure. Il apparaît d'abord clairement que la période de mars 2017 a été la plus propice à l'observation de masses d'air impactées par les rejets atmosphériques industriels provenant de Lacq sur le site de mesure. L'empreinte industrielle a pu être détectée près de 30% du temps, en accord avec les secteurs de vent favorables de secteur Ouest/Sud-Ouest relevés à hauteur de 30-40% du temps, contre 5-10% en septembre et en décembre 2016. Les valeurs d'enrichissement obtenues en septembre 2016 sont dans l'ensemble très comparables aux valeurs obtenues en mars 2017, avec un enrichissement en masse moyen de 1.5 et 2 µg.m⁻³ sur les campagnes de septembre 2016 et mars 2017. Sur les campagnes de mars 2017 et septembre 2016, l'enrichissement est compris entre 2 et 3 µg.m⁻³ et entre 4 et 5 µg.m⁻³ pour 75% et 90% des empreintes industrielles détectées. La période de décembre, assez spécifique en raison notamment des conditions météorologiques particulières (de très faibles vitesses de vent, avec une vitesse maximale ne dépassant pas les 2 mètres par seconde (m/s) et une vitesse médiane de 0.3 m/s et des conditions météorologiques hivernales, typiquement peu propices à la dispersion des polluants) et de la contribution

majoritaire de la source « combustion de biomasse » présente les valeurs d'enrichissement les plus élevées. Il est très probable que les valeurs élevées résultent de la contribution de sources locales de combustions de biomasse situées entre le site industriel et le site de mesure qui viennent enrichir en PM1 les masses d'air déjà impactées par les rejets industriels et qui ne peut donc pas être soustraite des valeurs d'enrichissement.

Pour les concentrations en nombre, l'enrichissement moyen est modéré puisqu'il est compris entre 4800 et 6500 particules par cm^3 . Les maxima ponctuellement atteints de quelques dizaines, voire de plus d'une centaine de milliers de particules par cm^3 , sont toutefois comparables à des niveaux typiques d'atmosphère impactée par des rejets industriels. L'analyse de l'enrichissement du nombre de PM1 en fonction de la taille présentée sous forme de diagramme de Tukey en figure 6 révèle que les masses d'air impactées par les rejets industriels sont préférentiellement enrichies de particules ultrafines, de taille inférieure à 100 nm. C'est dans cette gamme de taille que l'enrichissement atteint les valeurs les plus importantes et que la dispersion est la plus importante.

