



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# **Caractérisation des émissions de COV et de HAP par des résidus pétroliers prélevés sur la zone de dépollution**

Dossier ERIKA

Rapport 4

Ministère de l'Aménagement du Territoire  
et de l'Environnement

*Norbert GONZALEZ-FLESCA – Eva LEOZ-GARZIANDIA*

*Unités d'Evaluation des Risques Sanitaire et de la Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques*

Mars 2000

## TABLE DES MATIERES

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>2. ECHANTILLONS</b>	<b>3</b>
<b>3. ESSAI STATIQUE</b>	<b>4</b>
3.1 Mise en œuvre des essais	4
3.2 Prélèvement et analyse	5
3.2.1 Prélèvement	5
3.2.2 Analyse	5
<b>4. ESSAI DYNAMIQUE</b>	<b>6</b>
4.1 Mise en œuvre des essais	6
4.2 Prélèvement et analyse	8
4.2.1 Prélèvement	8
4.2.2 Analyse	9
<b>5. RESULTATS</b>	<b>9</b>
5.1 Composés Organiques Volatils (COV)	9
5.1.1 Calcul des émissions (E)	10
5.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	11
5.2.1 Calcul des facteurs d'émission surfacique (ER) et massique	11
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>13</b>

## 1. INTRODUCTION

---

L'objectif de cette étude consistait à mettre en œuvre des essais préliminaires pour la caractérisation des émissions de Composés Organiques Volatils (COV) et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) par des résidus pétroliers prélevés sur des plages suite au naufrage du pétrolier Erika.

Cette étude a été menée en collaboration avec le laboratoire POLLEM du Centre Scientifique et Technique de Bâtiment (CSTB) avec M. Maupetit et M. Ramalho.

Un protocole très simple a été proposé par le CSTB afin de permettre la mise en œuvre de ces essais dans les délais impartis, tout en évitant une pollution résiduelle des installations et du matériel du laboratoire.

Ainsi, deux types d'essais ont été proposés :

- **Essai statique** : Conditionnement des échantillons dans des sacs en Tedlar (sans renouvellement d'air),
- **Essai dynamique** : Conditionnement des échantillons dans une cellule d'essais de type FLEC (avec renouvellement d'air).

## 2. ECHANTILLONS

---

Tous les échantillons ont été prélevés par l'INERIS sur des plages de la région de La Baule dans la commune du Pouliguen (Loire-Atlantique), le mardi 15 février 2000.

Ces échantillons étaient conditionnés dans des bocaux de verre d'un litre.

Ils ont été apportés par l'INERIS au CSTB pour mise en œuvre des essais le mercredi 16 février 2000.

Les essais ont été réalisés sur 3 échantillons :

- **Echantillon n° 1** : prélevé sur la plage par les pompiers, arrivé sur la plage le 15/02/2000
- **Echantillon n° 2** : prélevé sur les rochers de la plage, date d'arrivée inconnue
- **Echantillon n° 3** : prélevé sur la falaise et identifié par les pompiers travaillant sur place comme du pétrole arrivé le 25/12/99. Echantillon le plus ancien

Les échantillons bruts 2 et 3 ont été analysés parallèlement par CG-SM et CG-FID (voir rapport Erika partie 1).

## 1. INTRODUCTION

---

L'objectif de cette étude consistait à mettre en œuvre des essais préliminaires pour la caractérisation des émissions de Composés Organiques Volatils (COV) et d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) par des résidus pétroliers prélevés sur des plages suite au naufrage du pétrolier Erika.

Cette étude a été menée en collaboration avec le laboratoire POLLEM du Centre Scientifique et Technique de Bâtiment (CSTB) avec M. Maupetit et M. Ramalho.

Un protocole très simple a été proposé par le CSTB afin de permettre la mise en œuvre de ces essais dans les délais impartis, tout en évitant une pollution résiduelle des installations et du matériel du laboratoire.

Ainsi, deux types d'essais ont été proposés :

- **Essai statique** : Conditionnement des échantillons dans des sacs en Tedlar (sans renouvellement d'air),
- **Essai dynamique** : Conditionnement des échantillons dans une cellule d'essais de type FLEC (avec renouvellement d'air).

