

Etude de la qualité de l'air à Lacq
Campagne de mesure du 27 mars-3 avril 2018
Laboratoire mobile Massalya
12/09/2018

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

Résumé	3
Contexte de l'étude.....	5
Localisation du site d'analyse	5
Equipements déployés	6
Résultats	9
Conditions climatiques	9
Caractérisation des particules très fines	10
Concentrations moyennes et composition chimique.....	10
Evolutions temporelles des concentrations	11
Evolutions temporelles de la composition chimique	14
Caractérisation des Composés Organiques Volatils	16
Identification et concentrations moyennes	16
Séries temporelles et rose de pollution d'une sélection de COV	16
Analyse des signalements reçus	20
Conclusions	22
Annexes	24

- Résumé

Dans le but de caractériser l'impact des rejets atmosphériques des sites industriels environnants 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 campagne de mesures intensives. Cette quatrième campagne de mesures a été menée sur la commune de Lacq du 27 mars au 03 avril 2018 et fait suite aux 3 campagnes d'une semaine chacune, menées en septembre, décembre 2016 et mars 2017. La période sélectionnée correspond à une période d'arrêt des activités sur le site (arrêt règlementaire pour maintenance). L'instrumentation déployée a permis de suivre en continu et avec une très haute résolution temporelle (de l'ordre de la minute) :

- les teneurs en particules de diamètre compris entre 10 nm et 32 microns, ainsi que la composition chimique des particules très fines, de taille inférieure à 1 micron (dites PM1)
- les teneurs d'une centaine de Composés Organiques Volatils (COV) identifiés

En comparaison à la campagne précédente menée à la même période de l'année (mars 2017), lorsque le vent est propice à l'observation de panaches provenant de la plateforme, cette campagne se distingue par :

- une faible fréquence des épisodes en nombre de PM1. Deux épisodes ponctuels, mais très intenses dépassant les 200 000/cm³ ont toutefois été observés en début de campagne,
- La quasi absence de SO₂, détecté seulement très ponctuellement et à des niveaux extrêmement bas (1-5 µg.m⁻³),
- L'absence de pics de sulfates. Seul l'acide méthanesulfonique particulaire a été détecté lors des épisodes de PM1 en nombre, avec une hausse de l'ordre du µg.m⁻³.

Cette différence résulte du fonctionnement particulier de la plateforme pendant la période de mesure puisque l'ensemble des ateliers et des unités de revalorisation étaient à l'arrêt afin d'effectuer les contrôles et travaux de maintenance règlementaires des installations. Cette période d'arrêt a eu des répercussions variées sur les COV traceurs des activités de la plateforme :

- Pour les activités liées à la thiochimie, alors que le DMDS et le méthaneéthiol ont été détectés beaucoup moins fréquemment, le DMS/Ethaneéthiol a été détecté systématiquement lorsque le vent était de secteur Ouest/Sud-ouest. Les pics de concentrations mesurées sont comparables à ceux qui avaient été relevés en période de fonctionnement normal en mars 2017, pour le

méthanethiol et le DMS/Ethanethiol (0.2-2 et 2-12 ppb respectivement) alors que pour le DMDS des épisodes plus intenses ont été observés (jusqu'à 20 ppb),

- Pour la production de polyacrylonitrile, l'acrylonitrile a été détecté ponctuellement avec des pics de concentrations de quelques dizaines de ppb et un maximum de 100 ppb,
- Les traceurs relatifs à la fabrication de bioéthanol (acétaldéhyde, l'éthanol et l'acétate d'éthyle) clairement attribués aux activités liées à l'activité industrielle lors de la campagne de mars 2017 sont aussi présents dans l'air mais l'analyse de la rose de pollution suggère que l'activité industrielle ne contribue que partiellement à leur présence dans l'air.

Enfin le site de mesure a été impacté par les activités liées au secteur résidentiel : le chauffage au bois et le brûlage de déchets verts sont à l'origine des pics de PM1 en masse et des pics de nombreux COV comme le méthanol, acétaldéhyde, furan, benzène, furaldéhyde. D'autres activités liées au secteur résidentiel comme l'entretien des espaces verts (débroussailleuse, souffleuse), l'utilisation de tondeuse à gazon par les particuliers, le trafic véhiculaire local, et l'utilisation de solvants domestiques ont aussi été observées à proximité du camion laboratoire lors de la campagne.

Le très faible nombre de signalements (3 signalements sur la période) à proximité du site de mesure, rend délicat l'établissement de lien entre espèces mesurées et impact sanitaire. On notera que deux signalements coïncident avec la présence de marqueurs de l'activité thiochimique, avec des pics de DMS/Ethanethiol d'intensité modérée (5 ppb), mais la corrélation entre la présence de ces composés et les signalements est très faible puisque ces composés ont été très fréquemment détectés au cours de la campagne, ponctuellement à des niveaux plus élevés (10-12 ppb), sans qu'aucun signalement ne soit alors transmis.

- Contexte de l'étude

Dans le but de caractériser l'impact des rejets atmosphériques des sites industriels environnants 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 campagne de mesures intensives. 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 présente les résultats de la 4^{ème} campagne de mesure qui a eu lieu du 27 mars au 03 avril 2018. La période choisie coïncide avec une phase d'arrêt de l'ensemble des unités sur le site pour maintenance.

- Localisation du site d'analyse

Comme lors des 3 campagnes précédentes, la plateforme mobile *MASSALYA* était positionnée dans 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, et 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 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.

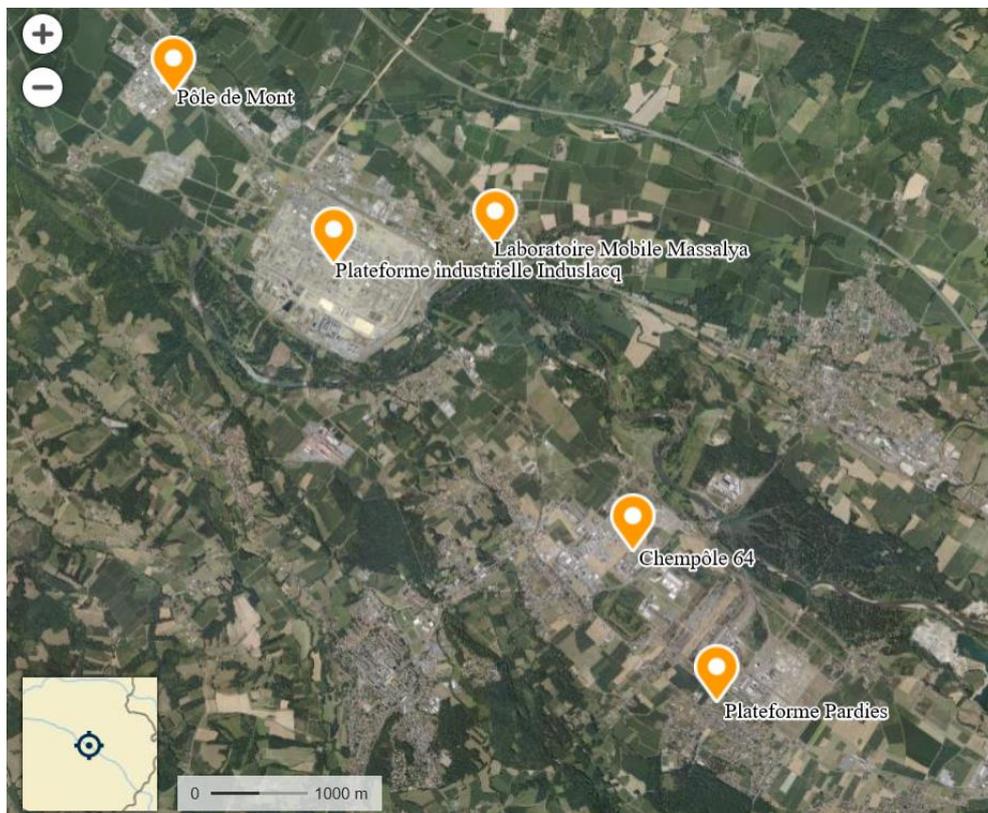


Figure 1 Localisation du site de mesure et des plateformes industrielles environnantes (<https://www.geoportail.gouv.fr/>), photos de l'emplacement de la plateforme MASSALYA et de la vue depuis le toit de celle-ci en direction d'Induslacq (la girouette est orientée vers l'est)

- Equipements déployés

La plateforme mobile MASSALYA regroupe des équipements pour la mesure en ligne et en continu des aérosols et des COV dans l'atmosphère avec une résolution temporelle de l'ordre de la minute. Dans le cadre de cette campagne de mesures intensives, la totalité des instruments analytiques disponibles a été déployée, cela comprend :

- 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, nitrates, 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).
- Une station météo (R.M. Young) pour mesurer localement les directions et vitesses des vents.

Un récapitulatif du dispositif mis en place durant cette campagne est présenté ci-dessous.

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

Appareils	Mesure	Jours de fonctionnement	Fréquence
PTR-ToF-MS	COV	27/03/18 11:10 au 28/03/18 12:23 et du 28/03/18 14:22 au 03/04/18 16:04	1 min
HR-ToF-AMS	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Matière Organique, Cl ⁻ jusqu'à 450 nm	27/03/18 12:00 au 31/03/18 10:22 et 31/03 17:00 au 03/04/18 16:18	2 min
SMPS	Nombre de particules/cm ³ en fonction de la granulométrie 106 classes de taille de 15 à 660 nm	27/03/18 11:29 au 28/03/18 07:04, du 28/03/18 08:23 au 29/04/18 13:55, du 29/03/18 18:43 au 02/04/18 14:10, 02/04/18 17:09 au 03/04/18 04:01, 03/04/18 8:23 au 03/04 16:18	2 min
OPC	Nombre de particules/cm ³ en fonction de la granulométrie, 30 classes de taille de 0,265 µm à 32 µm	27/03/18 11:53 au 03/04/18 16:22	1 min
MAAP	Concentration en Carbone suie	27/03/18 11:46 au 03/04/18 16:16	1 min
Station météo	Direction et vitesse du vent Température et humidité relative	27/03/18 14:45 au 03/04/18 16:23	1 min

L'échantillonnage est réalisé comme suit :

- Pour l'analyse des aérosols, l'air est échantillonné à un débit de 18 lpm et séché à l'aide d'une membrane Nafion (Permapure, MD-700 120 cm). Un flow splitter distribue l'échantillon directement à l'OPC (1.1 lpm), au SMPS (0.3 lpm) et à l'AMS (0.1 lpm). Le MAAP qui échantillonne à un débit de 16 lpm est connecté au flow splitter par l'intermédiaire d'un cyclone de diamètre de coupure 1 μm (SharpCutcyclone, SCC2.229, BGI, INC) afin de coïncider avec la gamme de tailles caractérisée par l'AMS et le SMPS. Les pertes de particules dues aux phénomènes de diffusion et d'impaction sur l'ensemble de la ligne de prélèvement sont présentées ci-dessous. Les pertes théoriques s'élèvent à moins de 5% dans la gamme 20 nm -4 μm .