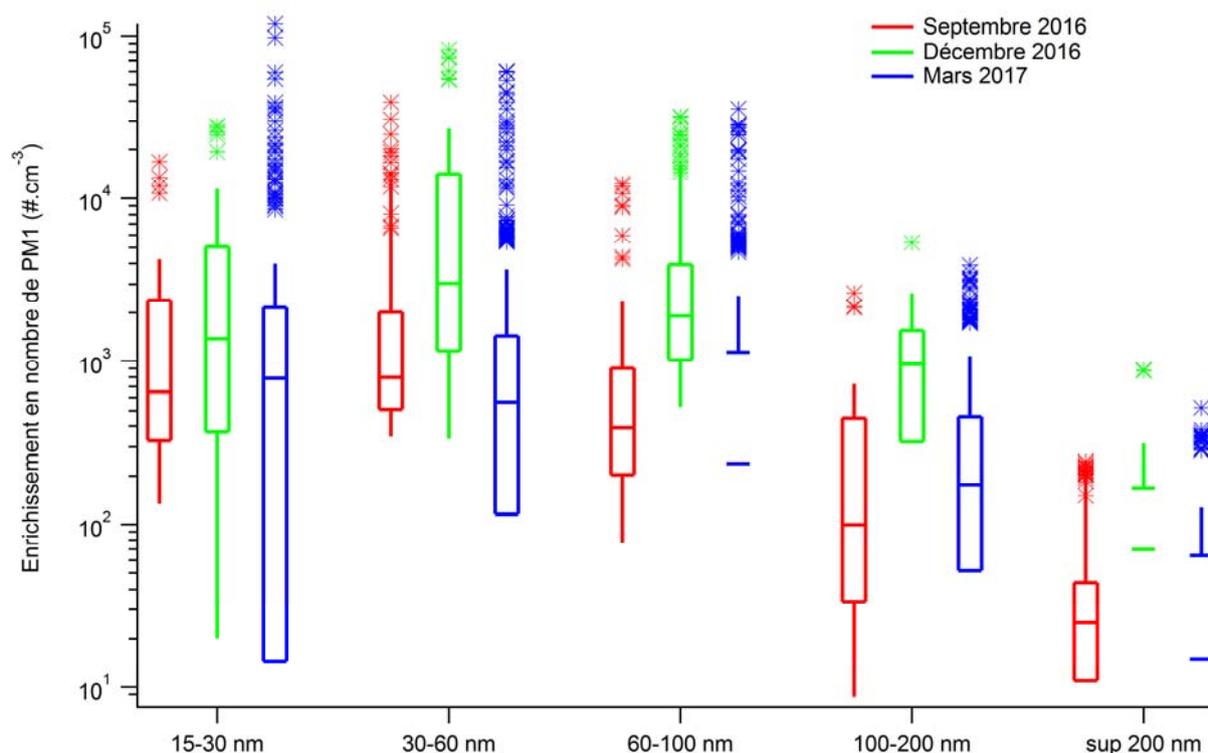


Figure 6. Diagramme de Tukey des enrichissements en nombre de PM1 en fonction de la taille

A partir des données haute résolution fournies par l'analyse en ligne des particules (une valeur toutes les 2 minutes), il est aussi possible de déterminer la composition chimique de la fraction des PM1 provenant de l'enrichissement par les émissions industrielles locales. La figure 7 présente la composition moyenne de cette population de PM1. L'empreinte industrielle des PM1 se distingue par l'importante contribution des

sulfates qui représentent 37, 26 et 47% de la masse totale sur les 3 périodes ponctuelles de mesure. A titre comparatif, la contribution moyenne calculée sur la totalité des mesures s'élevait à 18, 3 et 15% sur ces 3 périodes. La deuxième fraction majoritaire est la fraction organique qui représente entre 36, 48 et 31% de la masse totale (contre 54, 74 et 55% pour la totalité des mesures).

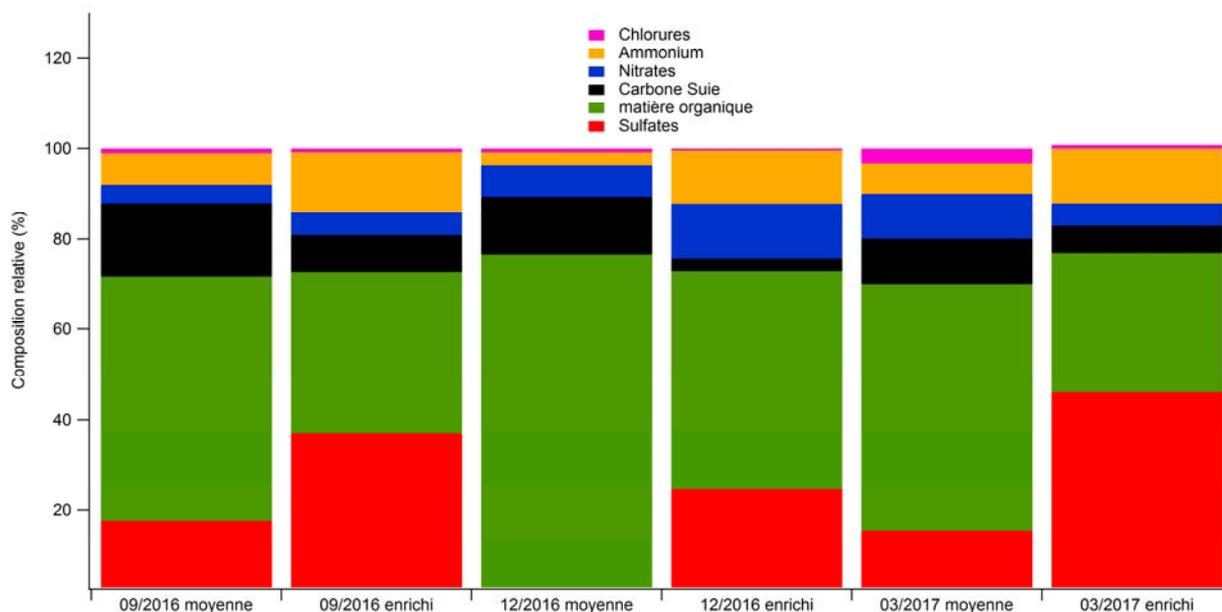


Figure 7. Composition relative des principales composantes chimiques des PM1 provenant de la fraction enrichie l'enrichissement par les émissions industrielles en comparaison de la composition moyenne sur la période de mesure

On notera que le profil chimique résultant de la période hivernale se distingue des 2 autres périodes par une contribution plus importante de la fraction organique. Cette observation tend à corroborer l'hypothèse de la contribution de sources locales de combustion de biomasse situées entre le site industriel et le site de mesure, et qui viennent enrichir en PM1 les masses d'air déjà impactée par les rejets industriels. Les PM1 produites par la combustion de biomasse sont en effet composées majoritairement de matière organique (voir rapport de campagne de décembre 2016).