## 2. ECHANTILLONS

---

Tous les échantillons ont été prélevés par l'INERIS sur des plages de la région de La Baule dans la commune du Pouliguen (Loire-Atlantique), le mardi 15 février 2000.

Ces échantillons étaient conditionnés dans des bocaux de verre d'un litre.

Ils ont été apportés par l'INERIS au CSTB pour mise en œuvre des essais le mercredi 16 février 2000.

Les essais ont été réalisés sur 3 échantillons :

- **Echantillon n° 1** référencé ERSA 00CV01, prélevé sur la plage par les pompiers, arrivé sur la plage le 15/02/2000
- **Echantillon n° 2** référencé CHEN 00CS17, prélevé sur la plage, arrivé sur la plage le 15/02/2000
- **Echantillon n° 3** référencé CHEN 00CS18, prélevé sur les rochers et identifié par les pompiers travaillant sur place comme du pétrole arrivé le 25/12/99.

Les échantillons bruts 2 et 3 ont été analysés parallèlement par CG-SM et CG-FID (voir rapport Erika partie 1).

### 3. ESSAI STATIQUE

---

#### 3.1 MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS

Les échantillons ERSA 00CV01 et CHEN 00CS17 ont été introduits dans des sacs 1 et 2 de Tedlar de 10 litres Supelco (Figure 1). Ces sacs ont ensuite été gonflés à 23°C avec 7 litres d'air comprimé (air propre obtenu par passage dans une chaîne de filtration) (Figure 2) puis laissés pour conditionnement à température ambiante dans le laboratoire (température comprise entre 12 °C et 17 °C).



Figure 1 : *Introduction de l'échantillon de pétrole dans un sac Tedlar (photo CSTB)*



Figure 2 : Gonflage d'un sac Tedlar à l'air comprimé (photo CSTB)

Deux échantillons ont ainsi été préparés selon cette méthode :

- **Sac n° 1** : Echantillon ERSA 00CV01 (masse introduite = 133 g)
- **Sac n° 2** : Echantillon CHEN 00CS17 (masse introduite = 133 g)

De plus, un sac “ référence ” a été préparé (aucun échantillon introduit + gonflage à l'air comprimé).

La préparation des 3 sacs a été achevée à 11 h 30 le 16/02/2000.

## 3.2 PRELEVEMENT ET ANALYSE

### 3.2.1 Prélèvement

Les 3 sacs ont été emportés par l'INERIS pour la réalisation des analyses de COV, le jeudi 17 février 2000, afin de respecter un temps de conditionnement suffisamment long dans les sacs et permettre ainsi un prélèvement plus aisé de ces composés.

Un échantillon de 25 ml d'air a été prélevé avec une seringue à gaz directement dans les sacs, puis injecté à travers un tube Perkin Elmer rempli de Carbotrap B, où les polluants contenus sont adsorbés.

### 3.2.2 Analyse

L'analyse a été réalisée par thermodesorption (ATD-400) puis par chromatographie en phase gazeuse avec détection par Ionisation de Flamme (CG-FID).

La colonne utilisée était une CP sil 5 –CB de 50 mètres.

## 4. ESSAI DYNAMIQUE

---

### 4.1 MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS

Le second type d'essai qui a été mis en œuvre est un essai de type dynamique, c'est-à-dire avec un taux de renouvellement d'air contrôlé dans une cellule d'essai.

Le matériel utilisé est une cellule d'essais de type FLEC, mise au point pour la mesure des COV émis par les matériaux de construction<sup>1</sup>.

Le système est composé de la cellule elle-même qui vient se positionner sur un support en acier inoxydable à l'intérieur duquel est introduit l'échantillon (Figure 3 ).

Les dimensions du support d'échantillons sont :