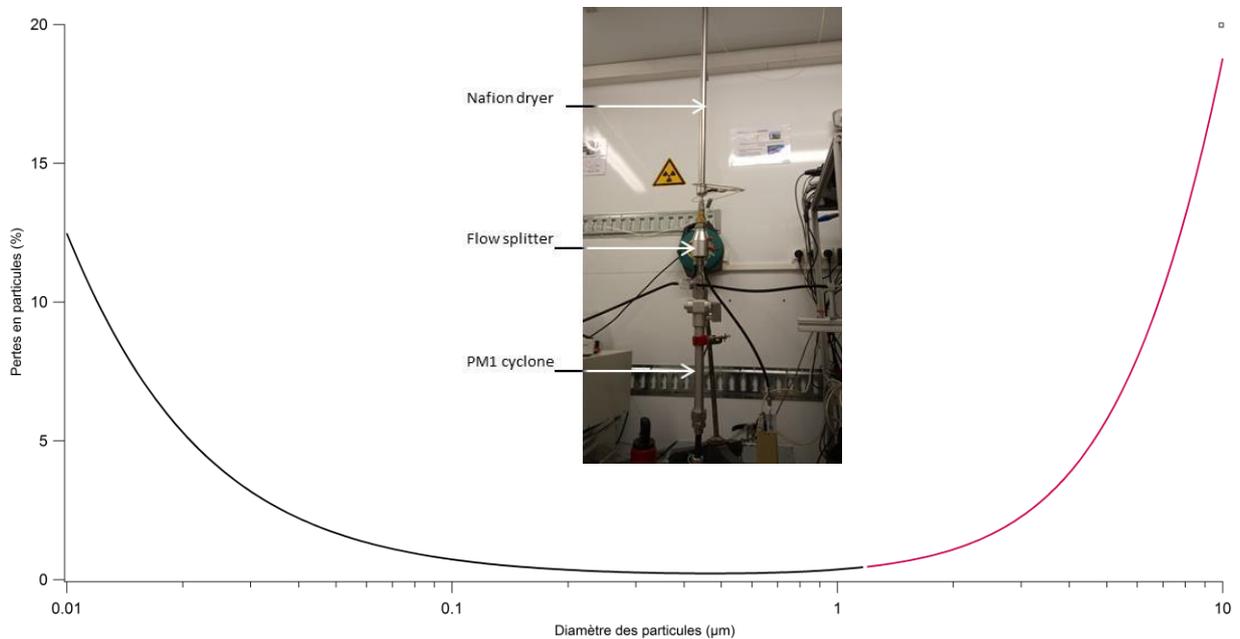


Figure 2. Evaluation des pertes en particules dans la ligne de prélèvement en fonction du diamètre des (Selon Particle Loss Calculator, Max Planck Institute) et photo de la ligne de prélèvement

- L'échantillonnage des Composés organiques volatils par le PTR-ToF-MS se fait par l'intermédiaire d'un tube peek de 2 mètres de long et de 1 mm de diamètre interne, à $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le temps de séjour des COV dans le tube peek est de l'ordre d'une dizaine de millisecondes.

- Résultats

- Conditions climatiques

Les températures et humidités relatives mesurées sur le site de prélèvement ont été comprises entre 9 et 22 °C et 18 et 94% respectivement (figure 3). Des épisodes pluvieux ont été relevés les journées du 27, 28, 30 et le 31 mars (correspondant à 11.1, 4.8, 5.2 et 11.7 mm) source : <http://www.woeurope.eu/>.

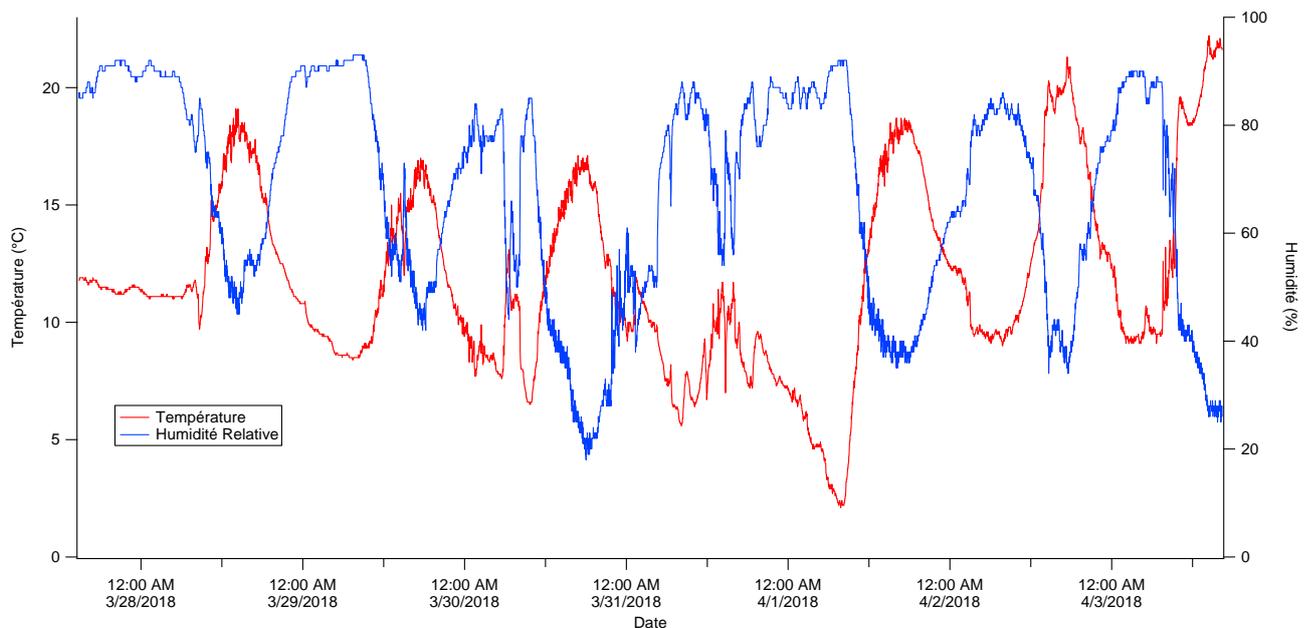


Figure 3. Evolution de la température et de l'humidité relative au cours de la campagne de mesure

Les conditions de vent mesurées au sol par la station météo installée sur le laboratoire mobile sont présentées sur la figure 4. Les vitesses de vent moyenne et médianes sont de 1 et 1.3 m/s respectivement. Les secteurs Ouest et Sud-Ouest favorables à la mesure de masses d'air impactées par les rejets atmosphériques industriels provenant de Lacq représentent chacun 23% du temps. Le secteur Ouest se distingue par des vitesses de vent moyennes plus importantes (2.4 m.s^{-1} contre 1.4 m.s^{-1}). Le secteur Sud/Sud-Est qui pointe vers la zone industrielle de Mourenx est représenté à hauteur de 15% et se caractérise par des vitesses de globalement plus faibles que le secteur Sud-ouest, avec une vitesse moyenne de 0.7 m.s^{-1} .

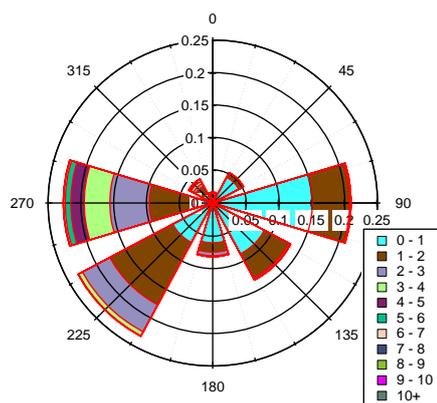


Figure 4. Roses des vents à Lacq (mesures issues de la station météo locale MASSALYA). L'axe radial représente la fréquence relative des vents

➤ Caractérisation des particules très fines (PM1)

Nous rappelons que 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. Sur la base des mesures issues de l'OPC (compteur optique qui monitoré les particules de taille comprise entre 0.250 et 32 microns) et présentées en Annexe 1, les PM1 contribuent en moyenne sur la campagne à 88.6% de la masse des PM10 (particules de taille inférieure à 10 microns), tandis que les particules de taille comprise entre 1 et 2.5 microns y contribuent pour 11%. Les particules comprises entre 2.5 et 10 microns représentent quant à elles 1% des PM10.

○ Concentrations moyennes et composition chimique des PM1

Le tableau 2 compare les concentrations moyennes en nombre et en masse obtenues au cours de cette campagne avec celles obtenues lors des campagnes précédentes. La taille moyenne en nombre des aérosols, reflétée par le mode est aussi précisé.

Tableau 2. Concentration et taille moyennes des PM1 sur les 4 campagnes de mesure

Campagne	Nombre	Masse	Mode
Septembre 2016	2880	4.4	70
Décembre 2016	9230	16.1	90
Mars 2017	4800	3.9	40
Mars 2018	5150	2.2	30

La valeur moyenne de concentration en masse des PM1 obtenue sur la campagne de mars 2018, de $2.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, est la plus faible des concentrations relevées sur les 4 campagnes. La concentration en nombre de PM1 est par contre comparable à celle observée en mars 2017.

Nous rappellerons ici que les valeurs élevées de concentrations observées lors de la campagne de décembre 2016 ne sont pas liées aux activités industrielles, mais s'expliquent par la forte contribution du chauffage résidentiel en cette période, combinée à des conditions hivernales et des vitesses de vent très faibles, propices à l'accroissement des concentrations en polluants dans l'atmosphère.

Les principales composantes chimiques qui constituent les PM1 ont été déterminées à partir des données fournies par l'AMS. La matière organique contribue à hauteur de 60%, les sulfates 14%, le carbone suie 13% et l'ammonium 5.6% à la concentration massique des PM1. La contribution des nitrates et des chlorures est de 5.2, et 1.4% respectivement. On peut noter une contribution en baisse des sulfates au profit de la matière organique (23% de sulfates et 48% de matière organique en mars 2017). Pour rappel, les gammes fournies par la littérature sont : 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.

- Evolutions temporelles des concentrations des PM1

L'évolution au cours du temps de la concentration des PM1 en nombre et en masse est présentée sur la figure 5. Les mesures horaire du dioxyde de soufre (SO_2) et du dioxyde d'azote (NO_2) issues de la station permanente d'Atmo Nouvelle Aquitaine située à Lacq ont été ajoutées à la figure. Ces données contribuent à identifier l'origine des masses d'air mesurées sur le site dans la mesure où ces deux espèces gazeuses sont des marqueurs d'activités anthropiques spécifiques, SO_2 pour les activités industrielles locales (thiochimie,...) et NO_x pour la combustion incomplète de combustibles fossiles (charbon, trafic routier...) et de biomasses (bois de chauffage résidentiel et collectif, déchets agricoles...).

On notera que **cette campagne se caractérise par une faible fréquence des épisodes en nombre de PM1 très inférieure à ce qui avait été observé à la même période en 2017 (campagne de mesure du 01 au 08 mars 2017) alors même que les secteurs de vent favorables à l'observation de panaches provenant de Lacq sont plus représentés (46 % des mesures contre 23% des mesures pour la période 2017)**. Les rares épisodes ont eu lieu en début de campagne, entre le 27 et le 28 mars. Ces épisodes de pics de PM1 ont la particularité d'être très intenses, avec des maxima de $350\,000 \text{ \#}/\text{cm}^{-3}$ et $270\,000 \text{ \#}/\text{cm}^{-3}$ (28 mars, périodes 10h13-12h22 et 13h30-15h00) et s'accompagnent de hausses modérées des concentrations massiques de PM1 (10 et $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement). Ces 2 épisodes sont les seuls à être associés à la présence de SO_2 , comme cela avait été constaté lors des campagnes précédentes, mais à de très faibles niveaux ($1\text{-}5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ contre $50\text{-}150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en mars 2017). Le caractère ultrafin de cet aérosol est confirmé par le mode centré autour de 15-20 nm (figure 6).