Les diagrammes de Tukey présentés sur la figure 8 permettent de visualiser la variabilité de la composition chimique des PM1 attribuées à l'empreinte industrielle pour les périodes de septembre 2016 (n=60), décembre 2016 (n=160) et mars 2016 (n=1820). Ces diagrammes révèlent que très ponctuellement, la composition de la fraction enrichie des PM1 peut être significativement différente de la composition typique de cette population, représentée par la médiane (trait épais gris dans les rectangles). Ces épisodes particuliers matérialisés par des croix apparaissent de part et d'autre des rectangles. Pendant la période de mars 2017 par exemple, les sulfates contribuent ainsi ponctuellement jusqu'à 80 % de la masse des PM1 enrichie sur certains épisodes. A l'inverse des PM1 pauvres en sulfates mais composées à 60-80% de matière organique ont aussi été observées lors d'un épisode particulier (03 mars 2017, à partir de 9h30).

Ces 2 cas particuliers représentent chacun seulement 3% des 1820 observations et sont donc très exceptionnels sur cette période.

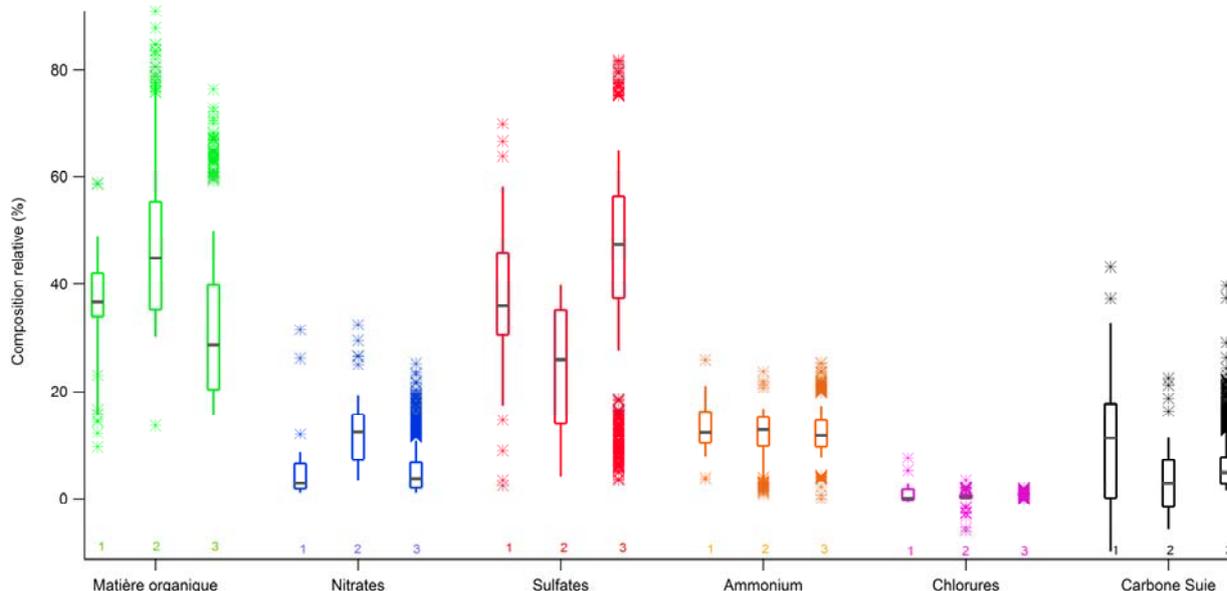


Figure 8. Diagramme de Tukey de la composition chimique des PM1 issues de l'empreinte industrielle sur les périodes de septembre 2016 (1), décembre 2016 (2) et mars 2017 (3) pour les 6 principales composantes chimiques des PM1

