

# Etude exploratoire sur les méthodes de mesure du 1,3-butadiène dans l'air ambiant

---

Campagnes de mesures sur les zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme

**Rapport n° 1160-008**

Diffusion : octobre 2020

---

**Atmo Normandie**

3 Place de la Pomme d'Or, 76000 ROUEN

Tél. : +33 2.35.07.94.30

Fax : +33 2.35.07.94.40

contact@atmonormandie.fr

## Avertissement

Atmo Normandie est l'association agréée de surveillance de la qualité de l'air en Normandie. Elle diffuse des informations sur les problématiques liées à la qualité de l'air dans le respect du cadre légal et réglementaire en vigueur et selon les règles suivantes :

La diffusion des informations vers le grand public est gratuite. Atmo Normandie est libre de leur diffusion selon les modalités de son choix : document papier, communiqué, résumé dans ses publications, mise en ligne sur son site internet ([www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr)), ... Les documents ne sont pas systématiquement rediffusés en cas de modification ultérieure.

Lorsque des informations sous quelque forme que ce soit (éléments rédactionnels, graphiques, cartes, illustrations, photographies...) sont susceptibles de relever du droit d'auteur elles demeurent la propriété intellectuelle exclusive de l'association. Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle de ces informations faite sans l'autorisation écrite d'Atmo Normandie est illicite et constituerait un acte de contrefaçon sanctionné par les articles L.335-2 et suivants du Code de la Propriété Intellectuelle.

Pour le cas où le présent document aurait été établi pour partie sur la base de données et d'informations fournies à Atmo Normandie par des tiers, l'utilisation de ces données et informations ne saurait valoir validation par Atmo Normandie de leur exactitude. La responsabilité d'Atmo Normandie ne pourra donc être engagée si les données et informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées, quelles qu'en soient les répercussions.

Atmo Normandie ne peut en aucune façon être tenue responsable des interprétations, travaux intellectuels et publications diverses de toutes natures, quels qu'en soient les supports, résultant directement ou indirectement de ses travaux et publications.

Les recommandations éventuellement produites par Atmo Normandie conservent en toute circonstance un caractère indicatif et non exhaustif. De ce fait, pour le cas où ces recommandations seraient utilisées pour prendre une décision, la responsabilité d'Atmo Normandie ne pourrait en aucun cas se substituer à celle du décideur.

Toute utilisation totale ou partielle de ce document, avec l'autorisation contractualisée d'Atmo Normandie, doit indiquer les références du document et l'endroit où ce document peut être consulté.

Rapport n° 1160-008

Le 13/05/2020

Le rédacteur,

Benoît Wastine

Le responsable du pôle Campagnes de mesure et  
Exploitation des données

Sébastien Le Meur

Atmo Normandie – 3, Place de la Pomme d'Or - 76000 ROUEN

Tél. : 02 35 07 94 30 - mail : [contact@atmonormandie.fr](mailto:contact@atmonormandie.fr)

[www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr)

## Résumé

Une étude comparative de différentes méthodes de mesure du 1,3-butadiène dans l'air ambiant a été effectuée entre mars et juin 2019 afin d'améliorer les connaissances sur le sujet. Cette étude exploratoire a été menée en collaboration avec les industriels émetteurs de 1,3-butadiène sur les zones du Havre et de Port-Jérôme, ainsi qu'avec le soutien méthodologique et logistique d'Atmo Grand Est, du laboratoire Tera Environnement et de l'IMT Lille Douai. Organisée en 2 campagnes de 14 jours menées successivement sur les deux zones industrielles, cette étude a permis de tester 3 méthodes 'indirectes' pour la mesure du 1,3-butadiène, à savoir les canisters, les tubes actifs pour des prélèvements intégrés sur 24 heures et les tubes passifs pour des prélèvements de 7 jours. Ces méthodes ont été comparées à la chromatographie en phase gazeuse (GC), méthode 'directe' utilisée en routine par Atmo Normandie pour la surveillance des COV sur les deux zones industrielles. Les résultats obtenus lors des deux campagnes convergent pour montrer un bon accord entre le GC, les canisters et tubes actifs prélevés sur 24 heures. A l'inverse les mesures effectuées par tubes passifs sur 7 jours sont systématiquement inférieures à celles obtenues avec les autres méthodes, confirmant ainsi les doutes sur l'utilisation du tube passif évoqués dans certaines études, notamment dans un contexte de proximité à des sources de 1,3-butadiène. Par ailleurs, l'étude a également mis en évidence pour des tubes passifs prélevés dans des mêmes conditions, des différences significatives sur les analyses de 1,3-butadiène effectuées par deux laboratoires distincts, Tera et ICSM. Les résultats fournis par Tera sont ainsi quasi systématiquement inférieurs, de l'ordre de 50% en moyenne, à ceux du laboratoire ICSM. Ces différences inter-laboratoires n'ont pas été évalué pour les tubes actifs et les canisters.

# Sommaire

<b>1. Introduction</b>	<b>6</b>
<b>2. Éléments nécessaires à la compréhension du document</b>	<b>6</b>
2.1. Contexte	6
2.2. Objectifs et approche choisie	9
2.3. Matériels et Méthodes	10
2.3.1. <i>Les méthodes de mesures</i>	10
2.3.2. <i>Organisation des campagnes</i>	11
2.3.2.1. Sur la zone industrielle de Port-Jérôme	11
2.3.2.2. Sur la zone industrielle du Havre	12
<b>3. Résultats</b>	<b>15</b>
3.1. Origine des données	15
3.2. Conditions environnementales pendant les campagnes	15
3.3. Les niveaux de 1,3-butadiène mesurés	16
3.4. Comparaison des méthodes sur 24h	17
3.5. Comparaison des méthodes sur 7 jours	18
3.6. Mesures par tubes passifs	20
3.7. Mesures par tubes actifs	21
<b>4. Discussion</b>	<b>23</b>
<b>5. Conclusion et perspectives</b>	<b>24</b>
<b>6. Bibliographie</b>	<b>26</b>



## Sigles, symboles et abréviations

- DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement
- LCSQA : Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air
- ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
- ECHA : European Chemical Agency
- OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (USA)
- COV : Composés Organiques Volatils
- GC : Gas Chromatography
- FID : Flamme Ionisation Detector

# 1. Introduction

En juin 2018, l'ANSES publiait un rapport sur les polluants « émergents » dans l'air ambiant et identifiait le 1,3-butadiène parmi une liste de 13 polluants jugés prioritaires pour une surveillance réglementaire future. Peu de temps après la publication de ce rapport, la DREAL Normandie demandait aux industriels de la région émetteurs de 1,3-butadiène de mesurer le niveau d'exposition des populations riveraines dans l'air ambiant afin de statuer sur le respect d'une valeur toxicologique de référence fixée à  $0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour une exposition de 30 ans. La DREAL indiquait aux industriels qu'ils pouvaient utiliser la méthode des tubes à diffusion passive pour effectuer la surveillance demandée et qu'ils devaient veiller à travailler dans des conditions permettant de garantir une limite de quantification inférieure ou égale à  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Sollicitée par les industriels concernés sur les zones du Havre et de Port-Jérôme, Atmo Normandie a soulevé plusieurs points de vigilance par rapport à la demande de la DREAL. Tout d'abord, concernant les tubes passifs, des études ont montré qu'ils avaient tendance à sous-estimer les niveaux de 1,3-butadiène, en particulier en situation de proximité aux sources où des fortes variations de concentrations sont parfois observées. Ensuite, pour ce qui est des limites de quantification des différentes méthodes disponibles, selon les connaissances du moment, peu d'entre elles permettaient d'atteindre les  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Dans ce contexte, Atmo Normandie a proposé aux industriels concernés d'organiser une étude comparative de différentes solutions disponibles pour la mesure 1,3-butadiène dans l'air ambiant afin d'améliorer les connaissances sur le sujet. Ces derniers ont répondu favorablement à cette initiative et ont permis l'organisation de deux campagnes de mesure, sur la zone de Port-Jérôme puis sur celle du Havre, entre mars et juin 2019. Dans le cadre de cette étude exploratoire sur la mesure du 1,3-butadiène, Atmo Normandie a pu bénéficier du soutien logistique et technique de ses homologues d'Atmo Grand-Est ainsi que du laboratoire d'analyse Tera Environnement. De nombreux échanges ont également eu lieu avec l'IMT Lille Douai qui a mené, dans le cadre de ses missions pour le LCSQA, une étude similaire à proximité de l'étang de Berre avec nos collègues d'Atmo Sud.

Le présent rapport s'adresse en premier lieu aux membres d'Atmo Normandie et en particulier aux industriels et la DREAL. Il est également téléchargeable depuis le site internet [www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr), rubrique 'Publications' pour tout public intéressé.

## 2. Éléments nécessaires à la compréhension du document

### 2.1. Contexte

Le 1,3-butadiène est un composé organique volatil très réactif dont la durée de vie dans l'atmosphère est estimée à quelques heures [1]. C'est ainsi un composé qui va être majoritairement détecté localement, à proximité des sources, avec un faible potentiel de transport sur de longues distances [2]. Le niveau de concentration typiquement rencontré dans l'air ambiant varie de  $0,1$  à  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en zone urbaine et périurbaine alors qu'il est souvent inférieur à  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en zone de fond (correspondance IMT Lille Douai, 2019). Le 1,3-butadiène est rapidement oxydé dans l'atmosphère en réagissant avec  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$  ou encore  $\text{NO}_3$  pour former

notamment des aldéhydes ou encore de l'ozone [3]. A ce titre il fait partie de la liste des 31 COV précurseurs d'ozone dont le suivi est encadré par la directive 2008/50/CE.