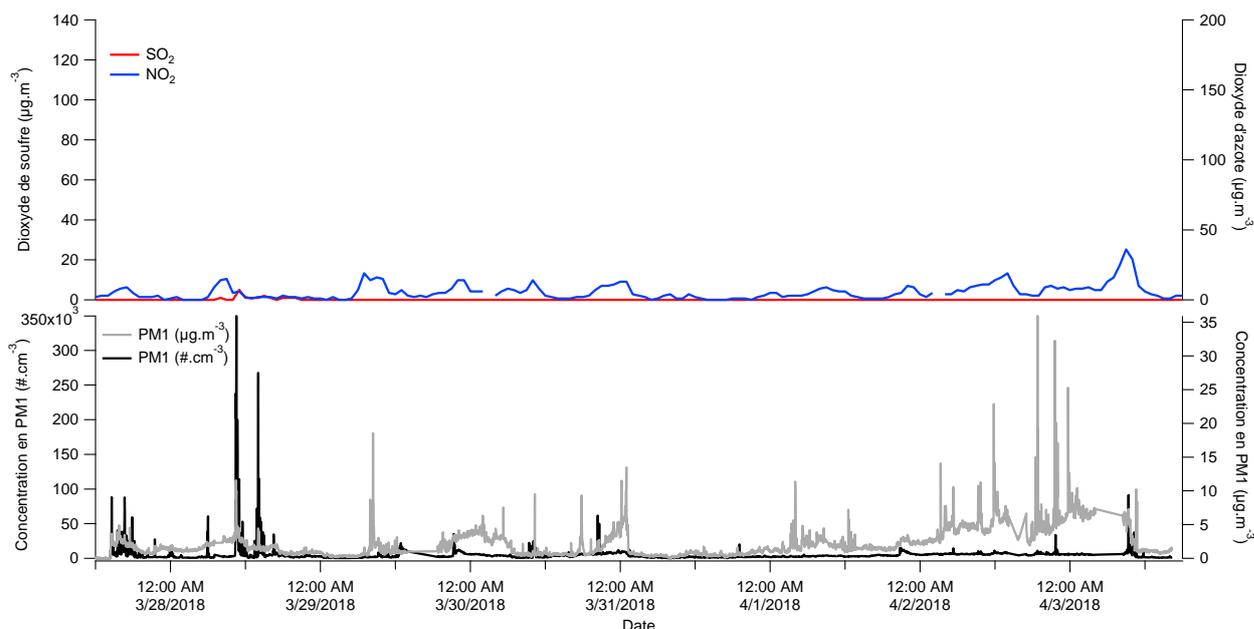


Figure 5. Suivi temporel du dioxyde de soufre (SO₂), des oxydes d'azote (NO_x), et des concentrations en particules très fines en nombre et en masse. Par analogie avec le SO₂ présenté sur le graphique supérieur, la couleur rouge a été utilisée pour signaler les sulfates. Pour faciliter la comparaison avec la campagne de mars 2017, les mêmes échelles ont été utilisées.

Les épisodes d'augmentation en masse de PM1, compris entre 10 et 30 µg.m⁻³, sont associés à de faibles augmentations en nombre. Cela s'explique par la contribution ponctuelle de particules de taille plus importante, dont le mode en masse est compris entre 150 et 400 nm (figure 6).

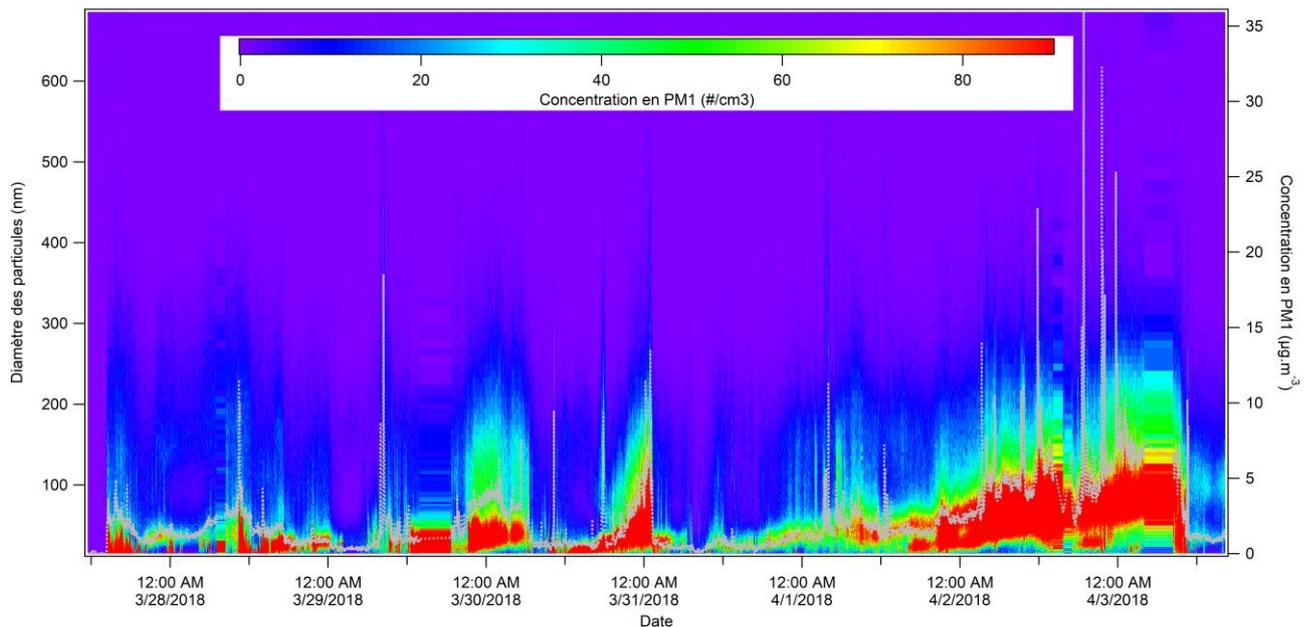


Figure 6. Evolution temporelle de la distribution granulométrique en nombre des particules, avec en ordonnée la taille des particules et en couleur, le niveau de concentration. La série temporelle de concentration en masse de PM1 est indiquée en pointillés gris

L'analyse des roses de pollution des PM1 en nombre et en masse présentées figure 7. met en évidence l'origine distincte des pics en masse de PM1.



Figure 7. Rose de pollution des PM1 en nombre et en masse sur la période de mesure

Il apparaît clairement que contrairement aux pics en nombre de PM1, les pics en masse de PM1 ne proviennent pas du site industriel de Lacq, ces particules étant plutôt émises très localement autour du site de mesure. Le chauffage au bois, ainsi que le brûlage de déchets verts ont été observés pendant la campagne de mesure et sont susceptibles de contribuer aux augmentations massiques de PM1.

- Evolutions temporelles de la composition chimique

La figure 8 présente l'évolution temporelle de la composition chimique en PM1.

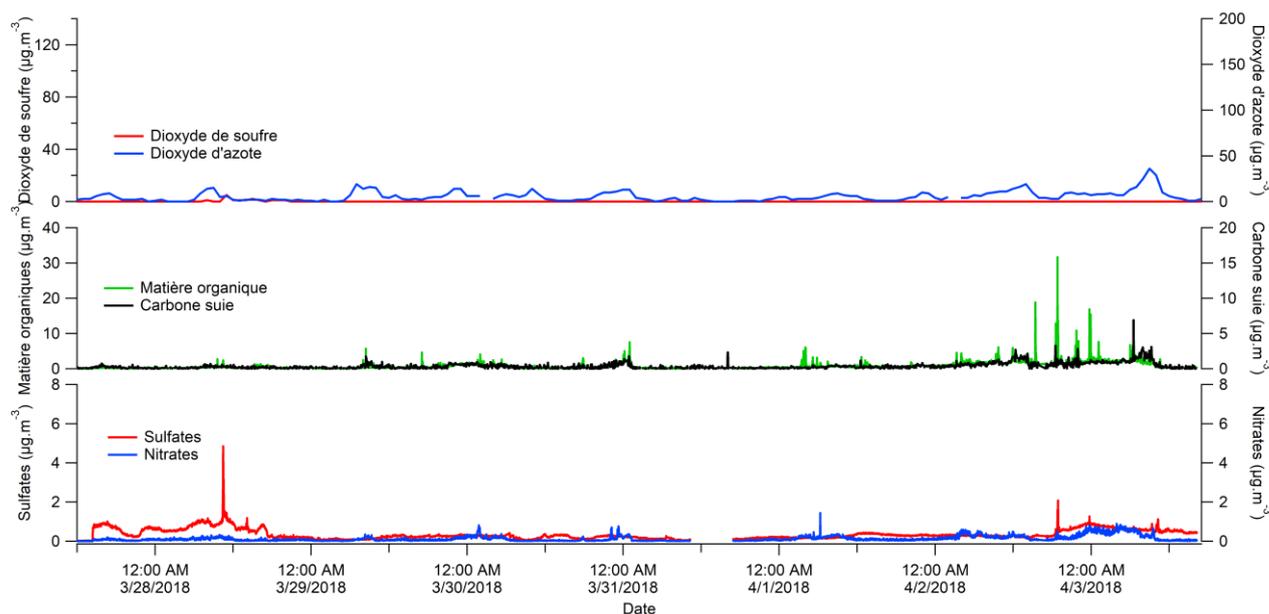


Figure 8. Séries temporelles du dioxyde de soufre (SO₂), des oxydes d'azote (NO_x), et de la composition chimique des PM1 telles que mesurées par l'AMS et le MAAP. Par analogie avec le SO₂ présenté sur le graphique supérieur, la couleur rouge a été utilisée pour signaler les sulfates. Pour faciliter la comparaison avec la campagne de mars 2017, les mêmes échelles ont été utilisées.

Il ressort de l'analyse des séries temporelles :

Pour les sulfates : un seul pic important de sulfate en provenance du site de Lacq a été observé correspondant à une augmentation maximale de 4 µg.m⁻³ (28/03, 10h00-11h00). Ce pic correspond à l'augmentation en nombre des PM1 relevée précédemment (350 000 #/cm⁻³). Un deuxième pic de sulfate (augmentation de 0.6 µg.m⁻³) est relevé le 28/03 à 14h00-14h15 pendant l'épisode d'augmentation en nombre de PM1 (270 000 #/cm⁻³). L'analyse des spectres de masse révèle la présence de fragments spécifiques (CH₃SO₂⁺, CH₄SO₃⁺) pouvant correspondre à de l'acide méthanesulfonique pour ces 2 pics. En se basant sur la fragmentation spécifique de l'acide méthanesulfonique fournie par la littérature (Growth of nucleation mode particles in the summertime Arctic: a case study, Atmos. Chem. Phys., 16, 7663–7679, 2016, Effect of aqueous-phase processing on aerosol chemistry and size distributions in Fresno, California, during wintertime. Environ. Chem. 2012, 9, 221–235), l'évaluation de la concentration de cette espèce conduit à des concentrations de 5 et 0.8 µg.m⁻³ pour ces 2 pics, très comparables aux augmentations relevées. **Cela suggère que ces 2 pics de sulfates sont en fait constitués par de l'acide méthane sulfonique.** Les concentrations calculées sont susceptibles d'être sous estimées puisque la fraction de particules non détectables par l'AMS, c'est-à-dire en dessous de 80 nm représente entre 60 et 80% de la masse particulaire lors de ces épisodes (évaluation réalisée avec les données granulométriques fournies par

le SMPS). La détection d'acide méthane sulfonique lors des épisodes de pics intenses de particules très fines (de taille inférieure à 20 nm) suggère que ces particules sont formées par nucléation hétérogène dans l'atmosphère à la suite de rejets ponctuels d'acide méthanesulfonique gazeux dans l'atmosphère. Il a été en effet démontré en laboratoire que l'acide méthanesulfonique en présence d'eau et de traces d'ammoniaque comparables aux niveaux atmosphériques conduit à la formation de particules très fines (New particle formation from methansulfonic acid and amines/ammonia as a function of temperature, Environmental Science and technology, 51, 243-252, 2017). Le pic de sulfates de $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observé en fin de campagne (02/04, 18h30-19h00) apparaît dans des conditions de vent faible de direction Sud-est et ne contient pas d'acide méthanesulfonique. Ce dernier épisode se distingue clairement sur la figure 9 et est représenté par les quelques points où les valeurs d'ammonium mesurées sont très inférieures à celle correspondant à une neutralisation complète.