L'analyse du bilan de neutralité chimique des PM1 a été réalisé sur les 3 campagnes de mesure. Les résultats ont démontré que les sulfates, nitrates et chlorures des PM1 étaient complètement neutralisés par l'ammonium présent lors des périodes de septembre et décembre 2016. Au contraire, sur la période de mars 2017, et pour la majorité de ces épisodes, la quantité d'ammonium mesurée n'était pas suffisante pour neutraliser la totalité des sulfates, nitrates et chlorures qui constituaient les PM1. Cela se traduit sur la figure 9 par le nuage de points situé en dessous de la droite de régression de coefficient directeur proche de 1 correspondant à une neutralisation complète. Cette situation coïncide très fréquemment avec la présence de SO₂ (indiqué par le code couleur des points) et/ou dans des conditions de vitesse de vent élevées (dont la vitesse est indiquée par la grosseur des points). Cette observation suggère que les particules fraîchement émises par les effluents industriels contiennent du soufre encore partiellement sous forme acide en raison de leur transport rapide sur le site de mesure. Pour rappel, le sulfate dans les particules atmosphériques est issu de l'oxydation du dioxyde de soufre (SO₂) en acide sulfurique (H₂SO₄) puis de la conversion partielle ou totale de l'acide sulfurique en sulfate d'ammonium, en présence d'ammoniac dans l'air. Cette dernière étape dépend de la quantité d'ammoniac disponible et du temps de séjour des particules dans l'atmosphère. Il ressort de l'analyse statistique ciblée sur l'ensemble des épisodes de pollution sur la période de mars 2017 et présentée sur la figure 9 sous forme de diagramme de Tukey que 75% des PM1 contenant du sulfate présentent un ratio « ammonium mesuré/ammonium théorique » inférieur à 0.75, caractéristique de particules non neutralisées.

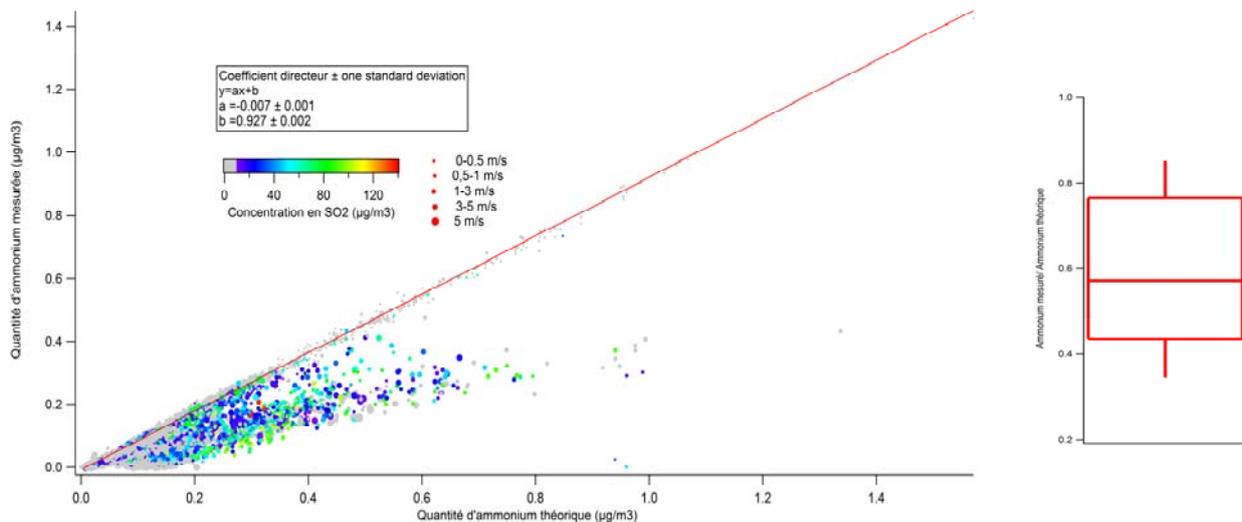


Figure 9. Comparaison des quantités mesurées d'ammonium vs quantité théoriques nécessaires pour neutraliser les quantités de sulfates, nitrates et chlorures mesurés associées aux PM1. Le diagramme de Tukey concerne seulement les valeurs du ratio ammonium « mesuré/théorique » pour lors des épisodes de pollution

Il est important de rappeler qu'il n'est pas possible de donner d'indications sur le caractère « acide » pour les particules en dessous de 70 nm, l'AMS étant « aveugle » à cette gamme de taille spécifique.