Le 1,3-butadiène est émis lors des processus de combustion. Le chauffage résidentiel et le trafic automobile sont ainsi des sources identifiées, tout comme la combustion des plastiques et du caoutchouc ou encore la fumée de cigarette [4]. Il faut également citer l'industrie pétrochimique qui utilise ou fabrique le 1,3-butadiène avec pour grande partie des émissions de nature fugitive. Les émissions accidentelles liées à l'industrie pétrochimiques sont par ailleurs documentées comme pouvant être à l'origine localement de pics de concentrations de l'ordre de 100 à 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [2].

### *Le 1,3-butadiène, un polluant toxique encore non réglementé en France*

Le 1,3-butadiène est un polluant atmosphérique toxique. Il est notamment classé comme agent « cancérogène avéré pour l'Homme » (catégorie 1A) et comme agent « mutagène présumé pour l'Homme » (catégorie 1B) par l'agence européenne ECHA [4]. En France, c'était en 2005 la troisième substance cancérogène de catégorie 1A la plus utilisée en France (670 kt), après le chlorure de vinyle (1 000 kt) et le benzène (700 kt) [5].

Le 1,3-butadiène a fait l'objet de nombreuses études toxicologiques et des valeurs toxicologiques de référence (VTR) ont été élaborées pour une exposition chronique par inhalation. En France, une actualisation des VTR a été validée par un groupe d'experts en mai 2019 retenant, pour une exposition chronique, la valeur de référence 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour prévenir des effets à seuil et l'excès de risque unitaire (ERU) de  $3 \cdot 10^{-5}$  pour prévenir des effets sans seuil. (Ineris, 2020).

Les concentrations de 1,3-butadiène dans l'air ambiant font l'objet d'une surveillance réglementaire dans certains pays comme le Royaume-Uni, la Nouvelle-Zélande et le Canada qui imposent des valeurs limites annuelles à ne pas dépasser : 2,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour la Nouvelle Zélande (NAAQG, 2002), 2,25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  au Royaume-Uni (AQS, 2007) et 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  au Canada (Ontario AAQC). En France, il n'existe pas de valeurs réglementaires pour le 1,3-butadiène dans l'air ambiant, mais l'ANSES l'a identifié en 2018 comme un des 13 polluants jugés prioritaires pour une éventuelle future surveillance [4].

### *Les méthodes de mesure du 1,3-butadiène*

A ce jour, il n'existe pas de méthode de mesure normalisée pour la mesure des concentrations de 1,3-butadiène dans l'air ambiant en France. De nombreuses méthodes sont néanmoins documentées, qu'elles soient directes (« on line ») ou indirectes (« off line »).

Les méthodes « directes » permettent une analyse en 'temps réel' des concentrations de 1,3-butadiène dans l'air ambiant. Schématiquement, elles reposent sur une instrumentation 'lourde' et coûteuse de type chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou spectrométrie de masse. Elles permettent, selon le modèle d'instrument, d'atteindre de faibles limites de quantification ( $< 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) avec une résolution temporelle fine, typiquement de la minute à l'heure selon le type d'appareillage. Leur coût et leur mise en œuvre opérationnelle sont néanmoins souvent un frein à leur déploiement dans le cadre de campagnes de mesure. Dans ce cas, ce sont plutôt des méthodes « indirectes » qui sont utilisées avec un prélèvement d'échantillon puis une analyse différée en laboratoire. L'échantillon peut être collecté dans un contenant de type canister, ou sur un support solide (adsorbant), avec un prélèvement généralement intégré sur un voire plusieurs jours. Pour ce qui est de l'utilisation de supports solides, il faut distinguer les prélèvements actifs des prélèvements passifs. Dans ce dernier cas, le 1,3-butadiène est 'naturellement' piégé sur l'adsorbant par diffusion moléculaire, alors que dans le 1<sup>er</sup> cas une pompe est utilisée pour balayer l'adsorbant avec un débit d'échantillonnage donné, ce qui permet de piéger plus rapidement une plus grande quantité de composé. Des adsorbants hydrophobes sous forme de

carbone graphite sont préférentiellement utilisés pour la mesure du 1,3-butadiène [6]. L'utilisation des méthodes indirectes, et en particulier des tubes passifs, est souvent privilégiée dans le cadre de campagnes de mesure du 1,3-butadiène pour leur coût modéré et leur facilité de mise œuvre. Néanmoins les limites de quantification associées peuvent être différentes (de 0,02 à 0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) d'une méthode à l'autre, et même d'un laboratoire à l'autre pour l'analyse d'un même type de support. Par ailleurs, plusieurs questions se posent quant à leurs conditions d'utilisation et aux potentiels biais qui leurs sont associés.

Concernant les tubes à diffusion passive, ils reposent sur l'utilisation d'un débit de diffusion permettant d'estimer le volume de composé prélevé pendant la période d'échantillonnage. Ce débit de diffusion est habituellement déterminé expérimentalement par le fabricant en laboratoire, mais il est connu pour être susceptible de varier en conditions 'terrain' en fonction de la durée d'exposition et des facteurs environnementaux (pression, température, humidité, molécules en présence et niveaux de concentration, vitesse du vent). Une étude menée dans la ville de Barcelone a par exemple conclu à une légère surestimation des concentrations de 1,3-butadiène mesurées par tubes passifs Radiello® en mettant en cause la valeur du débit de diffusion proposée par le fabricant [7]. A l'inverse, il a également été montré que les tubes passifs avaient tendance à sous-estimer les niveaux de 1,3-butadiène quand il y avait des pics de concentration dans l'air ambiant, notamment en début de période de prélèvement [2,7]. Ce biais est attribué au phénomène de rétro-diffusion qui se traduit par une perte de composé de l'adsorbant vers le milieu extérieur quand il y a schématiquement 'plus de composé piégé sur l'adsorbant que dans l'air ambiant'. Si ce phénomène existe aussi avec les tubes actifs, il est cependant atténué par le fait que les durées de prélèvement sont plus courtes (typiquement inférieures à 24 heures). Ainsi, des études recommandent l'utilisation des tubes actifs dans le cadre particulier de campagnes de mesure à proximité de sources de 1,3-butadiène avec potentiellement l'occurrence de pics de concentration [2,7].

Les tubes actifs nécessitent une bonne maîtrise des conditions expérimentales (débit et durée de prélèvement) afin de pouvoir remonter précisément au volume prélevé, mais surtout afin d'éviter la saturation de l'adsorbant. En effet, au-delà d'un certain volume prélevé ('volume de perçage'), l'adsorbant n'est plus en capacité de piéger le composé d'intérêt, d'où le risque de surestimer le volume réellement piégé et donc de sous-estimer la concentration de l'espèce mesurée. Parmi les paramètres documentés comme pouvant interférer sur la mesure du 1,3-butadiène par tube actif, il faut citer l'humidité. Dans une étude menée sur un adsorbant multi-couches à base de carbone graphite et de tamis moléculaire [8], il a ainsi été montré que des conditions d'humidité supérieures à 40% aboutissaient à une sous-estimation des concentrations de 1,3-butadiène avec également une diminution du volume de perçage. Le volume de perçage peut également être atténué avec la présence d'hydrocarbures de la coupe C4 [9]. Enfin, l'ozone, puissant oxydant du 1,3-butadiène, est un autre interférent potentiel documenté dans le cadre des tubes actifs. Des études menées sur différents adsorbants, avec ou sans piégeage préalable de l'ozone durant le prélèvement, aboutissent toutefois à des résultats contrastés, avec soit la mise en évidence d'une dégradation du 1,3-butadiène en présence d'ozone [10], soit la mise en évidence d'absence d'effets [7].

Qu'il s'agisse des tubes passifs ou des tubes actifs, la conservation de l'échantillon une fois prélevé est une problématique qui nécessite de prendre certaines précautions. Ainsi, le fabricant des tubes passifs Radiello® recommande une conservation au froid des tubes prélevés afin d'éviter toute perte de 1,3-butadiène. Une étude menée sur des tubes actifs multi-couches conservés pendant un mois après prélèvement à température ambiante conclut quant à elle à l'absence d'effet des conditions de stockage sur les résultats d'analyse [8]. L'INRS rapporte également des taux de récupération supérieurs à 90% pour des tubes actifs remplis de Carbopack X conservés 7 jours à 20°C, ou conservés 7 jours à 20°C puis 21 jours à 4°C [9].

Les problématiques d'humidité, d'ozone ou de conditions de stockage pourraient également se poser dans le cadre de l'utilisation des canisters pour la mesure du 1,3-butadiène, mais nous n'avons pas trouvé d'études traitant spécifiquement de ce sujet. Il faut savoir néanmoins que l'utilisation de canisters est aujourd'hui la méthode préconisée pour la mesure du 1,3-butadiène dans le cadre du programme européen EMEP pour la surveillance de la pollution transfrontalière. Le 1,3-butadiène est également mentionné dans la procédure TO-15 de l'US EPA pour la mesure des composés organiques volatils prélevés par canister.

## 2.2. Objectifs et approche choisie

Afin d'améliorer les connaissances sur la mesure du 1,3-butadiène dans le contexte particulier d'une surveillance à proximité de sources industrielles, il a été décidé d'organiser une étude comparative avec 4 méthodes de mesure : les canisters, les tubes passifs, les tubes actifs et la chromatographie en phase gazeuse, méthode de mesure directe par ailleurs déjà utilisée par Atmo Normandie pour la surveillance du 1,3-butadiène. Organisée en deux campagnes de mesure de 14 jours menées sur les zones industrielles de Port-Jérôme et du Havre entre mars et juin 2019, l'étude devait permettre d'aboutir à des recommandations sur le choix de la méthode la plus appropriée en vue d'une surveillance opérationnelle du 1,3-butadiène.