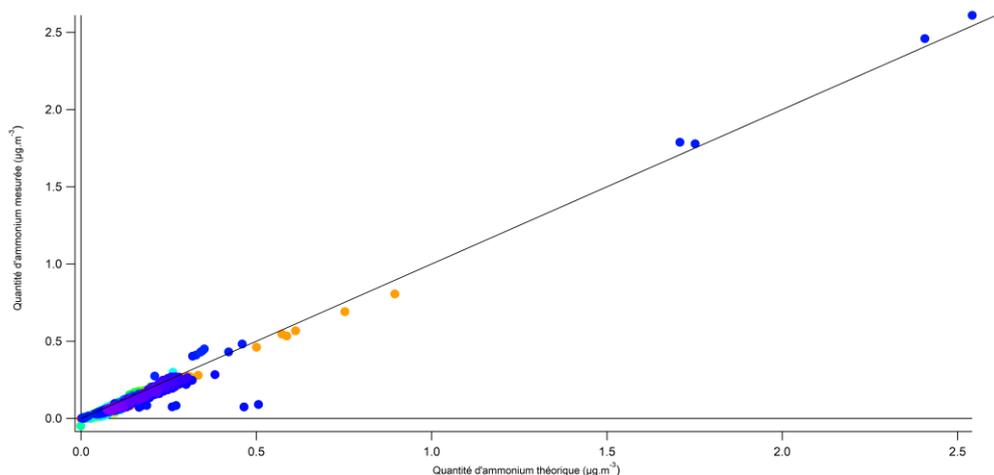


Figure 9. Comparaison des quantités mesurées et théoriques d'ammonium associées aux PM1. Les quantités théoriques sont calculées en considérant les quantités molaires d'ammonium nécessaires pour neutraliser les sulfates, nitrates et chlorures associés aux PM1 et mesurés par l'AMS

Pour la matière organique : Des pics de matière organique ont été relevés à chaque augmentation en masse des PM1, avec des concentrations plus intenses à partir du 02/04 où des maximas compris entre 10 et $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été atteints. La plupart de ces pics sont associés au marqueur spécifique attribué à la combustion de biomasse (m/z 60, fragment AMS $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$) et est retrouvé dans des proportions comprises entre 0.5 et 2% comparables à celles observées lors de la campagne de décembre 2016, fortement impactée par les particules issues du chauffage au bois, ainsi que plus ponctuellement lors de la campagne de mars 2017. Pour rappel, cette valeur est comprise dans la gamme des valeurs comprises entre 0.6% et 7% obtenues sur des PM1 exclusivement issues de la combustion de bois et de charbon (Weimer et al., Organic Aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions : Influence of burning conditions

and wood type, journal of geophysical research, 13, D10304, 2008). Cette observation confirme l'origine des épisodes d'augmentation en masse des PM1.

- Caractérisation des Composés Organiques Volatils
 - Identification et concentrations moyennes

Le tableau en annexe 1 liste l'ensemble des COV détectés sur les 4 campagnes et y associe les principales statistiques descriptives résultant de la période du 27 mars-03 avril 2018. Les valeurs médianes obtenues lors des campagnes de septembre, décembre 2016 et mars 2017 sont rapportées dans le tableau à titre de comparaison. Ces COV peuvent être regroupés en 8 familles principales dont :

- les **hydrocarbures** saturés et insaturés, composés uniquement de carbone et d'hydrogène (du fait de la sélectivité du PTR-ToF-MS, cela regroupe essentiellement les alcanes de plus de 8 carbones et les alcènes de plus de 2 carbones), les **hydrocarbures aromatiques** contenant un cycle benzénique, les **alcools**, les **acides/esters** ainsi que les **composés carbonylés**. Ces COV proviennent de sources variées incluant potentiellement les émissions biogéniques ainsi que les émissions anthropiques liées aux activités industrielles et agricoles, au trafic routier et au chauffage résidentiel et sont donc omniprésents dans l'atmosphère,
- Les composés **soufrés**, **azotés** et **chlorés**. La plupart de ces COV ne sont habituellement pas détectés dans l'atmosphère, et sont susceptibles d'être plus spécifiques aux activités industrielles locales.
 - Séries temporelles et rose de pollution d'une sélection de COV

Pour rappel, l'analyse des COV avait mis en évidence lors des précédentes campagnes de mesure la présence de composés spécifiques aux émissions industrielles du site de Lacq, présentant des augmentations brèves et d'intensité variable (de quelques dixième à quelques dizaines de ppb selon le composé), et coïncidant pour la grande majorité aux pics de particules et de SO₂. L'analyse à haute résolution des secteurs de vent Ouest/Sud-ouest avait permis de confirmer leur origine. On pouvait distinguer :

- les COV soufrés issus des activités de thiochimie (dont les principaux sont : méthane-thiol, éthane-thiol/Diméthyl sulfide (DMS), éthane-dithiol/Diméthyl disulfide (DMDS), et diméthylsulfone,
- l'acrylonitrile et le DMSO issus de l'unité de production de polyacrylonitrile,
- l'acétaldéhyde, l'éthanol, et l'acétate d'éthyle liés aux activités de fabrication de bio éthanol,

Bien que le site soit à l'arrêt complet pendant la période de mesure (contrôle et travaux de maintenance

règlementaire des installations), les traceurs des activités de thiochimie et de production de polyacrylonitrile ont été détectés sur le site de mesure comme le montre la figure 10. Les concentrations mesurées sont comparables à celles qui avaient été relevées en période de fonctionnement normal : le DMS/Ethanethiol a été détecté systématiquement, à des concentrations comprises entre 2 et 12 ppb, lorsque le vent était de secteur Ouest/Sud-ouest. Le DMDS et le méthaneithiol ont été détectés beaucoup moins fréquemment mais les pics de concentrations détectés sont comparables voire plus importants que ceux relevés en mars 2017. L'acrylonitrile a été détecté ponctuellement sur la période comprise entre 4h30 du matin et 15h00 le 31/03, avec des pics de concentrations de quelques dizaines de ppb et un maximum de 100 ppb. D'autres composés, de formules brutes C_4H_5N , C_4H_7N et C_3H_5NO , pouvant correspondre au méthacrylonitrile, au butyronitrile et à l'acrylamide respectivement, ont été détectés pendant ces épisodes à des teneurs inférieures au ppb.

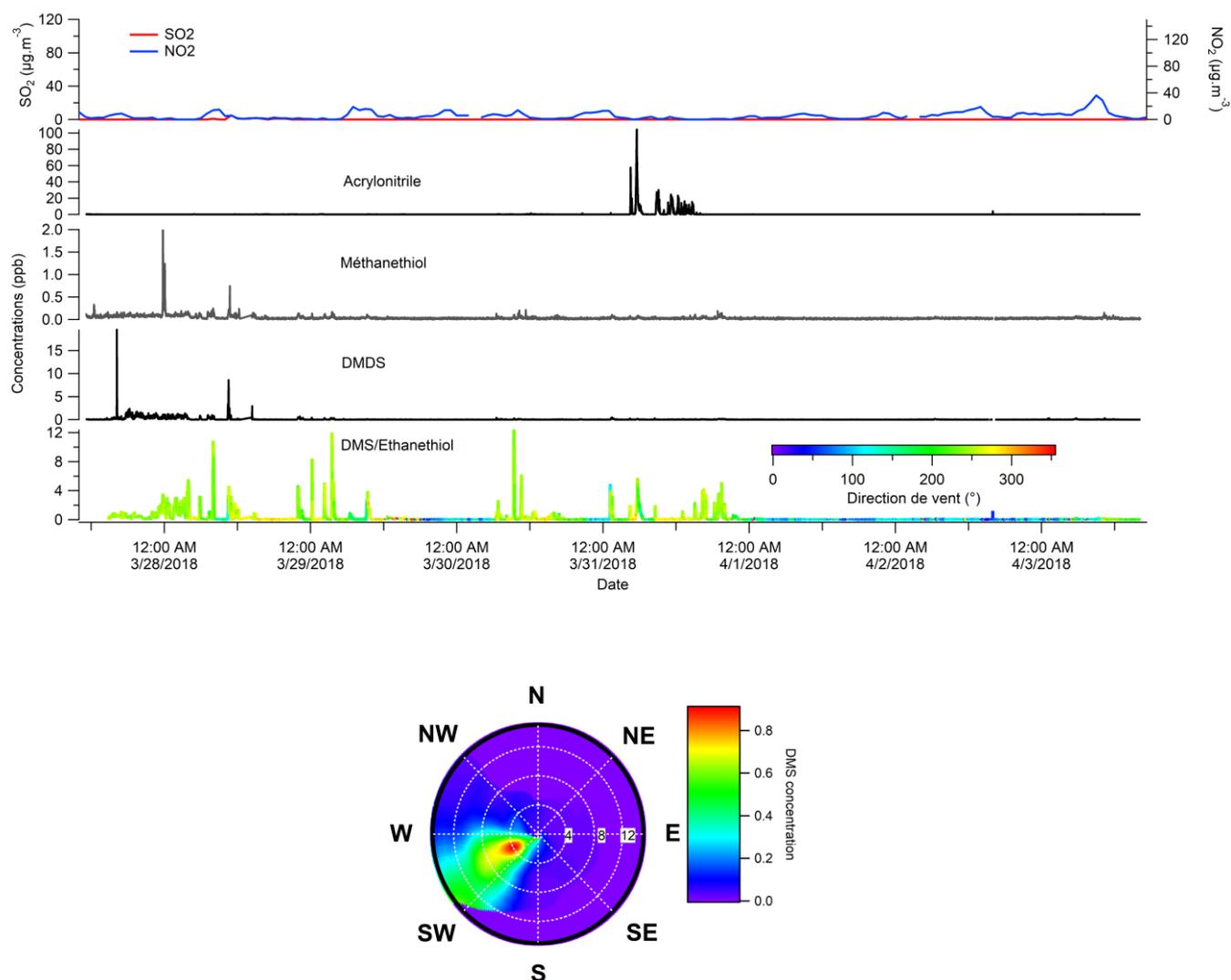


Figure 10 Série temporelle des teneurs des teneurs de DMS/Ethanethiol,DMDS/éthanedithiol,méthaneithiol et acrylonitrile, NO_x et SO₂. Rose des vents caractéristique des composés soufrés

L'acétaldéhyde, l'éthanol et l'acétate d'éthyle attribués aux activités liées à la fabrication de bio-éthanol lors de la campagne de mars 2017 sont aussi présents dans l'air comme le montre la figure 10.

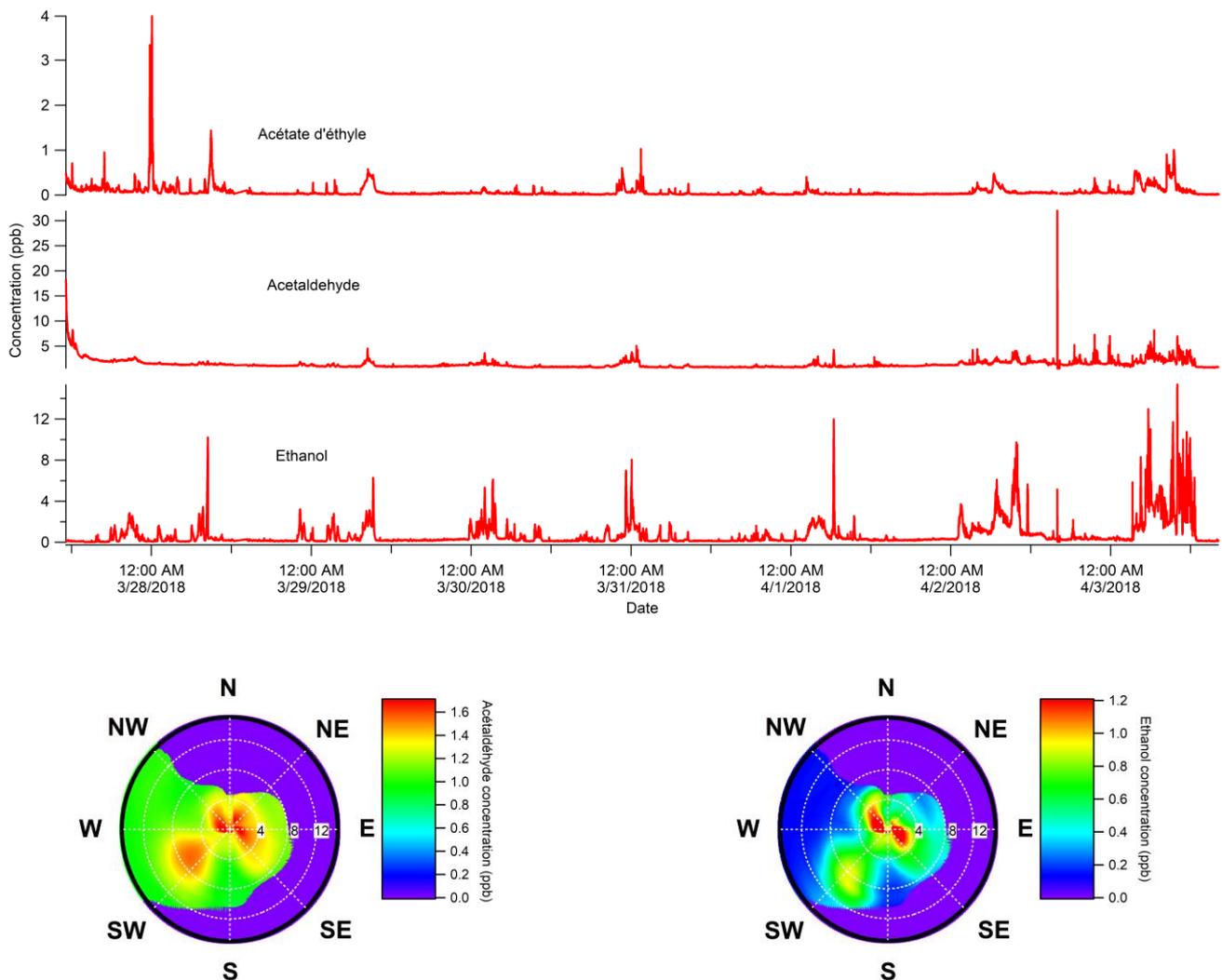


Figure 10 Série temporelle des teneurs des teneurs d'Ethanol, acétaldéhyde et éthyl acétate, et roses de pollution de l'acétaldéhyde et de l'éthanol.