■ Composés Organiques Volatils

L'analyse détaillée des séries temporelles de l'ensemble des COV identifiés sur les 3 campagnes de mesures a permis de distinguer une dizaine de COV marqueurs de différentes activités industrielles locales. Les principaux COV en terme de concentration et de fréquence de détection sont : les COV soufrés (méthanethiol, diméthyl sulfure (DMS)/Ethanethiol, diméthyl disulfure (DMDS)/éthanedithiol, diméthylsulfone), l'acrylonitrile, le tétrachlorométhane ainsi que l'acétaldéhyde, l'éthanol et l'éthyl acétate. La figure 10 rassemble les diagramme de Tukey de COV représentatifs des différentes activités industrielles locales. La plupart de ces COV étant très spécifiques, ils se distinguent des autres COV par une médiane très basse, (généralement inférieure à $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) révélatrice de teneurs très faibles la plupart du temps, et des teneurs atypiques, dix à cent fois plus élevées que la teneur de fond, et correspondant aux épisodes de pics de concentrations mesurés ponctuellement sur le site d'étude.

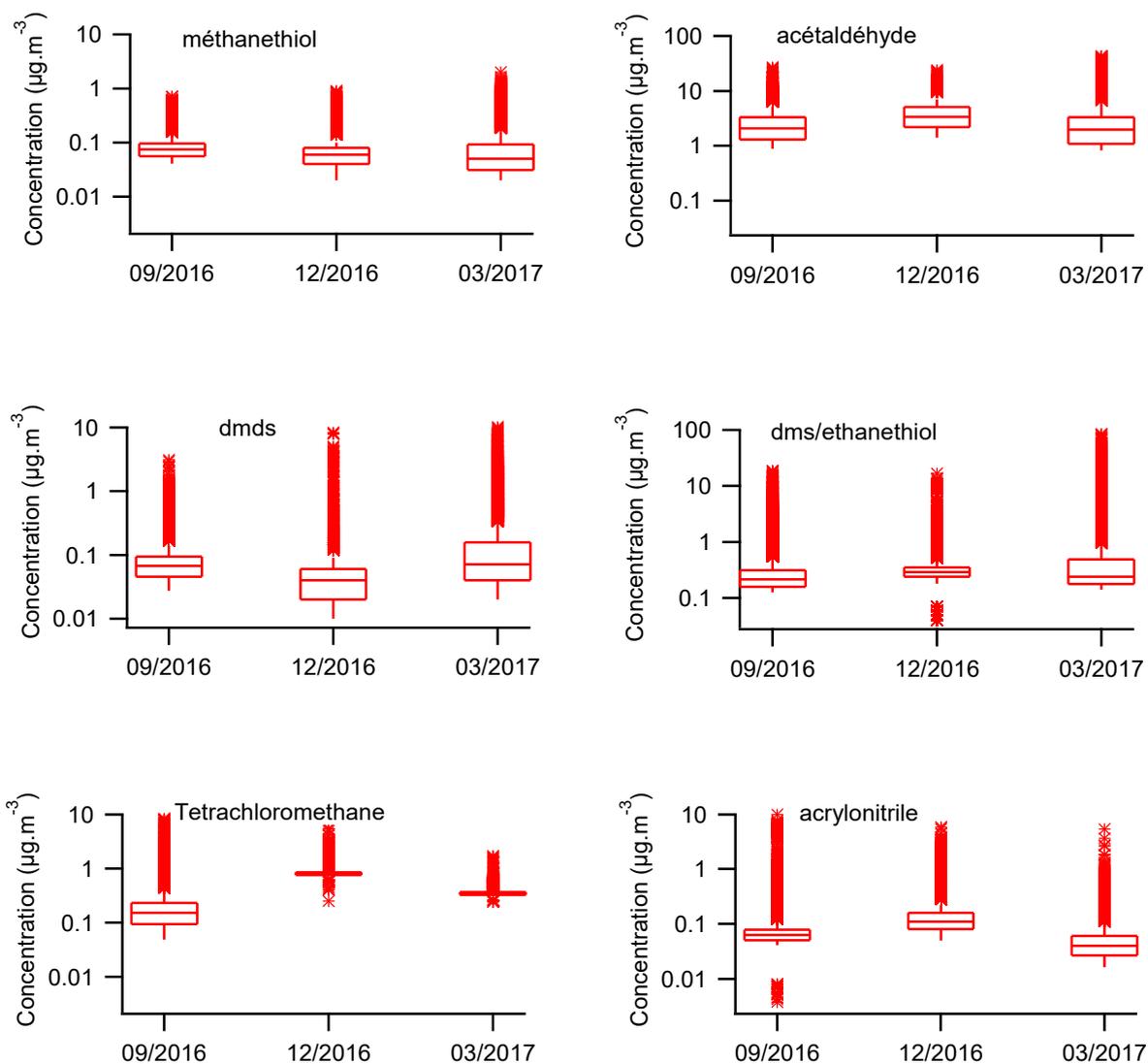


Figure 10. diagramme de Tukey des concentrations de COV marqueurs d'activités industrielle locales

Le tableau 8 résume les statistiques de la population de concentrations « atypiques ». La fraction que représentent ces valeurs atypiques au regard du nombre total d'observations est indiquée. Selon le COV considéré, ces valeurs atypiques ont été rencontrées entre 3% (méthanethiol, période de septembre 2016) et 17.7 % (Diméthylsulfure/Ethanethiol, mars 2017) du temps de la période de mesure. Il ressort de l'analyse de ce tableau que les hausses de teneurs en COV dans l'atmosphère lors des épisodes de pollution sont généralement comprises entre le dixième et la dizaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$. Peu de données existent sur les risques sanitaires relatif à l'exposition à ces faibles teneurs et il est donc délicat d'évaluer leur impact, mais ces valeurs restent toutefois très inférieures aux quelques valeurs limites d'exposition professionnelle qui sont disponibles dans la littérature.