Dans le détail, les retours d'expérience attendus concernaient les points suivants :

- Intercomparaison des méthodes sur différents pas de temps, de 24 heures à 7 jours.
- Influence des niveaux de 1,3-butadiène dans l'air ambiant sur la comparaison des méthodes. A chaque fois, les expériences ont été menées sur deux sites, un site à proximité immédiate d'une source industrielle et un site plus éloigné, moins exposé aux sources.
- Pour les tubes passifs :
  - Reproductibilité de la méthode avec des prélèvements répliqués
  - Différences inter-laboratoires avec des analyses confiées à deux laboratoires différents.
- Pour les tubes actifs :
  - Faisabilité opérationnelle du déploiement des tubes actifs pour la mesure du 1,3-butadiène, par ailleurs jamais testée jusque là par Atmo Normandie.
  - Validation des conditions de débit et de durée de prélèvement.
  - Reproductibilité de la méthode avec des prélèvements répliqués
- Pour l'ensemble des méthodes indirectes, influence des conditions environnementales (température, humidité, ensoleillement) sur la stabilité du 1,3-butadiène dans le support de prélèvement à travers la comparaison des résultats obtenus en conditions hivernales et estivales

Cette étude a été menée en étroite collaboration avec les industriels émetteurs de 1,3-butadiène sur les zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme, à savoir ExxonMobil Chemical France et Arlanxeo Elastomères France SAS à Port-Jérôme, et pour le Havre, Total Plateforme Normandie et Omnova. Atmo Normandie a également pu bénéficier du soutien méthodologique et logistique du laboratoire Tera, de nos collègues d'Atmo Grand-Est et de l'IMT Lille Douai.



## 2.3. Matériels et Méthodes

### 2.3.1. Les méthodes de mesures

Quatre méthodes de mesure du 1,3-butadiène ont été utilisées dans le cadre de l'étude parmi lesquelles les tubes passifs, les tubes actifs, les canisters pour les méthodes 'indirectes' et la chromatographie en phase gazeuse pour la méthode 'directe'.



Figure 1 : matériel de prélèvement utilisé pour la mesure du 1,3-butadiène avec de gauche à droite, le tube passif, le tube actif et sa pompe et enfin le canister



Figure 2 : chromatographe à phase gazeuse 'AirmoVOC' utilisé dans la cadre de l'étude

Les tubes à diffusion passive Radiello® utilisés dans le cadre de cette étude sont commercialisés par l'Istituto Clinico Scientifico Maugeri (ICSM, Padoue – Italie) sous l'appellation 'code 141' pour la mesure du 1,3-butadiène spécifiquement. Ils sont constitués d'un adsorbant en Carboxen 1000 et ont été exposés sur des périodes de 7 jours suivant les recommandations du fabricant. Une fois prélevés, les tubes passifs ont été conservés au congélateur avant d'être expédiés en 'express' dans des emballages isothermes aux laboratoires Tera (Crolles, 38) et ICSM (Italie).

Comme les tubes à diffusion passive, les tubes actifs, fournis par Atmo Grand-Est, ont été remplis de Carboxen 1000 (450 mg/tube). Ils ont été prélevés avec un débit de 10 ml/min à l'aide de pompes GilAir Plus commercialisées par Gilian sur des pas de temps de 1, 3 et 7 jours, avec une vérification du débit avant et après chaque période de prélèvement. Les pompes ont fonctionné sur secteur. Comme les tubes passifs, les tubes actifs ont été conservés au congélateur après prélèvement et expédiés dans des emballages isothermes pour analyse. C'est le laboratoire Tera qui a effectué les analyses du 1,3-butadiène sur les tubes actifs.

Les canisters, d'un volume de 6L, ont été fournis par le laboratoire Tera. Ils ont été équipés d'un régulateur de débit 'Veriflow' (buse sonique) permettant d'effectuer des prélèvements intégrés sur 24 heures. Les analyses ont été effectuées par Tera.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse 'directe' utilisée en routine par Atmo Normandie dans le cadre de son programme de surveillance des COV sur les zones industrielles du Havre et de Port-Jérôme. Le 1,3-butadiène est mesuré avec 15 autres COV dits 'légers' (C2-C6) à l'aide d'un chromatographe 'AirmoVOC' commercialisé par la société Chromatotec. Schématiquement, l'air prélevé par l'instrument est d'abord séché puis pré-concentré sur un piège (adsorbant) avant d'être envoyé après désorption thermique dans une colonne de séparation, puis vers un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'instrument fonctionne sur une séquence de 30 minutes avec 10 minutes de prélèvement (débit=10 ml/min) puis 20 minutes d'analyse.

## 2.3.2. Organisation des campagnes

### 2.3.2.1. Sur la zone industrielle de Port-Jérôme

La 1<sup>ère</sup> campagne a été menée sur la zone industrielle de Port-Jérôme, en collaboration avec ExxonMobil Chemical France (EMCF) et Arlanxco Elastomères France SAS qui sont les deux émetteurs de 1,3-butadiène présents sur ce secteur. La campagne s'est déroulée sur deux périodes de 7 jours, entre le 25 mars et le 08 avril 2019. Les expérimentations ont été effectuées en parallèle sur deux sites de mesures avec notamment l'installation du camion laboratoire d'Atmo Normandie (noté CAM sur la figure 3) sur un parking d'EMCF, à environ 400 m au Nord-Est d'une zone de stockage de 1,3-butadiène. L'autre site utilisé fut la station de surveillance de la qualité de l'air d'Atmo Normandie localisée à Port-Jérôme sur Seine (notée ND2 sur la figure 3), à environ 1km du camion laboratoire. Le choix des sites a été fait avec l'objectif de comparer les méthodes de mesure dans différentes conditions environnementales, en supposant que les niveaux de 1,3-butadiène seraient plus élevés au niveau du camion laboratoire, à proximité de la source industrielle. L'analyse des régimes de vent mesurés sur la zone a également été prise en compte dans le choix des sites de mesure, en considérant des vents majoritairement de secteur Sud-Ouest. Le camion laboratoire a été équipé d'un GC semblable à celui qui est déployé depuis plusieurs années sur le site de ND2. Il a également été équipé d'un mât météorologique afin de disposer de mesures de vent locales pour une meilleure interprétation des résultats.

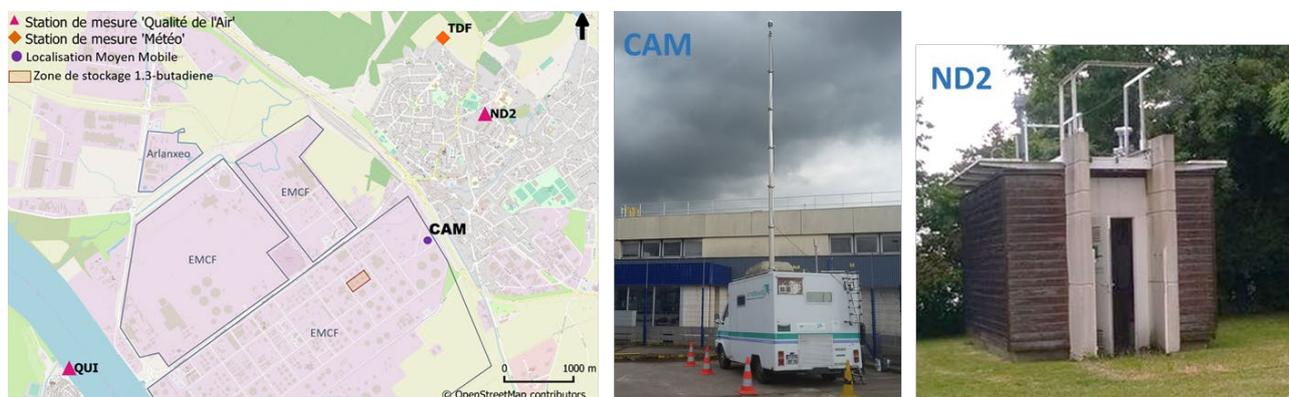


Figure 3 : localisation et présentation des sites de mesure lors de la campagne 'Port-Jérôme'

Le plan d'expérimentation est détaillé dans le tableau 1. La 1<sup>ère</sup> semaine, les 4 méthodes de mesure ont été testées simultanément avec des prélèvements 24h sur canisters et sur tubes actifs, nécessitant d'intervenir

quotidiennement sur les deux sites. La 2<sup>nd</sup>e semaine, seuls les tubes passifs ont été utilisés en parallèle des mesures GC sur les deux sites. Au total durant cette 1<sup>ère</sup> campagne, il y aura eu 14 canisters et 21 tubes actifs prélevés sur 24 heures pendant 7 jours, ainsi que 12 tubes passifs prélevés sur deux périodes de 7 jours. Une fois prélevés, les tubes passifs et les tubes actifs ont été stockés au congélateur avant leur transport dans des sacs isothermes. Les tubes actifs et les canisters ont expédiés le 04 avril vers le laboratoire Tera. Les tubes passifs ont eux été envoyés le 09 avril, une partie chez Tera et l'autre en Italie chez ICSM. Les analyses de 1,3-butadiène sur tubes actifs, canisters et tubes passifs ont été effectuées entre le 09 et le 12 avril par Tera. Les tubes passifs envoyés chez ICSM ont été analysés entre le 12 et le 29 avril.