L'analyse de la rose de pollution montre cependant clairement que l'activité industrielle ne contribue que partiellement à la présence de ces COV dans l'air.

On notera que des pics apparaissent même lorsque le vent est nul, comme cela avait été constaté en septembre 2016 et décembre 2016 avec de nombreux COV (par exemple le méthanol, le benzène). Le chauffage au bois et le brûlage de déchets verts représentent les sources principales comme le suggère la figure 11 où les séries temporelles du benzène et du méthanol sont présentées avec la série temporelle du marqueur de combustion de biomasse C₂H₄O₂ mesuré dans les particules par l'AMS.

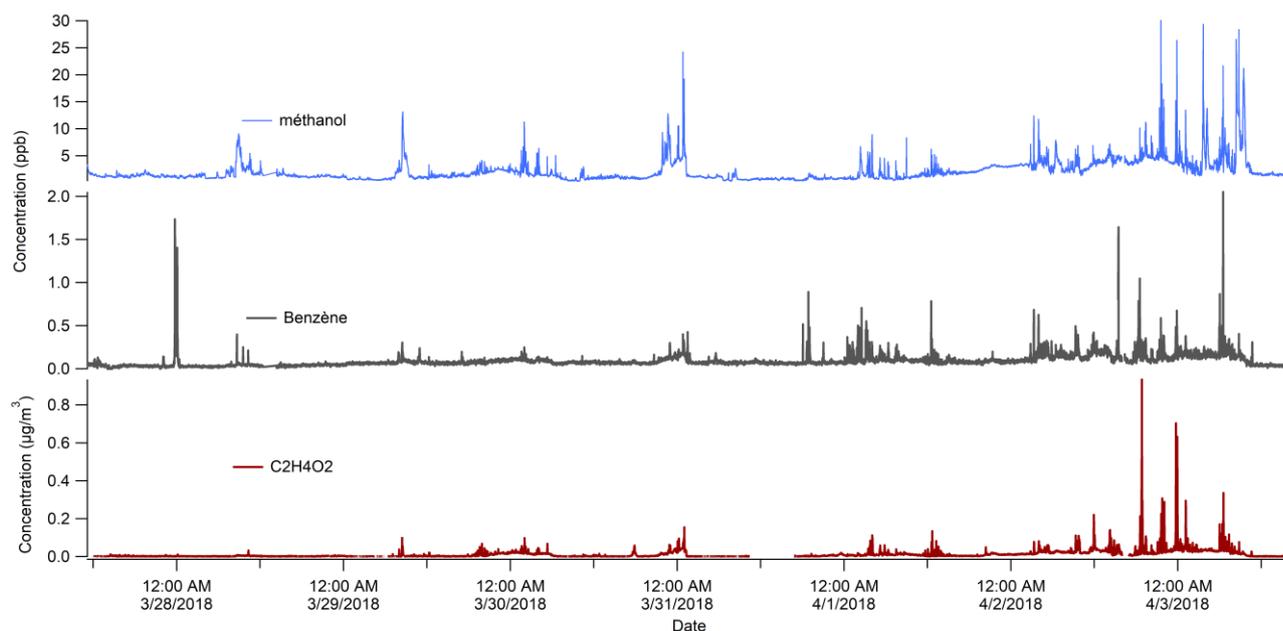


Figure 11. Séries temporelles du méthanol, benzène et du fragment C₂H₄O₂ (marqueur particulaire de combustion de biomasse)

D'autres activités liées au secteur résidentiel comme l'entretien des espaces verts (débroussailleuse, souffleuse), l'utilisation de tondeuse à gazon par les particuliers, le trafic véhiculaire local, et l'utilisation de solvants domestiques ont été observées à proximité du camion laboratoire lors de la campagne et peuvent être à l'origine de certains pics de concentrations.

Le tableau 3. compare les niveaux de pointe des COV traceurs d'activités industrielles, reflétés par le percentile 99 et le maximum obtenus pendant cette campagne à ceux observés lors des 3 campagnes précédentes. Il ressort de ce tableau que la période de mesure les niveaux de pointe ne sont significativement réduits lors de l'arrêt technique des activités du site. Pour certains COV comme le DMDS et l'acrylonitrile, c'est pendant cette période de mesure que les maximas les plus élevés sur l'ensemble des campagnes ont été mesurés.

Tableau 3. Comparaison des concentrations en ppb de COV de pointe atteintes lors des campagnes de septembre 2016, décembre 2016 et mars 2017. *P99 valeur telle que 1% des valeurs de la série de données lui sont supérieures

COV	22-28/09/2016	6-14/12/2016	01-08/03/2017	27/03-03/04/2018
	P99*/maximum	P99*/maximum	P99*/maximum	P99*/maximum
Acétaldéhyde	5.61/14.96	5.69/13.40	14.69/24.02	4.58/18.47
Ethanol	9.49/19.42	72.74/118.03	11.37/21.08	6.86/15.79
Méthanethiol	0.19/0.36	0.13/0.46	0.46/1.02	0.15/2.33
Acrylonitrile	0.45/4.46	0.67/2.64	0.19/2.43	12.29/111.12
DMS/Ethanethiol	2.25/7.38	0.76/6.4	8.57/57.20	3.52/13.38
DMDS	0.15/0.80	0.08/2.18	0.98/2.65	1.11/19.53

○ Analyse des signalements

Les trois signalements localisés à proximité du site de mesures pendant la campagne sont reportés sur les séries temporelles des principaux traceurs d'activités industrielles figure 12. Le premier (27/03/18 21:12) signalement émane d'un riverain situé à proximité immédiate du site industriel et reporte une odeur nauséabonde sans qu'aucun effet physiologique ne soit rapporté. Ce signalement ne coïncide avec aucune augmentation significative des niveaux de traceurs industriels suivis. Les deux signalements suivants (28/03/18 22:24 et 29/03/18 10:20) émanent d'un seul riverain, et reportent des odeurs soufrées, des irritations et des difficultés respiratoires. Bien qu'ils coïncident avec des pics de DMS/Ethanethiol d'intensité modérée (5 ppb), ces composés ont été fréquemment détectés au cours de la campagne, avec des concentrations maximales atteintes de 10-12 ppb sans qu'aucun signalement ne soit alors transmis.

On notera que les deux épisodes très intenses en nombre de PM1 en début de campagne de mesure n'ont pas donné lieu à des signalements. C'est aussi le cas pour l'acrylonitrile qui a été détecté avec des pics atteignant quelques dizaines de ppb et un maximum de 100 ppb.

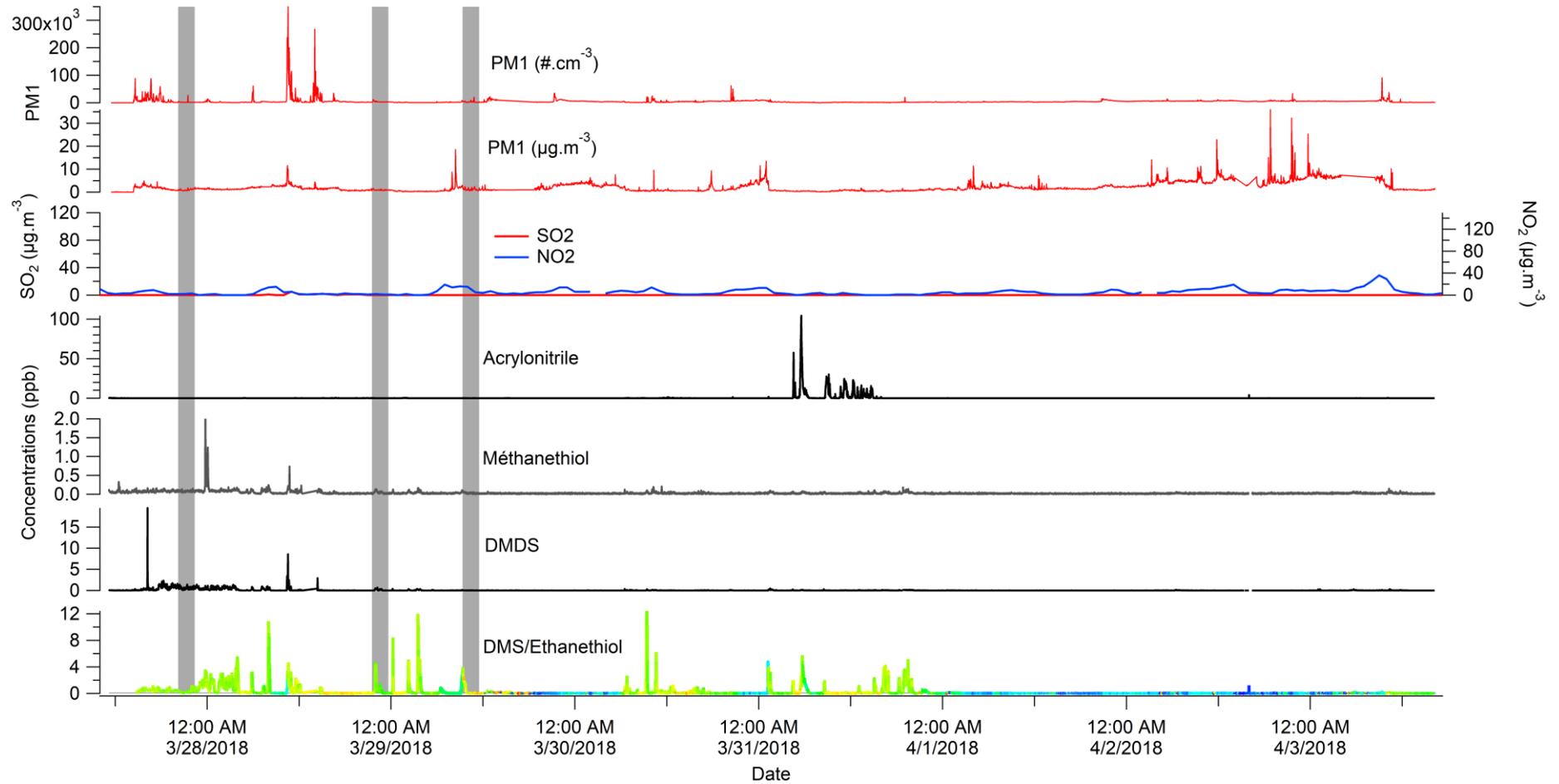


Figure 12. Suivi temporel des principaux traceurs anthropiques identifiés pendant la campagne. Les signalements des riverains à proximité du site de mesure sont indiqués par les aires verticales grisées

- Conclusions

Cette quatrième campagne de mesures a été menée sur la commune de Lacq du 27 mars au 03 avril 2018 et correspond à une période d'arrêt des activités sur le site (arrêt réglementaire pour maintenance). Cette campagne se caractérise par une nette diminution des épisodes de pics de PM1 en nombre, et la quasi absence de pics de sulfates, en parallèle des niveaux extrêmement bas ($1-5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de SO_2 . Cela résulte du fonctionnement particulier de la plateforme pendant la période de mesure puisque l'ensemble des ateliers et des unités de revalorisation étaient à l'arrêt afin d'effectuer les contrôles et travaux de maintenance réglementaires des installations. Cette période d'arrêt a eu des répercussions variées sur les COV traceurs des activités de la plateforme :

- Pour les activités liées à la thiochimie, alors que le DMDS et le méthaneithiol ont été détectés beaucoup moins fréquemment, le DMS/Ethaneithiol a été détecté systématiquement lorsque le vent était de secteur Ouest/Sud-ouest. Les pics de concentrations mesurées sont comparables à ceux qui avaient été relevés en période de fonctionnement normal en mars 2017, pour le méthaneithiol et le DMS/Ethaneithiol (0.2-2 et 2-12 ppb respectivement) alors que pour le DMDS des épisodes plus intenses ont été observés (jusqu'à 20 ppb),
- Pour la production de polyacrylonitrile, l'acrylonitrile a été détecté ponctuellement avec des pics de concentrations de quelques dizaines de ppb et un maximum de 100 ppb,
- Les traceurs relatifs à la fabrication de bioéthanol (acétaldéhyde, l'éthanol et l'acétate d'éthyle) clairement attribués aux activités liées à l'activité industrielle lors de la campagne de mars 2017 sont aussi présents dans l'air mais l'analyse de la rose de pollution suggère que l'activité industrielle ne contribue que partiellement à leur présence dans l'air.