Tableau 8. Comparaison les valeurs atypiques minimale, médiane, percentile 90 et maximum en $\mu\text{g.m}^{-3}$ obtenues pour les campagnes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2007. La fraction en % que représentent ces valeurs atypiques sur le nombre total d'observations est indiquée

	Septembre 2016		Décembre 2016		Mars 2017	
	Min/Médiane/P90/Max	%	Min/Médiane/P90/Max	%	Min/Médiane/P90/Max	%
Méthanethiol	0.2/0.2/0.4/0.7	5.6	0.2/0.1/0.5/0.9	3.0	0.2/0.4/0.8/2.0	15.3
DMS/éthanethiol	0.6/1/4.6/18.1	14.1	0.5/0.8/2.7/16.6	7.5	1.3/4.6/18.1/145.1	17.7
DMDS/diéthanethiol	0.2/0.3/0.7/3.1	6.2	0.1/0.2/1.4/8.4	3.8	0.4/0.9/3.0/10.2	16.0
Acrylonitrile	0.1/0.2/0.9/9.7	10.8	0.3/0.6/2.0/5.7	5.6	0.1/0.2/0.4/5.3	10.6
Tétrachloromethane	0.5/0.7/1.8/8.4	8.3	1.0/1.3/2.2/5.5	4.9	0.4/0.5/0.7/1.7	3.5
Acétaldéhyde	6.6/7.9/11.9/26.5	5.4	9.6/10.5/14.7/24.1	1.7	7.4/12.5/26.4/43.2	10.1

Comme dans le cas des pics de particules, le nombre de valeurs « exceptionnelles » au regard de la médiane est étroitement lié au régime de vent sous lequel est soumis le site de mesure. La campagne de mars 2017 se démarque ainsi significativement des deux autres périodes de mesure par la contribution importante, à hauteur de 30%, du secteur Sud-ouest. Sous ces conditions, le site de mesure se situe sous le vent des panaches provenant de la plateforme industrielle de Lacq. Le grand nombre d'observations a permis de distinguer deux secteurs de vent distincts de 10-20 degrés et ainsi deux groupes de COV marqueurs d'activités industrielles différentes :

- les COV soufrés (dont les principaux sont : méthanethiol, éthanethiol/Diméthyl sulfide (DMS), éthanedithiol/Diméthyl disulfide (DMDS), et diméthylsulfone), liés aux activités de thiochimie du site de Lacq et associés au secteur de vent 210-220°,
- l'acétaldéhyde, l'éthanol, et l'acétate d'éthyle liées aux activités de fabrication de bio éthanol, et associés au secteur de vent majoritairement compris entre 190 et 200°.

Bien que cette période de mesure coïncide avec une phase d'arrêt de l'unité de production de polyacrylonitrile, des traces d'acrylonitrile coïncidant avec un vent de secteur de sud ouest ont aussi été détectées.