Période	Site	Méthode utilisée et résolution temporelle	Commentaires
#1 du 25-mars au 01-avril	CAM	GC (30 min)	
		Tube passif (7 j)	6 tubes prélevés simultanément, 3 analysés par Tera et 3 analysés par ICSM
		Tube actif (24 h)	2 tubes prélevés simultanément chaque jour et analysés ensuite par Tera.
		Canister (24 h)	Analyses effectuées par Tera
	ND2	GC (30')	
		Tubes passif (7j)	6 tubes prélevés simultanément, 3 analysés par Tera et 3 analysés par ICSM
		Tubes actif (24h)	1 tube prélevé chaque jour. Analyses par Tera
		Canister (24h)	Analyses effectuées par Tera
#2 du 01-avril au 08-avril	CAM	GC (30')	
		Tubes passif (7j)	6 tubes prélevés simultanément, 3 analysés par Tera et 3 analysés par ICSM
	ND2	GC (30')	
		Tubes passifs(7j)	6 tubes prélevés simultanément, 3 analysés par Tera et 3 analysés par ICSM

Tableau 1 : plan d'expérimentation de la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure

### 2.3.2.2. Sur la zone industrielle du Havre

La 2<sup>nd</sup> campagne s'est déroulée entre les 12 et 26 juin 2019 sur la zone industrielle du Havre où deux émetteurs de 1,3-butadiène sont identifiés, le site de Total Petrochemicals sur la commune de Gonfreville l'Orcher et le site d'Omnova à Sandouville. Comme lors de la 1<sup>ère</sup> campagne, les expérimentations ont été menées sur un site de proximité et sur un site de fond choisis pour être sous l'influence des activités de TOTAL Plateforme Normandie en considérant des vents majoritairement de secteur Sud-Ouest. Pour le site de proximité, Atmo Normandie a pu installer un moyen mobile (noté CAM sur la figure 4) dans l'enceinte en limite nord du site de TOTAL Plateforme Normandie, à environ 350 m au Nord d'une source de 1,3-butadiène. Le moyen mobile a été spécifiquement équipé d'un GC pour la mesure directe du 1,3-butadiène et d'un mât météorologique pour des mesures locales de vent. Pour le site de fond, c'est la station de surveillance de la qualité de l'air d'Atmo Normandie localisée à Gonfreville l'Orcher (notée GOR sur la figure 4), à environ 2.5 km plus au Nord, qui a été utilisée. Cette station est équipée depuis 2013 d'un GC pour la surveillance des COV parmi lesquels le

1,3- butadiène. A noter qu'à la demande de Total Petrochemicals, 3 autres points de mesure en bordure de site (P1 à P3 sur la figure 4) ont été équipés de tubes passifs uniquement afin de compléter la cartographie des niveaux de 1,3-butadiène.



Figure 4 : localisation et présentation des sites de mesure lors de la campagne du Havre

Le plan d'expérimentation est détaillé dans le tableau 2. Par rapport à la 1<sup>ère</sup> campagne, il a été décidé d'utiliser les canisters et les tubes actifs uniquement sur le site de proximité. En concentrant tous les moyens sur un même site, l'idée était d'avoir une période d'intercomparaison plus longue avec l'espoir également d'avoir plus d'évènements de fortes concentrations pour pouvoir juger de leur impact sur les différentes méthodes. Sur le site de « fond », seules les mesures GC et les tubes passifs ont donc été comparées. Autre nouveauté lors de cette 2<sup>nd</sup>e campagne, les tubes actifs ont été testés sur 24 heures mais également sur des durées de prélèvements plus longues, à savoir 3 et 7 jours, avec l'idée d'envisager leur utilisation dans un cadre plus opérationnel nécessitant moins d'interventions.

Au total lors de cette 2<sup>nd</sup>e campagne il y aura eu 13 canisters et 21 tubes actifs prélevés sur 24 heures, 6 tubes actifs prélevés sur 3 jours, 3 tubes actifs et 40 tubes passifs prélevés sur 7 jours. A noter qu'un prélèvement journalier par canister et par tube actif n'a pas pu être réalisé le 4<sup>ème</sup> jour de la campagne. Les prélèvements effectués sur les différents supports ont été expédiés en 'express' le 27 juin chez Tera (tubes passifs, tubes actifs et canisters) et chez ICSM (tubes passifs). Les tubes passifs ont été réceptionnés le 28 juin par le laboratoire ICSM et analysés entre le 01 et 05 juillet. Les tubes actifs et les canisters ont été réceptionnés chez Tera le 28 juin mais le transporteur a malencontreusement retardé la livraison (déroutage) des tubes passifs qui n'ont été livrés que le 01 juillet, avec très probablement une rupture de la chaîne du froid entre l'envoi et la livraison des échantillons. C'est un point important qu'il faudra considérer lors de la comparaison des résultats affichés par les deux laboratoires. Au final, Tera a analysé les canisters entre les 10 et 11 juillet, les tubes actifs entre les 18 et 19 juillet et les tubes passifs entre les 25 et 30 juillet.

Période	Site	Méthode utilisée et résolution temporelle	Commentaires
#1 du 12-juin au 19-juin	CAM	GC (30 min)	
		Tube passif (7 j)	4 tubes prélevés simultanément, 2 analysés par Tera et 2 analysés par ICSM
		Tube actif (1 j)	5 doublons et 1 triplet prélevés puis analysés par Tera. Manque un prélèvement 24h pour couvrir l'ensemble de la période
		Tube actif (3 j)	2 tubes prélevés puis analysés par Tera
		Tube actif (7 j)	1 tube prélevé analysé ensuite par Tera
		Canister (1 j)	6 canisters prélevés et analysés par Tera. Manque un prélèvement 24h pour couvrir l'ensemble de la période
	GOR	GC (30 min)	
		Tubes passifs (7 j)	4 tubes prélevés simultanément, 2 analysés par Tera et 2 analysés par ICSM
	P1, P2, P3	Tube passif (7 j)	4 tubes prélevés simultanément sur chaque site, 2 analysés par Tera et 2 analysés par ICSM
#2 du 19-juin au 26-juin	CAM	GC (30 min)	
		Tube passif (7 j)	4 tubes prélevés simultanément, 2 analysés par Tera et 2 analysés par ICSM
		Tube actif (1 j)	7 tubes prélevés puis analysés par Tera
		Tube actif (3 j)	2 doublons prélevés et analysés par Tera
		Tube actif (7 j)	2 tubes prélevés dont 1 à cheval sur les 2 périodes. Analyses effectuées par Tera.
		Canister (1 j)	7 prélèvements. Analyses effectuées par Tera.
	GOR	GC (30 min)	
		Tubes passifs (7 j)	4 tubes prélevés simultanément, 2 analysés par Tera et 2 analysés par ICSM
	P1, P2, P3	Tube passif (7 j)	4 tubes prélevés simultanément, 2 analysés par Tera et 2 analysés par ICSM

Tableau 2 : plan d'expérimentation de la 2<sup>nd</sup>e campagne de mesure

## 3. Résultats

### 3.1. Origine des données

Une partie des tubes passifs a été analysée par le laboratoire Tera. Après désorption thermique des tubes, les échantillons ont été analysés par GC équipé d'un détecteur FID, avec une limite de quantification à 0,02 µg/m<sup>3</sup>. Le débit d'échantillonnage utilisé pour remonter au volume de 1,3-butadiène prélevé dans les tubes est celui fourni par le fabricant à savoir 4,7 ml/min sur 7 jours. L'autre partie des tubes passifs a été analysée par le laboratoire ICSM qui, après désorption thermique des tubes, a analysé des échantillons par GC/MS (chromatographie couplée à de la spectrométrie de masse) avec une limite de quantification à 0,1 µg/m<sup>3</sup>. ICSM a utilisé le même débit d'échantillonnage que Tera pour remonter au volume prélevé dans les tubes.

Les tubes actifs ont été analysés par Tera, avec comme pour les tubes passifs, une désorption thermiques des tubes et une quantification du 1,3-butadiène par GC-FID avec une limite de quantification à 0,02 µg/m<sup>3</sup>.

Tera a également procédé à l'analyse des cansiters par GC-FID avec pour le 1,3-butadiène une limite de quantification à 0,1 µg/m<sup>3</sup>.

Les chromatographes (GC) utilisés par Atmo Normandie pour la mesure du 1,3-butadiène sont étalonnés à l'aide d'une bouteille étalon préparée par Air Products et vérifiée une fois par an par le laboratoire SAGE de l'Institut Mines Telecom Lille-Douai. La limite de quantification du 1,3-butadiène est de 0,2 µg/m<sup>3</sup>. A noter que par convention, toutes les valeurs de concentration mesurées inférieures à 0,2 µg/m<sup>3</sup> par le GC sont conservées en base de données comme étant égales à LQ/2 soit 0,1 µg/m<sup>3</sup>. C'est un point important qu'il faudra garder en mémoire au moment de comparer les différentes méthodes entre elles.

### 3.2. Conditions environnementales pendant les campagnes

Menées entre mars et juin 2019, les deux campagnes devaient permettre d'évaluer les méthodes de mesure du 1,3-butadiène dans différentes conditions environnementales avec l'idée de pouvoir éventuellement mettre en évidence des biais liés par exemple à la température ou aux niveaux d'ozone dans l'air ambiant. Comme indiqué dans le tableau 3, si le gradient été/hiver est bien visible, les conditions ont été plutôt 'douces' lors des périodes d'expérimentation. Pas de conditions extrêmes donc et notamment pas de niveaux élevés d'ozone (> 180 µg/m<sup>3</sup>) qui auraient pu avoir un impact sur la dégradation du 1,3-butadiène dans les échantillons prélevés.