Enfin le site de mesure a été impacté par les activités liées au secteur résidentiel : le chauffage au bois et le brûlage de déchets verts sont à l'origine des pics de PM1 en masse et des pics de nombreux COV comme le méthanol, acétaldéhyde, furan, benzène, furaldéhyde. D'autres activités liées au secteur résidentiel comme l'entretien des espaces verts (débroussailleuse, souffleuse), l'utilisation de tondeuse à gazon par les particuliers, le trafic véhiculaire local, et l'utilisation de solvants domestiques ont aussi été observées à proximité du camion laboratoire lors de la campagne.

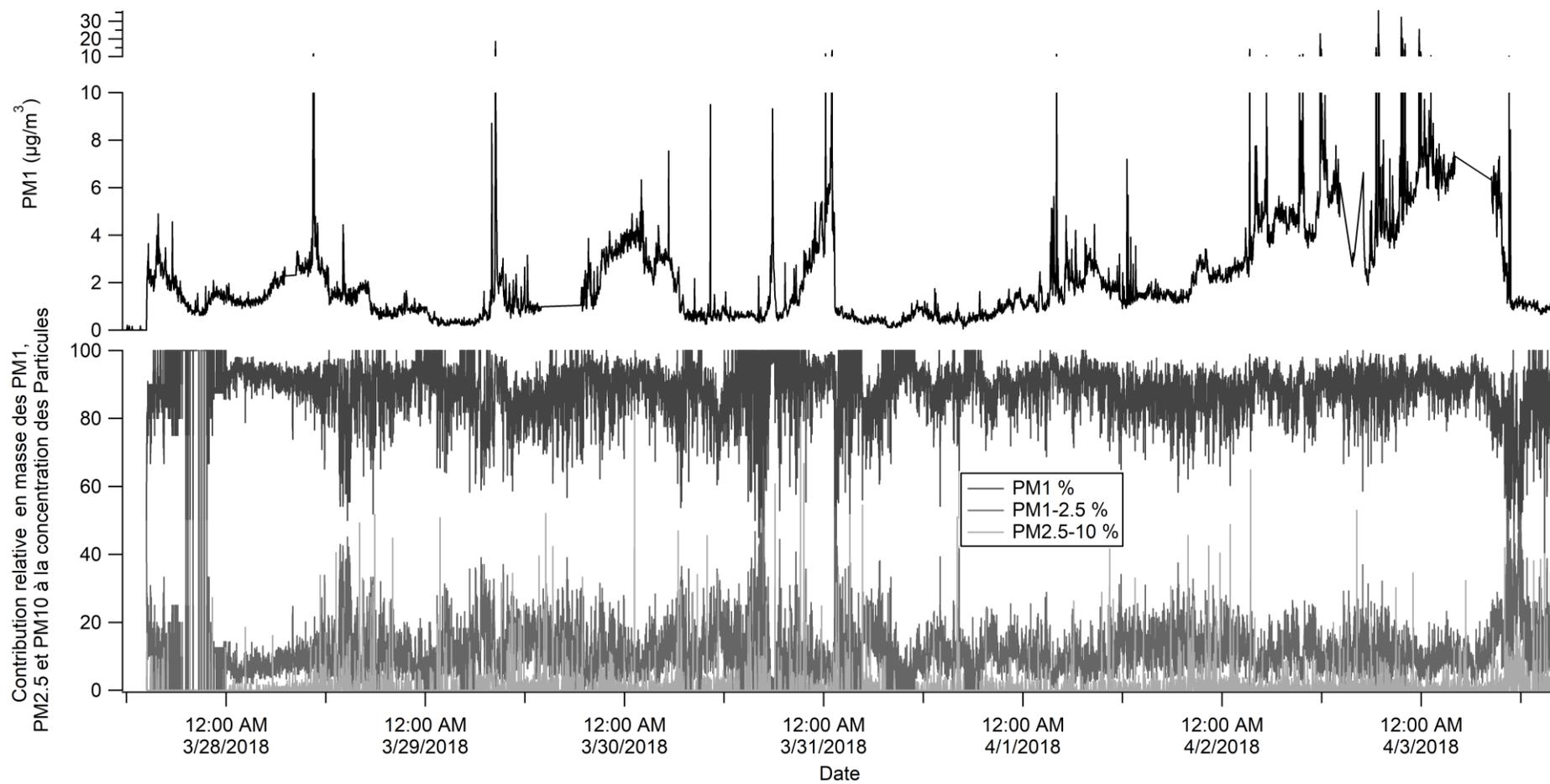
Le très faible nombre de signalements (3 signalements sur la période) à proximité du site de mesure, rend délicat l'établissement de lien entre espèces mesurées et impact sanitaire. On notera que deux signalements coïncident avec la présence de marqueurs de l'activité thiochimique, avec des pics de

DMS/Ethanethiol d'intensité modérée (5 ppb), mais la corrélation entre la présence de ces composés et les signalements est très faible puisque ces composés ont été très fréquemment détectés au cours de la campagne, ponctuellement à des niveaux plus élevés (10-12 ppb), sans qu'aucun signalement ne soit alors transmis.

- Annexes

1. Contribution des concentrations massiques des PM1 aux PM2.5 et PM10
2. Tableau récapitulatif des Composés Organiques volatils détectés
3. Liste des signalements pendant la campagne de mesure
4. Méthodologie d'identification et quantification des COV par PTR-ToF-MS
5. Caractérisation chimique de l'aérosol à partir de l'AMS
6. Certificats de calibration

Annexe 1. Contribution des concentrations massiques des PM1, PM2.5 et PM10 (données OPC)



Annexe 2. Tableau récapitulatif des Composés Organiques Volatils détectés. Les concentrations sont exprimées en ppb. La masse exacte ainsi que la formule brute de l'ion majeur détecté par PTR-ToF-MS sont aussi précisés. *Percentiles P25, P75 et P99 : valeurs telles que 75, 25 et 1% des valeurs de la série de données lui sont supérieures. ** Limite de détection

masse exacte	COV	formule brute	Médiane septembre 2016	Médiane décembre 2016	Médiane Mars 2017	Médiane Mars 2018	Moyenne	moyenne/médiane	Min	P25	P75	P99	Max	Ratio percentile 99/médiane
31.018	formaldehyde	(CH2O)H+	4.48	2.60	2.46	1.57	1.6	1.09	0.15	1.34	1.81	3.07	8.99	1.95
33.033	méthanol	(CH4O)H+	3.23	3.43	1.85	1.41	2.01	1.27	0.29	1.33	1.81	10.35	30.06	7.35
34.995	hydrogène sulfuré	H3S+	—	0.02	0.02	0.05	0.05	1.11	0.00	0.04	0.06	0.09	0.14	1.91
41.039	Fragment d'Hydrocarbures, propadiene	(C3H5)+	0.16	0.83	0.26	0.29	0.34	1.31	0.14	0.26	0.35	1.16	2.64	3.98
42.034	acétonitrile	(C2H3N)H+	0.47	0.23	0.21	0.20	0.26	1.06	0.07	0.17	0.26	0.82	2.25	3.21
43.054	propène + fragments Hydrocarbures, alcools	C3H7+	0.28	0.15	0.18	0.21	0.36	1.53	0.07	0.16	0.30	3.40	9.35	16.51
45.033	acétaldehyde/Oxyde d'éthylène	(C2H4O)H+	1.15	1.87	1.09	0.83	0.83	1.73	0.31	0.58	1.26	4.57	18.47	5.49
47.013	acide formique	(CH2O2)H+	0.61	0.67	0.54	0.28	0.4	1.41	LOD	0.20	0.42	2.17	10.01	7.6
47.049	Ethanol	(C2H6O)H+	0.64	0.70	0.29	0.27	0.76	4.35	0.00	0.16	0.75	6.86	15.79	25.32
49.011	Méthanethiol	(CH3SH)H+	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	2.31	0.00	0.02	0.04	0.15	2.33	5.43
54.034	acrylonitrile	(C3H3N)H+	0.03	0.05	0.02	0.03	0.42	1.53	0.00	0.02	0.04	12.29	111.12	484.92
57.033	acroleine	(C3H4O)H+	0.10	0.35	0.09	0.14	0.17	1.16	0.00	0.11	0.19	0.60	3.60	4.23
57.070	butene + Hydrocarbures fragments Isobutène/hexyl acetate fragment	C4H9+	1.20	2.61	0.65	0.70	0.90	1.29	0.36	0.57	1.00	3.45	17.23	4.93
59.049	acetone/propanal	C3H7O+	2.68	1.81	0.99	1.38	1.82	1.49	0.60	1.10	1.77	9.47	55.64	6.87
61.028 +43.018	acide acétique/glycolaldehyde	(C2H4O2)H+	1.07	1.21	1.03	0.87	1.07	1.31	0.40	0.66	1.15	4.41	18.12	5.05
63.026	Dimethyl sulfoxide DMS / ethanethiol	C2H7S+	0.08	0.11	0.09	0.04	0.24	6.77	0.00	0.02	0.11	3.52	13.38	82.26
63.997		CH4OS+			LOD	0.01	0.01	—	0.00	0.01	0.02	0.04	0.07	2.78
67.054	cyclopentadiene	C5H7+		0.05	LOD	0.01	0.01	—	0.00	0.01	0.02	0.05	0.37	3.58