■ Analyse des signalements

Le tableau 9 liste décrit les signalements localisés à proximité du site de mesure pendant les 3 périodes de mesures. Pour déterminer les sources potentielles responsables des nuisances ressenties par les riverains, les concentrations des principaux traceurs d'activités industrielles pour lesquelles une augmentation a été constatée jusqu'à une période de 2 heures avant le signalement sont indiquées. Les traceurs spécifiques représentant un risque sanitaire avéré ont été sélectionnés en priorité. Cela inclut le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote (données Atmo Nouvelle Aquitaine), l'acrylonitrile, l'acétaldéhyde, le méthanthiol, le DMS/éthanethiol, et le DMDS pour les composés organiques volatils. Le nombre total de PM1, le sulfate et la matière organique ont aussi été pris en compte pour les particules.

Tableau 9. Description des signalement localisés à proximité du site de mesure pendant les 3 périodes de mesure

N°	Date / Heure	Direction du vent	Vitesse du vent (m/s)	T°	Intensité ressentie	Caractéristique	Traceurs d'activités industrielles détectés
1	21/09/16 08:31	Sud-Est	0,6	16.4	Forte	Pas d'odeur particulière mais gênes qui ont duré toute la nuit. Yeux qui brûlent, sensation de "coup de soleil" sur la peau + brûlure, démangeaisons sur le cuir chevelu.	Acétaldéhyde pendant la nuit (5 ppb)
2	22/09/16 21:45	Ouest	3	22	Forte	Picotements au niveau de l'auberge de Panacau	acrylonitrile (3.5ppb) entre 20h58 et 22h10
3	22/09/16 22:31	Sud-Ouest	2,2	22	Forte	Odeur de gaz, nausées.	acrylonitrile (3.5 ppb) entre 20h58 et 22h10 Pic de DMS/Ethanethiol (0.6 ppb) à partir de 22h24
4	22/09/16 23:25	Nord-Ouest	2,8	21	Forte	Picotements. Entendu un bruit de décompression.	DMS/Ethanethiol (2.5 ppb) entre 22h24 et 23h24
5	24/09/16 18:40	Nord-Est	1,4	29.8		Irritations, picotements, sans odeurs.	PM1 (7500/cm ³) et sulfates et SO ₂ (5 µg.m ⁻³)
6	27/09/16 20:30	Ouest	3	21.7		Irritations visage, yeux, langue qui pique. Pas d'odeurs.	-
7	28/09/16 10:26	Est	2,8	19.5	Moyenne	Goût très acide, pique les yeux et la gorge.	-
8	03/03/17 11:56	Nord/Ouest	2,2	14	Forte	mercaptan, maux de tête, ORL	Entre 9h40 et 12h40 acétaldéhyde (20 ppb), méthanthiol, (1ppb), DMS/éthanethiol (57 ppb), DMDS (0.9 ppb), et NOx 180 µg/m ³ , PM1 (110000 /cm ³) SO ₂ (60 µg/m ³) matière organique (20 µg/m ³) sulfates (7.6 µg/m ³), nitrates (6.3 µg/m ³)
9	05/03/17 18:20	Ouest	3,6	14	Forte	même odeur nauséabonde qu'en 2016	SO ₂ (67 µg/m ³), sulfates (6.5 µg/m ³) Méthanethiol (0.3 ppb), DMDS/éthanedithiol (0.2 ppb)

L'étude des signalements en fonction des teneurs des traceurs identifiés n'a toutefois pas permis de mettre en évidence clairement une espèce chimique particulièrement impactante. Ceci est du en partie :

- au faible nombre de signalements provenant de Lacq qui ont été enregistrées pendant les périodes de mesure. Le nombre de signalement s'élève en effet à 7, 0 et 2 pour les périodes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017,
- à la nature et à la teneur des concentrations des traceurs présents, très variable d'un signalement à l'autre,