Campagne	Dates	Température (°C)	Humidité relative (%)	O <sub>3</sub> * (µg/m <sup>3</sup> )
Port-Jérôme	25/03 – 01/04	10 [3 ; 19]	64 [35 ; 87]	49 [1 ; 110]
	01/04 – 08/04	8 [0 ; 18]	64 [33 ; 88]	59 [1 ; 105]
Le Havre	12/06 – 19/06	16 [11 ; 25]	67 [39 ; 88]	62 [25 ; 98]
	19/06 – 26/06	17 [11 ; 27]	70 [41 ; 91]	69 [39 ; 112]

Tableau 3 : conditions environnementales (valeurs moyenne, minimale, maximale) observées pendant les périodes d'expérimentation. \*Les données d'ozone sont extraites pour la campagne de Port-Jérôme de la station de mesure située à Notre Dame de Bliquetuit et de la station de mesure de Saint Romain de Colbosc pour la campagne du Havre

### 3.3. Les niveaux de 1,3-butadiène mesurés

Le tableau 4 présente quelques statistiques descriptives des mesures directes de 1,3-butadiène effectuées par GC (résolution temporelle = 30 minutes) lors des deux campagnes, en situation de fond et de proximité. Les concentrations moyennes sur 7 jours ont varié selon les sites entre 0,14 et 2,75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . La concentration moyenne la plus élevée a été enregistrée lors de la campagne du Havre, sur le site de proximité à environ 350 mètres d'une source identifiée de 1,3-butadiène dans l'enceinte de TOTAL Plateforme Normandie. Ce site a clairement été sous l'influence de la source de 1,3-butadiène comme en témoigne les plus faibles pourcentages de mesures inférieures à la limite de quantification. Ceux-ci ont varié entre 27% et 48% sur les deux semaines d'expérimentation alors qu'ils ont été largement majoritaires, entre 70 et 90%, dans les autres cas. Si la différence entre les sites de proximité et de fond a bien été visible lors de la campagne du Havre, ce ne fut pas le cas à Port-Jérôme où des niveaux de 1,3-butadiène très comparables ont été observés sur les deux sites. La faible occurrence des vents de secteur S-SO pendant cette campagne n'aura pas permis au site de proximité d'être souvent sous l'influence de la source de 1,3-butadiène localisée sur le site d'EMCF. A noter que c'est même en situation de fond que la concentration la plus élevée fut enregistrée pendant cette campagne. A l'exception du pic de concentration enregistré en situation de proximité lors de la campagne du Havre, les niveaux de 1,3-butadiène mesurés dans le cadre de l'étude sont en cohérence avec l'historique dont dispose Atmo Normandie sur les deux zones depuis 2013.

Mesures 1,3- butadiène par GC	Campagne "Port-Jérôme"				Campagne "Le Havre"			
	25/03 au 01/04		01/04 au 08/04		12/06 au 19/06		19/06 au 26/06	
	Fond	Proxi	Fond	Proxi	Fond	Proxi	Fond	Proxi
Moyenne ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.49	0.45	1.32	1.25	0.14	2.75	0.13	0.34
Max ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	21.60	26.50	82.90	46.80	1.35	309.55	0.94	3.90
N	312	307	319	300	319	307	322	302
% données disponibles	92	91	95	89	95	92	96	90
% données < LQ=0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	88	84	71	75	88	27	91	48
% données > 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5	8	17	10	< 1	37	0	6

Tableau 4 : statistiques descriptives des mesures de concentration de 1.3-butadiène effectuées par GC avec une résolution temporelle de 30 minutes

### 3.4. Comparaison des méthodes sur 24h

Sur l'ensemble de la campagne, les méthodes GC, canister et tube actifs pour la mesure des concentrations de 1,3-butadiène intégrées sur 24 heures ont pu être comparées sur la base d'un jeu de données comprenant 27 prélèvements. Qu'il s'agisse de la campagne de Port-Jérôme ou de celle du Havre, les résultats obtenus convergent vers un bon accord entre les 3 méthodes (cf. figures 5 et 6). Les écarts relatifs moyens calculés entre la méthode canister et les méthodes GC et tube actif sont respectivement de l'ordre de 30% et 40% en valeur absolue. Comme illustré sur la figure 5, les variabilités temporelles du 1,3-butadiène ont été reproduites de façon très comparable par les 3 méthodes lors des deux campagnes. Globalement les mesures par GC sont légèrement supérieures aux autres méthodes avec une différence moyenne de l'ordre 0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sur l'ensemble du jeu de données. A l'inverse du GC (LQ=0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et du canister (LQ=0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), les tubes actifs avec une LQ à 0,02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  permettent de mettre en évidence des concentrations moyennes sur 24h plus faibles, comme observé lors des journées 5 à 7 en situation de fond lors de la campagne de Port Jérôme. A noter enfin que le pic de concentration à 7,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  enregistré par le GC le 7<sup>ème</sup> jour de la campagne du Havre sur le site de proximité a bien été vu par les deux autres méthodes, mais de façon beaucoup moins intense (3.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le tube actif et 3.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le canister). Cet épisode correspond à la journée où la pointe à près de 310  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sur 30 minutes a été mesurée sur le GC, pic qui a fortement impacté le calcul de la moyenne journalière (voir chapitre 4. Discussion)

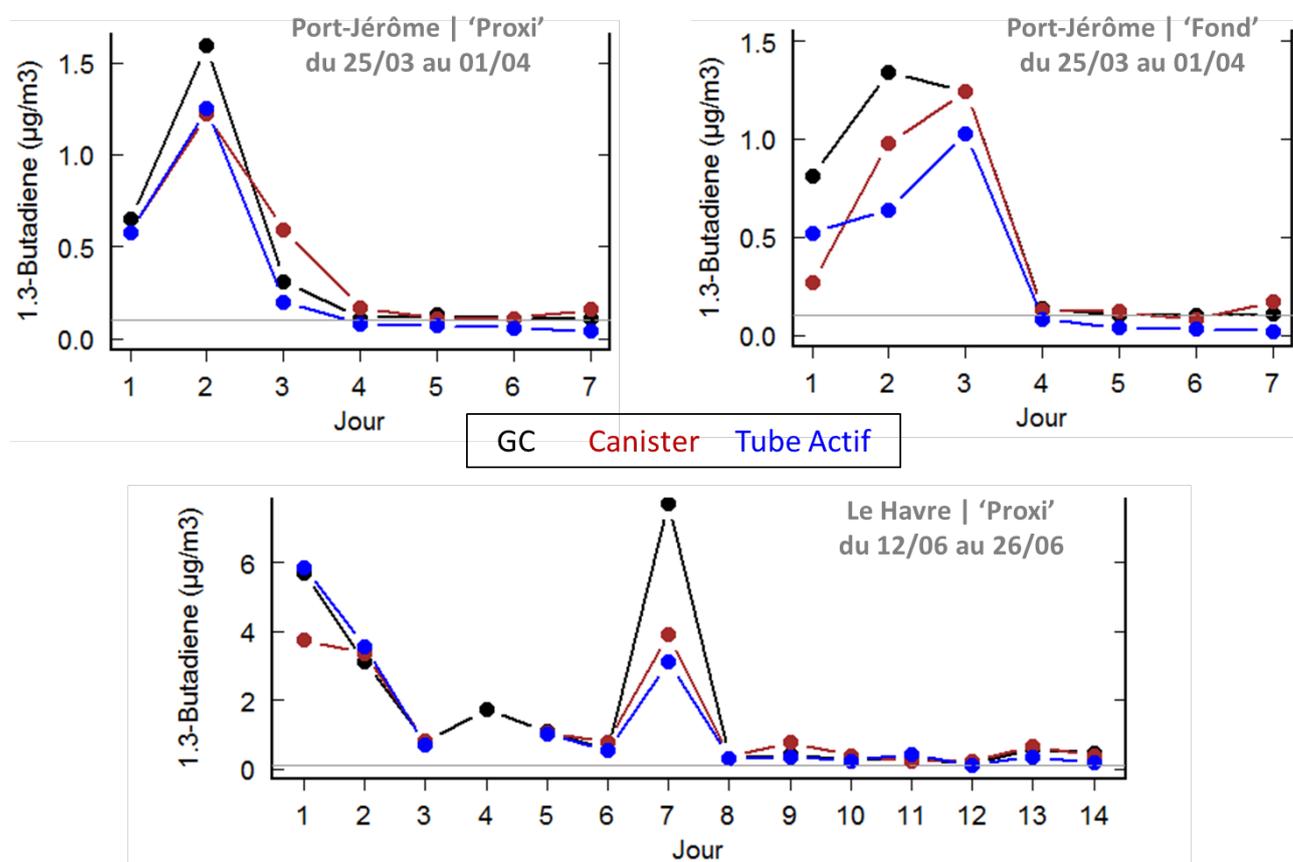


Figure 5 : concentrations moyennes sur 24h mesurées avec les tubes actifs, les canisters et les GC lors des deux campagnes de mesures