68.000	pyrrole	(C4H5N)H+	_	0.05	LOD	0.01	0.01	LOD	0.00	0.01	0.02	0.06	0.23	5.37
69.033	furan	(C4H4O)H+	0.02	0.26	0.02	0.03	0.04	1.77	0.00	0.02	0.04	0.25	1.71	9.48
69.070	isoprène/cyclopentène/1,3-Pentadiène	(C5H8)H+	0.18	0.18	0.03	0.07	0.08	1.22	0.03	0.06	0.09	0.21	6.96	3.13
71.049	methacroléine/méthyl vinyl cétone	(C4H6O)H+	0.12	0.16	0.03	0.06	0.08	1.29	0.02	0.05	0.09	0.33	1.61	5.15
71.086	méthylbutène + Hydrocarbures fragments	(C5H10)H+	0.07	0.15	0.03	0.04	0.06	1.26	0.00	0.03	0.07	0.24	4.70	5.86
73.028	méthylglyoxal + acide acrylique	(C3H4O2)H+	0.18	0.08	0.06	0.13	0.16	1.34	0.06	0.11	0.17	0.55	3.08	4.14
73.065	butanone/butanal	(C4H8O)H+	0.22	0.39	0.14	0.18	0.26	1.52	0.06	0.14	0.24	1.85	4.26	10.53
75.044	Hydroxyacétone/méthyl acétate	(C3H6O2)H+	0.07	0.26	0.07	0.15	0.24	1.32	0.05	0.10	0.24	1.70	7.07	11.25
78.967	dithioformic acid/DMTS+ DMDS frag	(CH2SS)H+		0.01	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.00	0.01	0.08	1.13	13.70
79.018	DMSO	C2H6OSH+	0.01	0.00	LOD	0.01	0.08	_	0.00	0.00	0.03	1.83	11.35	156.56
79.054	benzène	(C6H6)H+	0.06	0.41	0.09	0.08	0.09	1.21	0.00	0.06	0.11	0.33	2.05	4.33
80.989	Méthanesulfonique acide/DMTS frag	(CH4S2)H+		0.03	0.02	0.02	0.02	1.03	0.00	0.02	0.02	0.04	0.14	1.99
81.035	furan fragment	C5H5O+		0.02	0.01	0.02	0.02	1.02	0.00	0.01	0.02	0.15	0.35	9.97
82.069	méthylpyrrole	(C5H7N)H+		0.03	LOD	0.00	0.00	_	0.00	0.00	0.01	0.02	0.08	4.91
83.049	methyl furan	(C5H6O)H+	0.02	0.17	0.01	0.02	0.04	1.39	0.00	0.01	0.03	0.30	2.20	15.08
83.086	methyl 2 pentadiène	(C6H10)H+	0.05	0.13	0.02	0.04	0.06	1.45	0.01	0.03	0.06	0.30	0.85	6.91
85.028	furanone	C4H5O2+		0.11	LOD	0.04	0.05	_	0.01	0.03	0.05	0.22	1.07	5.73
85.065	cyclopentanone	(C5H8O)H+	0.03	0.09	LOD	0.03	0.04	_	0.00	0.02	0.04	0.16	1.06	5.66
85.101	Hydrocarbures	(C6H12)H+	0.03	0.06	LOD	0.01	0.02	_	0.00	0.01	0.02	0.06	0.37	4.48
87.044	Acétate de vinyle, 2-3 butadione	(C4H6O2)H+	0.07	0.15	0.06	0.09	0.12	1.28	0.04	0.07	0.12	0.53	2.59	5.95
87.080	pentanone/2 methyl butanal	C5H11O+	0.06	0.08	0.02	0.03	0.03	1.16	0.01	0.02	0.04	0.10	0.41	3.28
89.060	Acétate d'Ethyle	C4H9O2+		0.01	0.03	0.04	0.08	2.27	0.01	0.03	0.08	0.54	3.98	13.35
89.096	MTBE	(C5H12O)H+	0.08	0.10	0.01	0.00	0.00	1.33	0.00	0.00	0.05	0.01	0.03	5.91
93.070	tolène	(C7H8)H+	0.39	0.88	0.13	0.11	0.29	1.05	0.00	0.05	0.27	2.84	13.50	26.09
94.998	Dimethyldisulfide, DMDS ou éthanedithiol	(C2H6S2)H+	0.02	0.00	0.02	0.01	0.07	2.30	0.00	0.00	0.02	1.11	19.51	115.01

95.013	DMSO2 dimethylsulfone	C2H7O2S+	0.03	0.04	0.02	0.00	0.03	4.40	0.00	0.00	0.04	0.25	1.03	190.54
95.049	phénol	C6H7O+	0.02	0.02	0.01	0.03	0.04	2.98	0.00	0.02	0.04	0.20	4.89	7.04
95.085	Hydrocarbures	(C7H10)H+		0.05	LOD	0.01	0.01	1.45	0.00	0.01	0.01	0.04	0.14	4.19
97.007		<unknown02 45>		0.06	0.02	0.01	0.01	_	0.00	0.00	0.02	0.08	0.52	6.94
97.028	furaldehyde	C5H5O2+		0.22	0.02	0.04	0.08	1.05	0.00	0.03	0.08	0.60	4.61	14.33
97.101	Hydrocarbures	C7H13+	0.03	0.09	LOD	0.02	0.02	1.30	0.04	0.02	0.03	0.07	0.23	3.14
99.008	2,5 Furandione (maleic anhydride)	C4H3O3+	0.03	0.06	0.03	0.07	0.08	_	0.00	0.07	0.08	0.13	0.82	1.81
99.044	méthylfuranone, furanméthanol	C5H7O2+		0.08	LOD	0.03	0.04	1.08	0.00	0.02	0.04	0.20	0.83	7.29
99.080	cyclohexanone	C6H11O+	0.02	0.05	LOD	0.02	0.03	_	0.00	0.02	0.03	0.13	0.82	6.17
101.02 0	2,5 Furandione dihydro (succinic anhydride)	C4H5O3+	0.04	0.05	0.03	0.06	0.07	_	0.01	0.05	0.07	0.24	1.59	4.08
101.06 0	pentanedione, pentanoic acid,	(C5H8O2)H+		0.08	LOD	0.04	0.05	1.10	0.00	0.03	0.05	0.33	1.19	9.02
101.10 0	méthyl isobutyl cétone, hexanone	(C6H12O)H+	0.02	0.04	LOD	0.02	0.03	_	0.00	0.01	0.02	0.41	5.77	26.39
103.03 9		C4H7O3+		0.03	LOD	0.02	0.02	_	0.00	0.01	0.02	0.10	0.77	6.20
103.07 3		<unknown01 06>		0.02	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.01	0.01	0.06	0.31	7.11
105.07 0	Styrène	(C8H8)H+	0.02	0.06	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.01	0.02	0.10	1.35	10.42
107.05 0	benzaldéhyde	(C7H6O)H+	0.02	0.05	0.02	0.02	0.03	_	0.00	0.02	0.03	0.08	0.50	3.47
107.09 0	Hydrocarbures aromatiques C8	(C8H10)H+	0.14	0.59	0.05	0.05	0.15	1.10	0.00	0.02	0.15	1.39	10.41	25.64
109.06 0	crésol	(C7H8O)H+		0.12	LOD	0.01	0.01	2.37	0.00	0.00	0.01	0.05	0.27	9.32
109.09 6	Hydrocarbures	(C8H12)H+		0.03	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.00	0.01	0.03	0.15	5.26
111.04 4	benzenediol, acetyl- furan	C6H7O2+		0.04	LOD	0.01	0.02	_	0.00	0.01	0.02	0.12	0.81	10.18
111.07 8		<unknown01 04>		0.04	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.01	0.01	0.06	0.31	7.05
111.11 0	Hydrocarbures	C8H15+	0.02	0.04	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.01	0.02	0.04	0.16	3.49
113.05 7	diméthylfuranone	(C6H8O2)H+		0.05	LOD	0.02	0.02	_	0.00	0.01	0.02	0.09	0.43	6.09
113.09 2		(C7H12O)H+		0.02	LOD	0.01	0.01	_	0.00	0.00	0.01	0.03	0.13	4.37

115.107		(C7H16O)H+		0.03	LOD	0.01	0.01	-	0.04	0.01	0.01	0.06	0.20	5.86	
116.91 + isotope s	Tétrachlorométhane	CCl3+		0.20	0.17	0.07	0.06	0.06	-	0.00	0.06	0.07	0.08	0.13	1.34
117.055		C5H9O3+		0.04	LOD	0.00	0.01	1.02	0.00	0.00	0.01	0.06	0.32	13.81	
117.091		C6H13O2+		0.02	LOD	0.00	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.05	0.36	11.70	
119.090	Hydrocarbures aromatiques, indane	C9H11+		0.01	0.04	LOD	0.02	0.02	-	0.00	0.01	0.02	0.04	0.18	2.38
121.065	tolualdéhyde	(C8H8O)H+		0.04	LOD	0.02	0.02	-	0.00	0.01	0.02	0.05	0.24	3.21	
121.100	Hydrocarbures Aromatiques C9	(C9H12)H+		0.06	0.30	0.02	0.02	0.06	-	0.00	0.01	0.06	0.51	4.17	22.49
123.045		<unknown0099>		0.03	LOD	0.01	0.02	2.63	0.00	0.01	0.02	0.09	0.30	7.97	
123.080	dimethyl phénol	(C8H10O)H+		0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.07	8.65	
123.112		<unknown0007>		0.02	LOD	0.00	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.07	3.90	
125.059	méthoxyphénol, méthylbenzenediol	(C7H7O2)H+		0.02	LOD	0.00	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.04	0.17	12.66	
125.094		<unknown0095>		0.02	LOD	0.01	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.04	0.18	7.69	
127.036	hydroxymethylfuran carbaldéhyde	(C6H6O)3H+		0.02	LOD	0.01	0.01	-	0.00	0.01	0.01	0.04	0.36	5.35	
127.074		(C7H10O2)H+		0.02	LOD	0.01	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.04	0.28	8.76	
131.069		(C6H10O3)H+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.04	0.32	19.35	
133.060		(C9H8O)H+		0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.10	5.38	
133.100	Hydrocarbures aromatiques C10	(C10H12)H+		0.01	0.02	LOD	0.00	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.06	4.78
135.120	Hydrocarbures aromatiques C10	(C10H14)H+		0.02	0.08	LOD	0.01	0.02	-	0.00	0.01	0.02	0.10	0.75	10.94
137.060		(C8H8O2)H+		0.00	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	39.73	
137.130	Monoterpènes	(C10H16)H+		0.09	0.20	LOD	0.01	0.01	-	0.00	0.01	0.01	0.04	0.17	4.75
139.058		<unknown0087>		0.03	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	-	
139.109		(C8H14O)H+		0.02	LOD	0.00	0.01	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.11	4.94	

145.12 2	Ethyl hexanoate	C8H17O2+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.05	0.13	19.88
147.07 7		<unknown00 20>		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	10.13
147.11 6		<unknown00 21>		0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	4.57
149.09 6		C10H13O+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	5.48
149.13 0	Hydrocarbures aromatiques C11	<unknown01 23>	0.01	0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	4.29
151.06 1		<unknown00 24>		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	7.89
151.11 1		<unknown01 24>		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	6.30
153.07 0	Hydrocarbures	(C12H8)H+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	#DIV/0!
153.13 0		(C10H16O)H +	0.01	0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.01	0.02	0.05	3.99
155.07 1		<unknown01 29>		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.02	0.18	7.80
157.16 0		C10H21O+	0.01	0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.02	0.34	11.23
161.12 6	Hydrocarbures	(C12H16)H+		0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	#DIV/0!
163.11 6		<unknown00 26>		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12	12.91
163.16 0	Hydrocarbures	(C12H18)H+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	6.66
165.08 3		(C10H12O)2 H+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-
165.15 9		<unknown01 41>		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	3.55
167.10 0	Hydrocarbures	(C13H10)H+		0.01	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	9.75
205.20 0	Sesquiterpènes	C15H25+	0.01	0.02	LOD	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	3.50

Annexe 3. Liste des signalements pendant la campagne de mesure

<u>N°</u>	Date/heure	Situation géographique	Intensité ressentie	Caractéristique du signalement	Etat des ateliers	Commentaire	Durée des nuisances
<u>1102</u>	27/03/18 21:12	LACQ	très Forte	Odeur nauséabonde	Lavage HP D8408	N'a pas souhaité l'intervention des pompiers.	moins d'une heure
<u>1103</u>	28/03/18 22:24	LACQ	très Forte	odeur soufrée , picotement nez et bouche	lavage de capacité	N'a pas souhaité l'intervention des pompiers.	moins d'une heure
<u>1104</u>	29/03/18 10:20	LACQ	très Forte	œuf pourri , gênes respiratoires , irritation reprise des effets physiologiques depuis quelques jours et des odeurs l'empêchant de dormir la nuit du 28/03 au 29/03	lavage de capacité	N'a pas souhaité l'intervention des pompiers.	quelques heures

Annexe 4. Méthodologie d'identification et quantification des COV par PTR-ToF-MS

Un PTR-ToF-MS 8000 (Ionicon Analytik GmbH) a été utilisé pour la mesure des COV. Cet instrument permet de mesurer en continu et en temps réel la concentration d'un grand nombre de COV à l'état de traces dans l'atmosphère puisque les limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines de ppt (part par trillion). Le PTR-ToF-MS ne détectant que les COV avec une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, certains COV ne sont pas détectés, cela inclut les alcanes à moins de 8 carbones et l'éthylène principalement. Le principe repose sur l'ionisation chimique des COV par transfert de proton à partir d'ions H_3O^+ dans une chambre de réaction.