- Diamètre intérieur = 180 mm
- Profondeur = 10 mm

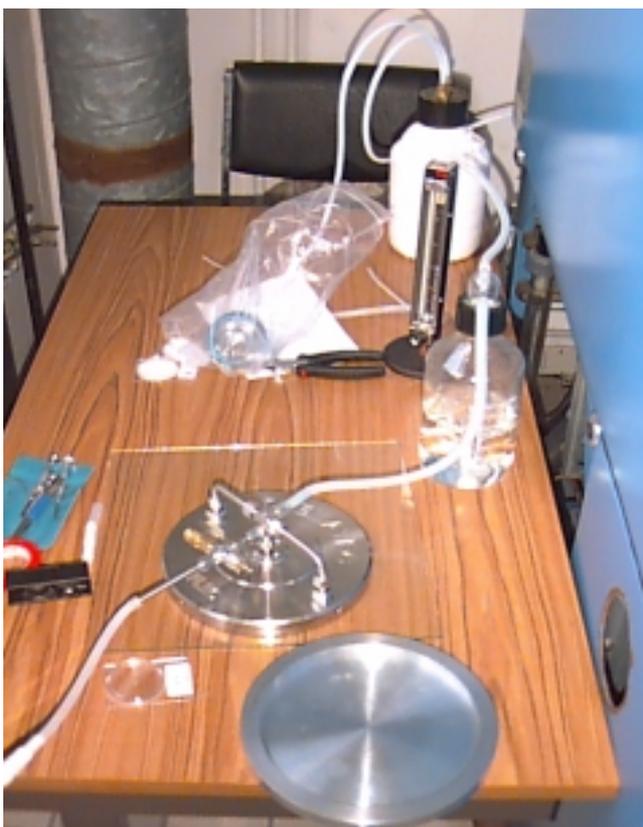


Figure 3 : La cellule FLEC et le support d'échantillon (au premier plan)(photo CSTB)

---

<sup>1</sup> P. Wolkoff, An emission cell for measurement of volatile organic compounds emitted from building materials for indoor use – the field and laboratory emission cell FLEC, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 56 (1996) 151-157.



Figure 4 : *Echantillon n° 3 réf. CHEN 00CS18 dans le support d'échantillon et la cellule FLEC (photo CSTB)*

L'échantillon n° 3 réf. CHEN 00CS18 a fait l'objet de cet essai dynamique (Figure 4). S'agissant de l'échantillon le plus ancien nous avons voulu avoir une idée de son évolution (vieillesse).

La masse d'échantillon introduite dans la cellule est de 90 g.

L'échantillon a été installé dans la cellule à 11 h 15. Le débit d'air à l'intérieur de la cellule était de  $2,8 \text{ l.mn}^{-1}$ .

Le produit pétrolier a été étalé dans le support de la cellule à l'aide d'une spatule. Cependant, du fait de ses propriétés (viscosité, hétérogénéité, " granulométrie ", etc.), il n'a pas été possible de préparer une surface d'échantillon parfaitement lisse sur laquelle poser la cellule.

Le taux de renouvellement d'air ( $N$  en  $\text{h}^{-1}$ ) dans la cellule est calculé de la façon suivante :

$$N = Q_{\text{air}} / V_{\text{cel}}$$

Avec :

$Q_{\text{air}}$  : Débit d'air dans la cellule d'essai ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ),

$V_{\text{cel}}$  : Volume total de la cellule d'essai ( $\text{m}^3$ ).

Dans le cadre de l'essai mis en œuvre, la cellule d'essai était composée du support échantillon et de la cellule FLEC elle-même.

- *Support échantillon* :

$$D_{\text{sup}} = 0.18 \text{ m}$$

$$H_{\text{sup}} = 0.01 \text{ m}$$

$$S_{\text{sup}} = 0.02545 \text{ m}^2$$

$$V_{\text{sup}} = 0.000254 \text{ m}^3$$

- *Cellule FLEC* :

$$V_{\text{flec}} = 0.000035 \text{ m}^3$$

*Cellule d'essai (support échantillon + FLEC)* :

$$Q_{\text{air}} = 2.8 \text{ l} \cdot \text{mn}^{-1} = 0.168 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Si on considère que l'échantillon occupait 50 % du volume :

$$\text{Volume libre dans le support} = V_{\text{lib}} = 0,5 \times V_{\text{sup}} = 0.0001272 \text{ m}^3$$

$$\text{Volume total de la cellule d'émission} = V_{\text{cel}} = V_{\text{lib}} + V_{\text{flec}} = 0.0001622 \text{ m}^3$$

D'où :

$$N = 1035 \text{ h}^{-1}$$

## 4.2 PRELEVEMENT ET ANALYSE

### 4.2.1 Prélèvement

Nous avons réalisé des prélèvements sur filtre en sortie de la chambre d'essai entre 11 h 15 et 16 h 45 (330 minutes), à l'aide d'une pompe d'un débit de  $2 \text{ l} \cdot \text{mn}^{-1}$ , pour analyse des HAP (Figure 5).  $0.671 \text{ m}^3$  d'air ont ainsi été prélevés.