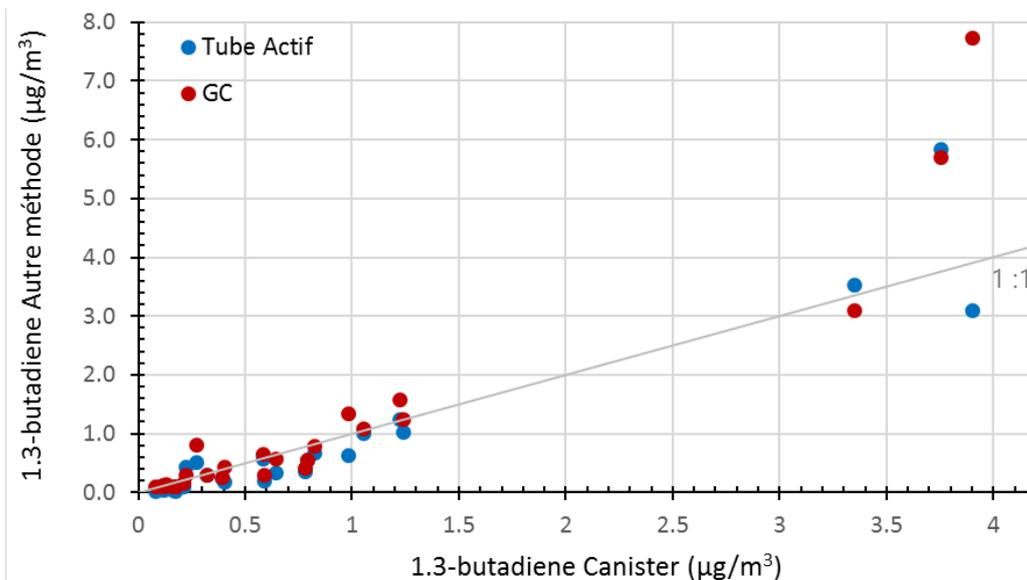
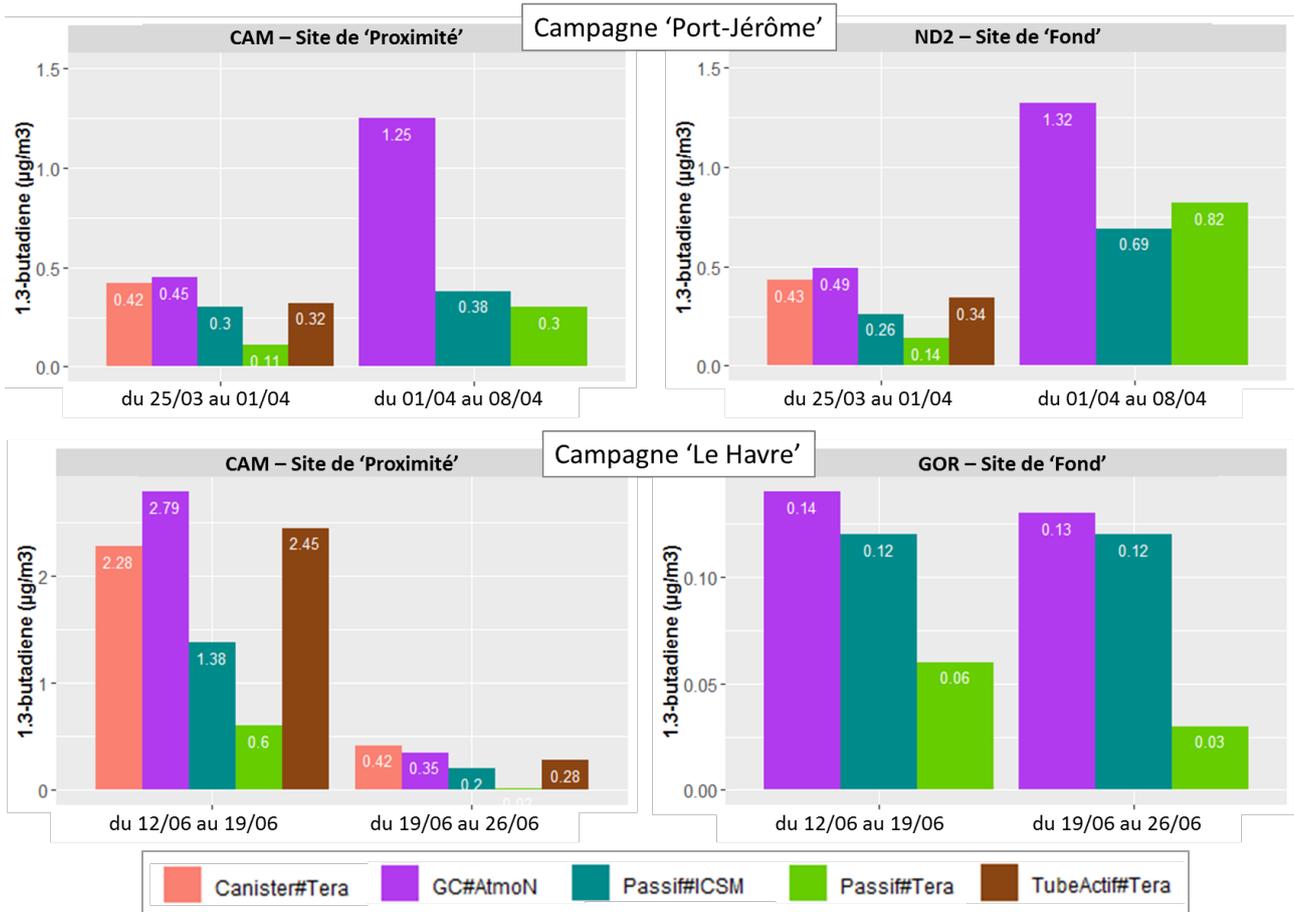


Figure 6 : concentrations de 1,3-butadiène mesurées sur 24h par GC et tube actif en fonction des concentrations mesurées sur la même période par canister (toutes campagnes confondues).

### 3.5. Comparaison des méthodes sur 7 jours

En moyennant les mesures GC (effectuées sur 30 minutes) ainsi que les mesures tubes actifs et canisters (effectuées sur 24 heures), il a été possible de comparer ces 3 méthodes avec les tubes passifs prélevés sur 7 jours selon les recommandations du fabricant. Pour rappel, les analyses des tubes passifs ont été confiées aux deux laboratoires Tera et ICSM, les prélèvements sur chaque point de mesure ayant été systématiquement multipliés lors des deux campagnes. A noter également que pour la campagne du Havre, les moyennes 7 jours calculées la 1<sup>ère</sup> semaine pour les méthodes tube actif et canister ont dû être approchées sur la base de 6 prélèvements 24 heures uniquement puisqu'un prélèvement n'a pas pu être réalisé.

Comme illustré sur les figures 7a,b, on retrouve globalement un bon accord entre les méthodes GC, canister et tube actif, avec des écarts relatifs contenus dans l'intervalle  $\pm 30\%$  par rapport à la méthode GC. A nouveau, les différences de concentration vont quasi systématiquement dans le sens d'une surestimation des niveaux de 1,3-butadiène avec la méthode GC. Les résultats obtenus avec les tubes passifs se comparent moins bien avec une nette tendance à la sous-estimation des concentrations par rapport aux autres méthodes. Des différences inter-laboratoires sont par ailleurs observées sur l'analyse des tubes passifs et seront détaillées plus loin. L'écart relatif moyen avec la méthode GC varie ainsi de 40 à 70 % selon les résultats fournis respectivement par ICSM et par Tera (cf. figure 8). Cette tendance très nette à la sous-estimation ne semble toutefois pas dépendre du niveau de 1,3-butadiène dans l'air ambiant. Ce constat peut paraître un peu surprenant quand certaines études mentionnent une sous-estimation des tubes passifs surtout en situation de proximité industrielle où des valeurs élevées sont parfois ponctuellement observées, comme cela a pu être le cas par exemple lors de la 1<sup>ère</sup> semaine de la campagne du Havre.



Figures 7a ;b : comparaison des concentrations de 1,3-butadiène mesurées sur 7 jours par GC, tube actif, canister et tube passif lors des deux semaines de campagne à Port-Jérôme (haut) et au Havre (bas)

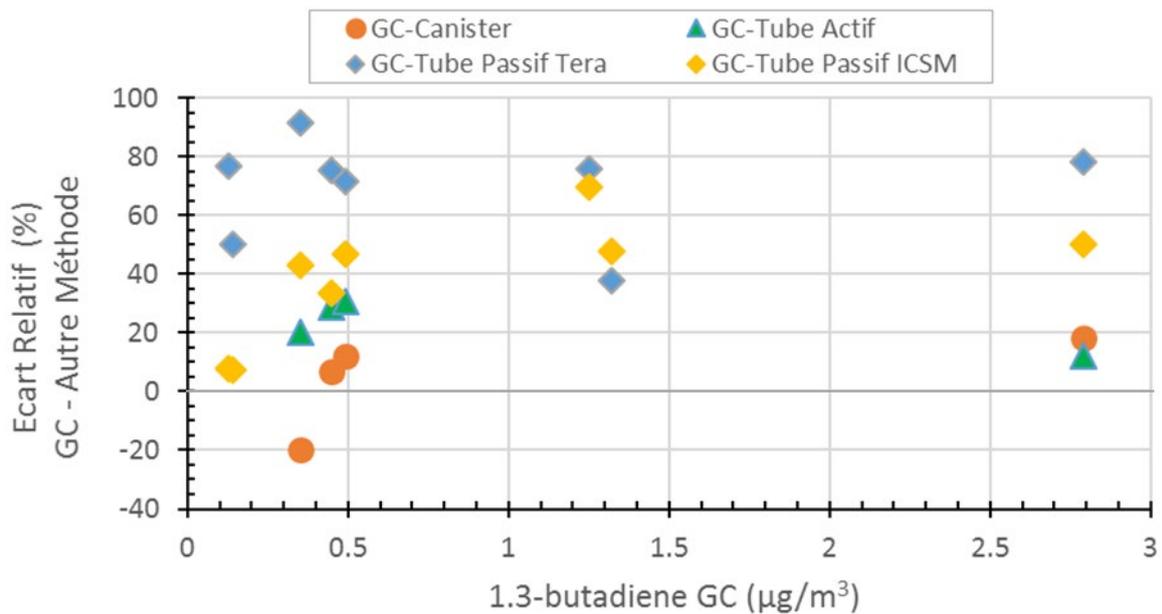


Figure 8 : écarts-relatif calculés entre la méthode GC et les méthodes tube actif, canister et tube passif pour l'ensemble des périodes de prélèvements de 7 jours (toutes campagnes confondues)