Les concentrations en COV sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$[\text{VOC H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{VOC}] kt$$

Où $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ et $[\text{VOC H}^+]$ correspondent aux intensités en coups par seconde (cps) d'ions primaire H_3O^+ et du COV protoné, corrigées de la transmission de l'analyseur en temps de vol. k est la constante de vitesse de réaction ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) entre H_3O^+ et le COV, t est le temps de réaction dans le tube de réaction ($t = 100 \mu\text{s}$).

Les COV identifiés ont été quantifiés à partir des constantes de vitesse de réaction spécifiques disponibles dans la littérature scientifique. Un mélange standard gazeux contenant 14 COV à des teneurs de 100 ± 10 ppb (TO-14A Aromatic Mix, Restek Corporation, Bellefonte, USA) a été utilisé sur le site pour déterminer la courbe de transmission de l'analyseur de temps de vol. L'erreur associée à la mesure des COV varie entre $\pm 15-30\%$ et est fortement lié à l'incertitude sur les constantes de vitesse de réaction.

L'identification des COV repose dans un premier temps sur la détermination des masses exactes fournies par la mesure du temps de vol des ions protonés. Les performances de l'analyseur en temps de vol de l'instrument, en terme de résolution ($m/\Delta m = 4000$) et de précision en masse exacte (comprise entre 1 et 20 ppm) permettent en effet d'attribuer à la majorité des ions détectés une formule brute unique. L'étude des massifs isotopiques vient dans certains cas appuyer l'identification. Idéalement, dans un second temps, une seule molécule est attribuée à chaque ion identifié. Il ne peut cependant pas être exclu dans certains cas que plusieurs molécules de même formule brute contribuent au signal d'un ion particulier. Dans cette hypothèse, la liste des candidats les plus probables est établie en étudiant les principales sources connues de COV environnant le site de mesure et en se basant sur l'étude des séries temporelles. Les corrélations entre ions sont aussi des éléments pris en compte pour valider l'identification.

Annexe 5. Caractérisation chimique de l'aérosol à partir de l'AMS

L'analyse des principales composantes chimiques de l'aérosol a été réalisée avec un spectromètre de masse à aérosols (AMS). Les opérations de calibration nécessaires pour assurer la qualité des résultats portent essentiellement sur la détermination de l'efficacité de volatilisation des particules/ionisation des gaz formés par évaporation flash/impact électronique ainsi que sur la détermination de la granulométrie des particules analysées. Le dispositif expérimental destiné à ces calibrations est composé d'un générateur de particules, d'un asséchant, d'un neutraliseur, d'une colonne DMA et d'un compteur de particules. Il est ainsi possible d'étalonner l'AMS en taille et en masse comparant différentes quantités d'aérosols monodispersés de différentes tailles générées par le dispositif avec la taille et la quantité réellement détectée par l'AMS. Le nitrate d'ammonium est utilisé comme aérosol modèle. L'erreur associée à la mesure des composantes chimiques est de $\pm 25\%$ (Canagaratna *et al.*, Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer)

Annexe 6. Certificats de calibration

Les calibrations réalisées au cours de la campagne sur l'AMS et le PTR-ToF-MS permettent de s'assurer de la qualité des mesures réalisées. Le SMPS, l'OPC ainsi que le MAAP qui ont été déployés ont fait l'objet d'une opération de maintenance et de calibration complète en usine au cours du mois de juillet 2016.



TSI France Inc.
Hotel technologique
BP 100
Technopôle de Château-Gombert
13382 Marseille cedex 13

Page 1 of 1

SERVICE REPORT

RMA Number: 800420534

Date Completed: 07 Jun 2016

Customer: 514833

Shipping Address: 514833

Aix Marseille Université
3 Place Victor Hugo
13331 Marseille cedex 3
France

Aix Marseille Université
3 Place Victor Hugo
13331 Marseille cedex 3
France

Customer PO: 4500271378

Description: Vérification et étalonnage 3775 CPC

Model: 377500

Serial Number: 71021227

Return Reason:
SERVICE&CALIBRATE

Technician:
Shabir Hussain

Technician's Findings:
Unit sent in for clean and calibration, unit passed as found checks no technical trouble found.

Technician's Actions:
Carried out service and calibration replaced all the tubing, filters, saturator wick, orifice and also cleaned pump, inlet assembly, nozzle, optics block and realigned laser, carried out firmware upgrade and 12 hour Zero check. The instrument has been cleaned and the calibration tests were successful and found to be inside instrument specifications.
Functional check carried out before shipment.

Thank you for the opportunity to service your instrument.



Constat de vérification

MAAP 5012

Appartenant à : Aix – Marseille université
Numéro de série : 149

Vérifications :

Mise en test et comparaison avec notre appareil de reference conforme.

Étalonnages :

Température sonde : Etalonnée
Temperature systeme : Etalonnée
Température ambiante : Etalonnée
Pression ambiante : Etalonnée
Débit : Etalonné

Test fonctions :

Les principales fonctions de programmation ont été testées et répondent normalement, conformément aux spécifications du constructeur.

Le test de fuite est conforme.

Conclusion

L'appareil a été déclaré conforme aux spécifications initiales.

Référence dossier : 5254/16

Date : 13/11/2016

Opérateur : Serge Commegrain

Signature :

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. Commegrain', is written over the signature line.

GRIMM Aerosol Technik				Spectrometer Department	
Dorfstraße 9D-83404 Ainring D-83404 Ainring 08654/578-0 info@grimm-aerosol.com				Mühlbecker Weg 18 06774 Pouch 03493/51090-76 service@grimm-aerosol.com	
Calibration Certificate					
Model	1.109	Serial Number	9G130042	Firmware Version	12.30
				Revision	J
Channels	31 Size Channels				

Calibration Method:

The reference unit is calibrated with NIST certified PSL particles and the calibration is verified every year. This is a worldwide accepted standard method referring to PTB Braunschweig and we therefore guarantee the traceability of our calibration. The absolute size calibration of the reference unit is transferred to the candidate unit with a calibration procedure using polydisperse dolomite particles.

Instruments used for Calibration:

- Reference instrument model 1.109
- Oscilloscope Hameg HM507; Serial Number 60210471
- DryCal DC-Lite Model DCL-MH; Serial Number 109903
- Calibration tower model 7851

Calibration Material:

- Reference unit: NIST certified monodisperse PSL particles with different diameters
- Candidate unit: Micro Dolomit DR90 polydisperse powder (0,10µm - 180µm)

Tolerance Ranges:

- Sample Flow Rate: 1,2 l/min ± 5%
- Count Correlation: ± 3% at 1µm
- Count Calibration: ± 3% ≥ 500P/l
- Relative Mass Deviation: ± 3% or ± 2 µg/m³

Mass values of spectrometers at calibration tower:

Mean Value	Reference 9G090016	Test Unit	Deviation
Total Mass	586,7 µg/m ³	587,4 µg/m ³	0,7 µg/m ³ = 0,1%
Sample Volume: 0,0180 m ³ / Sample Time: 15 min.			

Mass values of spectrometers at ambient air:

Mean Value	Reference 9G090016	Test Unit	Deviation
Total Mass	14,4 µg/m ³	14,0 µg/m ³	-0,4 µg/m ³ = -2,8%
Sample Volume: 0,0720 m ³ / Sample Time: 60 min.			

We hereby confirm that this instrument has been successfully calibrated and passed the mass test. All work has been done by qualified and trained staff of GRIMM Aerosol Technik.

This calibration is valid until 31 August 2017

Date: 10.08.2016

Signature:  **G. Messinstrumente GmbH**

OT Pouch
Mühlbecker Weg 18
D - 06774 Muldestausee
Tel.: 03493 57367 Fax: 03493 55314
Page 1 of 2

GRIMM Aerosol Technik

Dorfstraße 9D-83404 Ainring
 D-83404 Ainring
 08654/578-0
 info@grimm-aerosol.com



Spectrometer Department

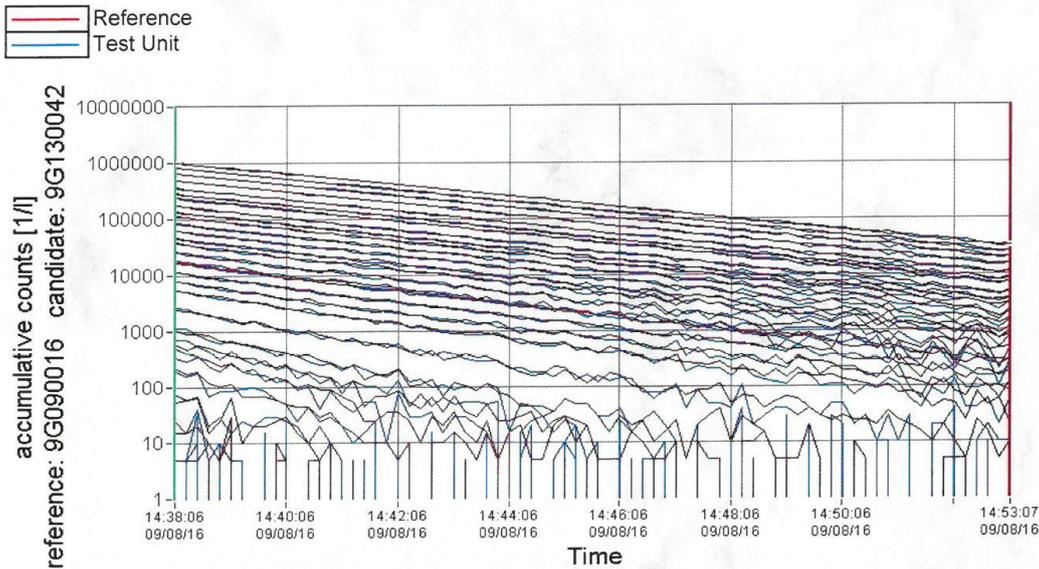
Mühlbecker Weg 18
 06774 Pouch
 03493/51090-76
 service@grimm-aerosol.com

Calibration Certificate

Count values of spectrometers at calibration tower:

Channels		0	1	2	3	4	5	6	7
Diameter [µm]		> 0,25	> 0,28	> 0,30	> 0,35	> 0,40	> 0,45	> 0,50	> 0,58
Concentration [p/l]	Reference	288086	233742	183943	136720	99282	77386	64995	45941
	Test unit	288395	232663	183457	136512	99429	77522	65538	45939
Deviation [%]		0,1	-0,5	-0,3	-0,2	0,1	0,2	0,8	0,0
Channels		8	9	A	B	C	D	E	F
Diameter [µm]		> 0,65	> 0,70	> 0,80	> 1,00	> 1,30	> 1,60	> 2,00	> 2,50
Concentration [p/l]	Reference	35407	29238	21670	15856	11356	9041	6152	4213
	Test unit	35245	29336	21908	16020	11396	9111	6204	4218
Deviation [%]		-0,5	0,3	1,1	1,0	0,4	0,8	0,8	0,1
Channels		G	H	I	J	K	L	M	N
Diameter [µm]		> 2,50	> 3,00	> 3,50	> 4,00	> 5,00	> 6,50	> 7,50	> 8,50
Concentration [p/l]	Reference	3890	2527	1636	1082	434	156	83	48
	Test unit	3896	2523	1634	1074	435	155	87	49
Deviation [%]		0,2	-0,2	-0,1	-0,7	0,2	-0,6	4,8	2,1
Channels		O	P	Q	R	S	T	U	V
Diameter [µm]		> 10,00	> 12,50	> 15,00	> 17,50	> 20,00	> 25,00	> 30,00	> 32,00
Concentration [p/l]	Reference	20	6	2	1	0	0	0	0
	Test unit	20	6	2	1	0	0	0	0
Deviation [%]		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sample Volume: 0,0180 m³		Sample Time: 15 min.							

Count validation graph of spectrometers at calibration tower:



Date: 10.08.2016

Signature: *C. Müller*
 GIP Messinstrumente GmbH
 OT Pouch
 Mühlbecker Weg 18
 D - 06774 Muldestausee
 tel.: 03493 57367 Fax: 03493 55314