Figure 5 : Ligne de prélèvements pour HAP en sortie de la cellule FLEC (photo CSTB)

Le système de prélèvement comporte un filtre en fibre de quartz de 47 mm et deux tubes de résine XAD-2 placés en série en aval du filtre.

Un blanc “ site ” (pièce dans laquelle les essais ont été réalisés) a aussi été réalisé avec un système de prélèvement identique. Après prélèvement, l'échantillon et le blanc ont été enveloppés de papier aluminium et conservés au réfrigérateur.

#### 4.2.2 Analyse

Le filtre et la résine XAD-2 ont été extraits conjointement par extraction accélérée (ASE) à haute pression (140 bar) et haute température (120 °C) avec du dichlorométhane pendant une heure environ.

Après concentration sous flux d'azote, l'échantillon est analysé par HPLC en phase inverse avec détection par fluorimétrie et par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (CG-SM).

## 5. RESULTATS

---

### 5.1 COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)

A l'aide de la technique décrite, les COV de la phase gazeuse ont été analysés entre C<sub>4</sub> et C<sub>12</sub>. Le dosage de certains de ces produits se trouve sur le tableau 1.

Composés	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	Blanc	Sac 1 Echantillon n° 1 Réf. ERSA 00CV01	Sac 2 Echantillon n° 2 Ref. CHEN 00CS17
Benzène	65	189	161
Toluène	29	518	605
Ethylbenzène	14	948	992
m,p-xylène	104	1249	1312
Styrène	29	327	333
o-xylène	46	588	833
1,3,5 TMB *	24	814	989
1,2,4 TMB	58	1852	2222
1,2,3 TMB	58	1045	1349
Méthyl naphthalène	-	683	871

\* Triméthylbenzène

Tableau 1. Concentration des COV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dans les échantillons 1 et 2.

De nombreux produits de faible poids moléculaire, comme le 1,3 butadiène, ont été détectés mais n'ont pas été dosés (voir chromatogramme en annexe A), en effet, la méthode analytique utilisée n'est pas tout à fait appropriée pour le dosage de produits légers.

### 5.1.1 Calcul des émissions (E)

On peut calculer l'émission des COV totaux ( $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ ) (émission massique exprimée en carbone organique).

$$E = m_0/M$$

Où :

$m_0$  = masse de carbone organique dans la phase gaz

M = masse de produit pétrolier dans le sac

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

E (mg/Kg)	Sac 1 Echantillon n° 1 Réf. ERSA 00CV01	Sac 2 Echantillon n° 2 Ref. CHEN 00CS17
		5.2

Tableau 2. Emission massique (E) des COV totaux (mg/Kg) dans les échantillons 1 et 2

Les résultats par produit sont présentés dans le tableau 3.

	Emission massique ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )	
	Sac 1 Echantillon n° 1 Réf. ERSa 00CV01	Sac 2 Echantillon n° 2 Ref. CHEN 00CS17
Benzène	10	8.5
Styrène	17	17.5
1,2,4 TMB	97	117
Méthyl naphthalène	36	46

Tableau 3. Emission massique (E) de quelques COV ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) dans les échantillons 1 et 2

## 5.2 HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

### 5.2.1 Calcul des facteurs d'émission surfacique (ER) et massique

L'essai réalisé en cellule permet de calculer les facteurs d'émission surfacique (ER) des HAP analysés, selon la formule :

$$ER_{\text{HAP}} = C_{\text{HAP}} \cdot N / L$$

Avec :

$ER_{\text{HAP}}$  : Facteur d'émission en HAP ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$C_{\text{HAP}}$  : Concentration mesurée en HAP ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

N : Taux de renouvellement d'air dans la cellule d'essai ( $\text{h}^{-1}$ )

L : Taux de charge de l'échantillon ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )

Le taux de charge de l'échantillon (L en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) est calculé de la façon suivante :

$$L = S_{\text{ech}} / V_{\text{cel}}$$

Avec :

$S_{\text{ech}}$  : Surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ),

$V_{\text{cel}}$  : Volume total de la cellule d'essai ( $\text{m}^3$ ).