### 3.6. Mesures par tubes passifs

Comme indiqué précédemment, les résultats obtenus lors des deux campagnes de mesure ont mis en évidence pour les tubes à diffusion passive une sous-estimation des concentrations de 1,3-butadiène, de l'ordre de 40 à 70% en moyenne par rapport aux mesures par GC. Il est un autre résultat intéressant issu de cette étude qui concerne la comparaison des analyses effectuées par les laboratoires Tera et ICSM. Comme illustré sur la figure 9, les résultats fournis par Tera sont, à l'exception d'un cas, systématiquement inférieurs à ceux du laboratoire ICSM. L'écart relatif entre les deux laboratoires est globalement constant (de l'ordre de 50%) sur les deux campagnes de mesure quand les niveaux de 1,3-butadiène mesurés par ICSM sont inférieurs à  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Au-delà les résultats divergent entre les deux campagnes avec ce cas unique de surestimation du laboratoire Tera par rapport à ICMS correspondant au prélèvement effectué lors de la 2<sup>nd</sup>e semaine de la campagne à Port-Jérôme sur le site de fond. Ce constat est assez surprenant, mais il faut garder à l'esprit le fait que les tubes prélevés pendant la campagne du Havre ont été livrés en retard chez Tera avec probablement une rupture de la chaîne du froid pour la conservation des tubes. Il est donc possible que cela ait entraîné une perte de 1,3-butadiène dans les tubes, ce qui irait dans le sens d'une sous-estimation des concentrations par rapport aux analyses effectuées par ICSM. Cela a donc pu biaiser la comparaison des deux laboratoires lors de la seconde campagne.

La reproductibilité de la méthode par tube passif a par ailleurs pu être estimée pour chaque laboratoire à partir des analyses effectuées sur les tubes prélevés en triple lors de la 1<sup>ère</sup> campagne. Les écart-types fournis sont ainsi de l'ordre de  $0,01$  à  $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  avec pour Tera des coefficients de variation (écart-type/moyenne) moyens de l'ordre de 27% contre 9% pour ICSM.

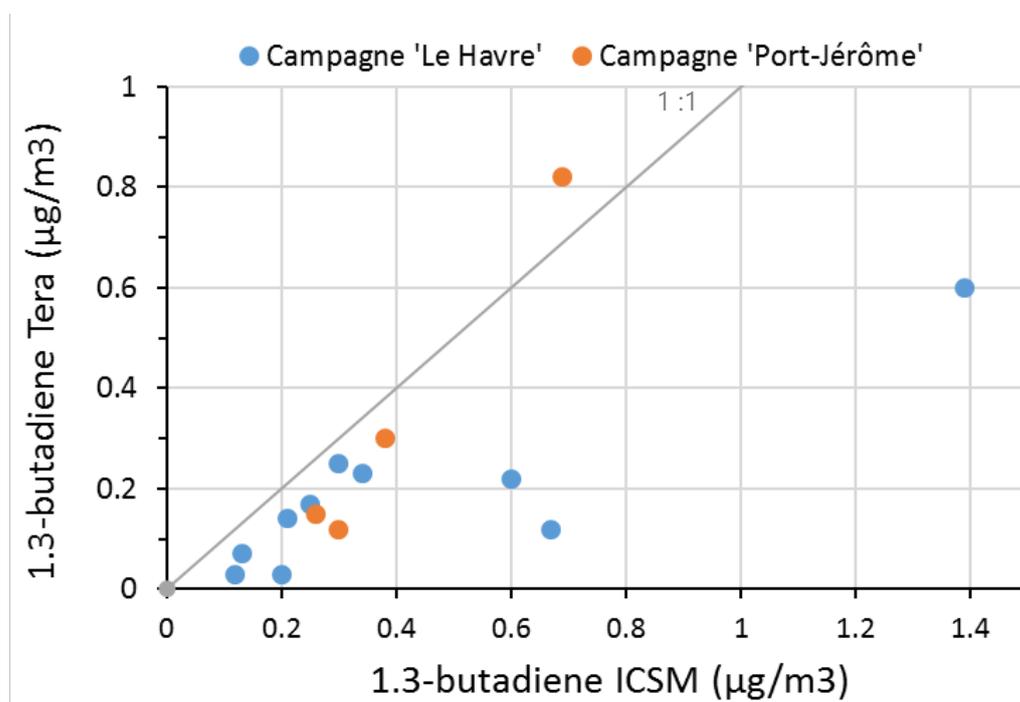


Figure 9 : différences de concentration calculées entre le laboratoire ICSM et le laboratoire Tera pour l'ensemble des tubes passifs prélevés dans les mêmes conditions lors de l'étude

### 3.7. Mesures par tubes actifs

Comme discuté dans le paragraphe 3.4, les tubes actifs prélevés sur 24 heures se comparent bien avec les mesures par canister et par GC. Lors de la campagne du Havre, les tubes actifs ont été testés sur d'autres durées de prélèvement, à savoir 3 et 7 jours, afin d'envisager leur utilisation de façon plus opérationnelle avec moins d'interventions sur le terrain. Les concentrations moyennes mesurées par les tubes actifs prélevés sur 3 et 7 jours ont été comparées aux valeurs obtenues sur les mêmes périodes de temps en intégrant les mesures GC, les mesures par canister et les mesures par tube actif prélevés sur 1 jour. On observe sur la figure 10 que les tubes actifs prélevés sur 3 jours consécutifs se comparent très bien aux tubes actifs prélevés sur 1 jour, avec néanmoins des valeurs légèrement plus faibles. Cette sous-estimation est par contre très nettement amplifiée avec les tubes prélevés sur 7 jours consécutifs (cf. figure 11). En moyenne, les écarts relatifs entre le GC et les tubes actifs prélevés sur 7 jours sont de l'ordre de 70%, contre 18 % avec les tubes prélevés sur 3 jours et 26% avec les tubes prélevés sur 1 jour (figure 12).

En ce qui concerne la reproductibilité de la méthode, des prélèvements effectués en double et en triple pendant la campagne ont permis de calculer des coefficients de variation. Ceux-ci se situent en moyenne autour de 18% pour les tubes prélevés sur 1 jour (N=13) et de 5% pour les tubes prélevés sur 3 jours (N=2).

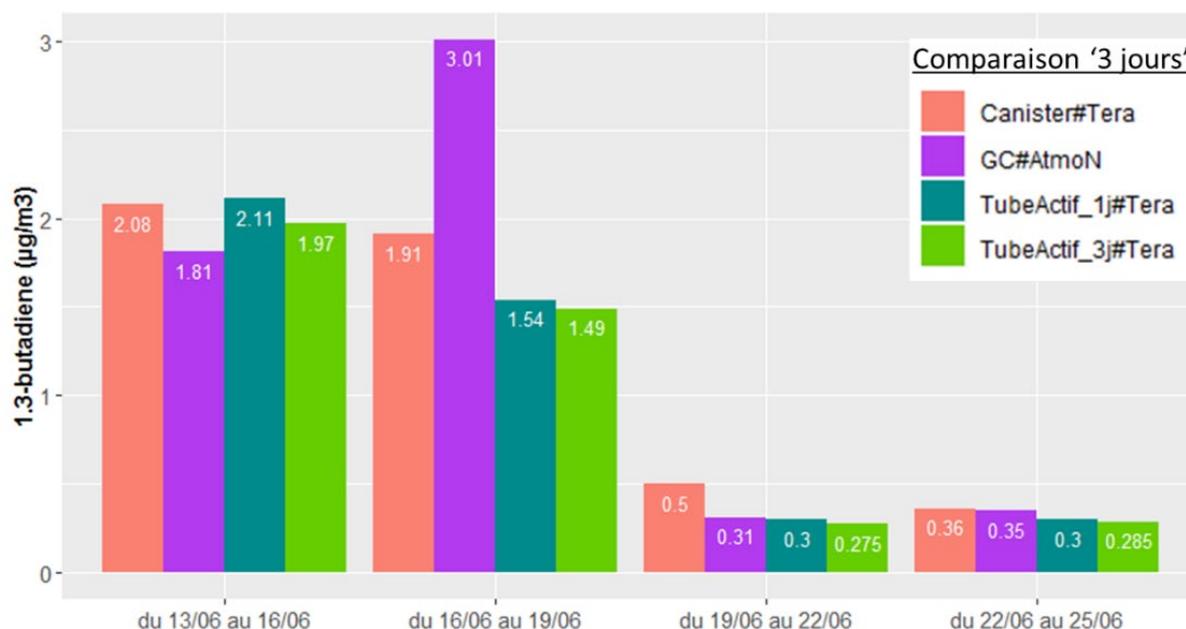


Figure 10 : comparaison des concentrations moyennes en 1,3-butadiène sur des périodes de 3 jours consécutifs mesurées par GC sur 30 minutes, par canister sur 1 jour, et par tubes actifs prélevés sur 1 et 3 jours. Pour la période du 13 au 16 juin, les concentrations moyennes ont été calculées pour les canisters et les tubes actifs 1 jour sur la base de 2 prélèvements journaliers uniquement (1 prélèvement n'a pas été effectué).