- au caractère non systématique de la concordance entre signalement et présence de marqueur spécifique : la présence de la plupart des composés a été détectée à des niveaux plus importants et/ou sur des périodes plus étendues sans qu'aucun signalement ne soit déclaré. Le méthaneéthiol et de DMDS/éthaneéthiol, ont été fréquemment détectés pendant la campagne de mesure de mars 2017, mais ont n'été associés qu'à 2 signalements (signalements 8 et 9),
- à l'absence de lien entre ampleur des épisodes et nombre de signalements, par exemple un seul signalement fait suite à l'épisode du 03/03 où le site de mesure a été impacté simultanément par l'ensemble des marqueurs cités avec les concentrations maximales suivantes : pour les COV, acétaldéhyde, 20 ppb, méthaneéthiol, 1ppb, DMS/éthaneéthiol, 57 ppb, DMDS 0.9 ppb, et NOx 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et un pic de SO₂ à teneur modérée (60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les concentrations de DMS/Ethaneéthiol et de NOx sont les plus élevées de la campagne. Pour les particules, la période se caractérise par une concentration très élevée en nombre de PM1 (100 000 particules/cm³), de concentration massique en matière organique (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et en sulfates (6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

o Conclusion

Les mesures réalisées par le laboratoire *MASSALYA* sur avaient pour but de déterminer les teneurs en particules et en COV présents à Lacq et de caractériser l'influence des activités industrielles locales. L'analyse à haute résolution temporelle pour l'ensemble des paramètres a permis de mettre en évidence des épisodes d'augmentations soudaines de teneurs en polluants, pour la plupart en lien avec des pics de SO₂ concomitants, caractéristiques de masses d'air impactées par les activités industrielles environnantes. Pour les particules, ces épisodes se caractérisent par une augmentation significative des concentrations en nombre des particules, particulièrement pour le mode ultrafin (inférieur à 0.1 μm). Ces épisodes s'accompagnent aussi de la modification de la composition chimique des particules, significativement enrichies en sulfates. Cette composante chimique représente en moyenne jusqu'à 50% de la masse des PM1 contribuant à l'enrichissement des masses d'air en émissions industrielles et peut atteindre ponctuellement plus de 80% de la masse. Il est apparu clairement sur la dernière campagne de mesures, particulièrement propice à l'observation de masses d'air impactées par les rejets industriels, que 75% de ces particules enrichies en sulfates ne sont que partiellement neutralisés par l'ammonium disponible, ce qui suggère que les particules qui atteignent le site de mesure sont fraîchement émises et plutôt acides.

En ce qui concerne les Composés Organiques Volatils, l'analyse par PTR-ToF-MS a permis de déceler des COV traceurs d'activités industrielles potentiellement spécifiques à certains sites industriels environnants (thiochimie, de fabrication de bioéthanol, fabrication de polyacrylonitrile, ou encore fabrication de matières plastiques). Cela inclut une quinzaine de composés dont les principaux sont le méthaneéthiol, diméthylsulfure/éthaneéthiol, diméthyldisulfure, acrylonitrile, acétaldéhyde, éthanol, acétate d'éthyle et

tétrachlorométhane. La plupart de ces COV étant très spécifiques, ils se distinguent des autres COV par une médiane très basse, (généralement inférieure à $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$) révélatrice de teneurs très faibles la plupart du temps, et des teneurs atypiques, dix à cent fois plus élevées que la teneur de fond, et correspondant aux épisodes de pics de concentrations mesurés ponctuellement sur le site d'étude. Peu de données existent sur les risques sanitaires à ces faibles teneurs et il est donc délicat d'évaluer leur impact, mais ces valeurs restent toutefois très inférieurs aux quelques valeurs limites qui sont disponibles dans la littérature et qui sont relatives à l'exposition professionnelles. Il convient de noter qu'à la lumière des mesures horaires de SO_2 compilées entre le 1^{er} septembre 2016 et le 1^{er} septembre 2017, les 3 périodes ponctuelles d'observation sont représentatives de conditions faiblement voire modérément impactées par les émissions industrielles.

L'étude des signalements en fonction des teneurs des différents traceurs mesurés n'a pas permis de mettre en évidence clairement une source spécifique particulièrement impactante, pour des raisons multiples : 1) faible nombre de signalements provenant de Lacq enregistrés pendant les périodes de mesure (9 au total sur les 21 jours de mesures), 2) variabilité dans la nature des traceurs et de leur teneur d'un signalement à l'autre, 3) caractère non systématique de la concordance entre signalement et présence de marqueur spécifique, et 4) absence de lien entre ampleur des épisodes et nombre de signalements. Pour pouvoir être exploitable d'un point de vue statistique, la démarche qui consiste à comparer les signalements avec les teneurs de polluants dans l'air nécessiterait de disposer d'un nombre plus conséquent de signalements.