En supposant que l'échantillon occupait 80 % de la surface :

$$S_{\text{ech}} = 0.8 \cdot S_{\text{sup}} = 0.0203 \text{ m}^2$$

D'où :

$$L = 125 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$$

Le facteur d'émission massique ( $\mu\text{g}/\text{Kg} \cdot \text{h}$ ) est calculé par rapport à la masse totale de l'échantillon (90 g).

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

		Composés dans l'échantillon (ng)	ER Facteur d'émission ( $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$ )	Emission massique ( $\mu\text{g}/\text{Kg}.\text{h}$ )
<b>Naphthalène</b>	<b>NAP</b>	2795	34.57	5.6
Méthyl naphthalène	Me-NAP	1548	19.15	3.1
Di méthyl naphthalène	Dime-NAP	1977	24.45	4.0
Tri méthyl naphthalène	Trime-NAP	899	11.12	1.8
<b>Acénaphthène</b>	<b>AC</b>	231	2.86	0.5
<b>Fluorène</b>	<b>FLN</b>	205	2.54	0.4
Méthyl fluorène	Me-FLN	290	3.59	0.6
Diméthyl fluorène	Dime-FLN	100	1.24	0.2
<b>Phénanthrène</b>	<b>PHE</b>	339	4.19	0.7
Méthyl phénanthrène	Me-PHE	210	2.60	0.4
Diméthyl phénanthrène	Dime-PHE	90	1.11	0.2
<b>Anthracène</b>	<b>ANT</b>	18	0.22	0.0
Diméthyl indane		5500	68.03	11.1
Biphényle		130	1.61	0.3
Méthyl biphényle		214	2.65	0.4
Diméthyl biphényle		660	8.16	1.3
Benzothiophène		390	4.82	0.8
Méthyl benzothiophène		820	10.14	1.7
Dibenzothiophène		40	0.49	0.1
Méthyl dibenzothiophène		90	1.11	0.2
Diméthyl dibenzothiophène		40	0.49	0.1

Tableau 4. Facteurs d'émission des HAP dans l'échantillon n° 3 réf. CHEN 00CS18

Seuls 5 HAP de la liste de l'EPA, en vert sur le tableau, ont été détectés (NAP, AC, FLN, PHE et ANT), il s'agit des HAP les plus volatils. Les autres HAP, du fait de leur forte masse moléculaire et de leur faible volatilité, n'ont pas été volatilisés de la surface de l'échantillon.

Un chromatogramme HPLC est fourni en annexe B, on peut observer la présence de 5 HAP quantifiés, ainsi que d'autres pics qui n'ont pas été identifiés.

Les analyses effectuées par chromatographie gazeuse couplée avec un spectrométrie de masse, montrent la présence non négligeable des HAP méthylés ainsi que de biphényles, et des thiophènes. Ces composés ont aussi été détectés dans les analyses effectuées directement sur le produit pétrolier prélevé sur la plage (voir rapport Erika partie 1).

En ce qui concerne le vieillissement du produit, aucun HAP oxygéné n'a été détecté. On peut supposer que le temps d'exposition n'a pas été suffisamment long pour donner lieu à une photodégradation ou que les conditions climatiques n'ont pas été favorables pour ce type de réaction.

## **6. CONCLUSION**

---

Les échantillons examinés en chambre (FLEC) et en sac Tedlar montrent qu'une fraction volatile se dégage spontanément à température ambiante. Cette fraction a été examinée entre C<sub>4</sub> et C<sub>16</sub>. Parmi les nombreux composants de la fraction volatile, des substances toxiques comme le 1,3 butadiène, le benzène, le styrène ou le naphthalène (méthyl naphthalène) ont été détectés à des concentrations relativement faibles (à la limite de détection pour le 1,3 butadiène).

Les taux de transfert de la phase condensée (produit pétrolier) à la phase gazeuse, varient inversement avec la masse moléculaire ou le point d'ébullition. Il est donc normal de constater dans nos essais, que les taux de volatilisation (ou facteurs d'émission) sont d'autant plus forts que les produits sont plus volatils.

Cependant dans le milieu naturel ou lors des opérations de nettoyage, des actions mécaniques et thermiques exercées sur le produit, peuvent conduire à une accélération du transfert des produits légers par évaporation.