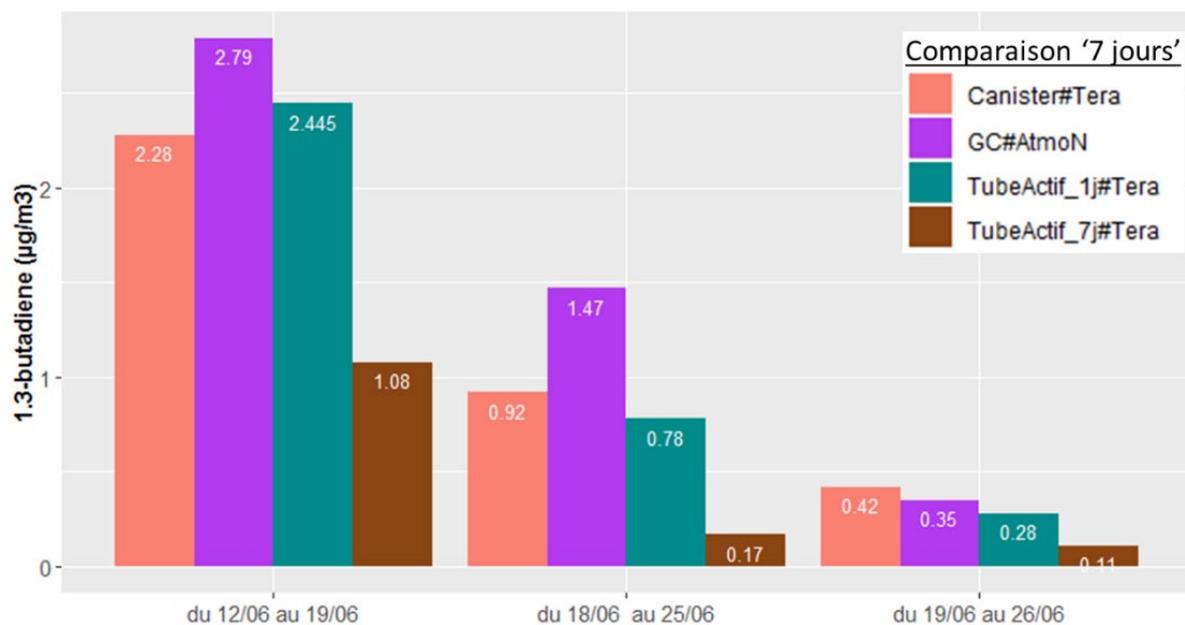


Figure 11 : comparaison des concentrations moyennes en 1,3-butadiène sur des périodes de 7 jours consécutifs mesurées par GC sur 30 minutes, par canister sur 1 jour, et par tubes actifs prélevés sur 1 et 7 jours. Pour la période du 12 au 19 juin, les concentrations moyennes ont été calculées pour les canisters et les tubes actifs 1 jour sur la base de 6 prélèvements journaliers uniquement (1 prélèvement n'a pas été effectué).

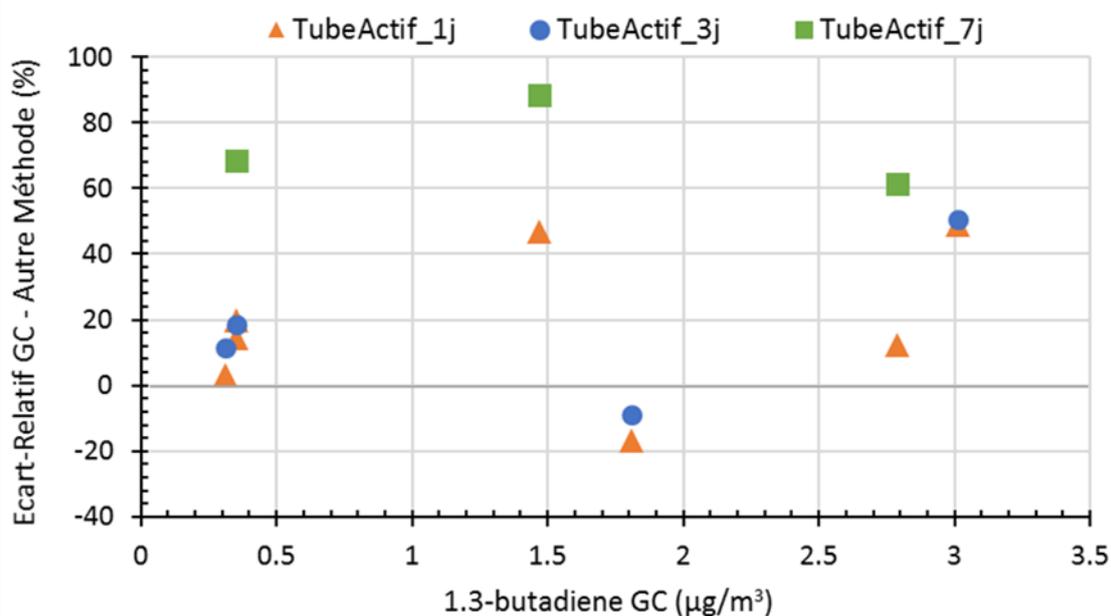


Figure 12 : écarts-relatif calculés entre la méthode GC et les méthodes tube actif 1 jour, tube actif 3 jours et tube actif 7 jours pour l'ensemble des expérimentations effectuées sur des périodes de prélèvement de 3 et 7 jours

## 4. Discussion

Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude ont permis de mettre en évidence un bon accord des méthodes GC, canister et tube actifs pour des périodes de prélèvement allant de 1 à 3 jours. Par contre, les mesures de 1,3-butadiène par tubes passifs et par tubes actifs prélevés sur 7 jours sont significativement sous-estimées par rapport aux autres méthodes.

Dans le détail, on observe que les mesures par GC sont globalement légèrement supérieures à celles obtenues avec les canisters et les tubes actifs, avec une surestimation moyenne de l'ordre de  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en considérant l'ensemble des prélèvements effectués sur 24h. Plusieurs explications peuvent être avancées. D'une part, les concentrations de 1,3-butadiène mesurées comme inférieures à la limite de quantification du GC ( $\text{LQ}=0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sont conservées par convention comme étant égales à  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{LQ}/2$ ). Il y a donc de fait une surestimation des faibles concentrations par rapport à la méthode canister ( $\text{LQ}=0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et surtout par rapport à la méthode tube actif ( $\text{LQ}=0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). D'autre part, pour le GC il faut prendre en compte le fait que pour une résolution temporelle de 30 minutes, l'instrument effectue en fait ses analyses sur un volume d'air prélevé pendant seulement 10 minutes. Les valeurs moyennes sur 30 minutes affichées par le GC sont donc de fait 'biaisées', avec des biais qui peuvent être tantôt positifs tantôt négatifs. Par exemple, il est possible que le GC prélève pendant l'occurrence d'un pic de concentration attribuant ainsi une valeur élevée à la moyenne sur 30 minutes correspondante alors que le pic n'aura réellement duré que quelques minutes. C'est peut-être ce qui s'est passé lors la 1<sup>ère</sup> semaine de campagne au Havre avec le pic mesuré à environ  $310 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur 30 minutes, pic qui a contribué au calcul d'une moyenne journalière ( $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) très supérieure à celle mesurée avec les méthodes canister ( $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et tubes actifs ( $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A l'inverse du GC, ces méthodes permettent des analyses sur un volume correspondant à une période continue de 24 heures, ce qui de fait va contribuer à « lisser » les pics isolés.

Concernant les tubes passifs prélevés sur 7 jours, la tendance est donc à une nette sous-estimation des concentrations, comme le montre indifféremment les résultats d'analyses fournis par les laboratoires Tera et ICSM. En moyenne, les différences observées avec les mesures par canister sont de l'ordre de  $0,4$  à  $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Pour tenter d'apporter une explication, on peut rappeler que des études ont remis en cause l'utilisation des tubes passifs en invoquant notamment le phénomène de rétro-diffusion comme responsable de la sous-estimation des concentrations de 1,3-butadiène, particulièrement dans le contexte de mesures à proximité de sources avec l'occurrence de pics de concentration. Mais le fait que les résultats, obtenus aussi bien en situation de « fond » qu'en situation de « proximité », n'indiquent pas de dépendance au niveau de concentration de 1,3-butadiène laisse penser qu'un autre paramètre doit être pris en compte. Il pourrait s'agir de la valeur du débit d'échantillonnage utilisée par les laboratoires pour remonter au volume de 1,3-butadiène piégé dans les tubes passifs. Déterminée expérimentalement par le fabricant, des études ont montré que cette valeur pouvait être modifiée en fonction des conditions environnementales. C'est donc une piste d'explication possible d'autant que Tera et ICSM ont confirmé utiliser la même valeur de débit. Si ces résultats concernant les tubes passifs étaient plus ou moins attendus, les différences observées entre les deux laboratoires Tera et ICSM ont apporté encore un peu plus de doutes sur l'utilisation de cette méthode. En effet, l'étude a montré que les analyses effectuées par Tera étaient, à l'exception d'un cas, systématiquement inférieures de l'ordre de 50% à celles réalisées par ICSM. Si la limite de quantification du laboratoire ICSM est bien supérieure à celle de Tera ( $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  contre  $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) toutes les analyses effectuées par ICSM ont été supérieures à la limite de quantification. Il n'y a donc pas a priori d'explication à chercher à ce niveau. Par contre, il se peut que les différences observées soient liées à la méthode analytique utilisée pour quantifier le 1,3-butadiène sachant que

les deux laboratoires ont utilisé deux méthodes différentes, la GC avec détection FID pour Tera et la GC avec détection par spectrométrie de masse pour ICSM. A noter d'ailleurs à ce sujet que dans le cadre de l'étude menée par l'IMT Lille Douai avec nos collègues d'Atmo Sud autour de l'étang de Berre, des analyses similaires de tubes passifs ont été effectuées selon 4 méthodes analytiques différentes. D'après les informations communiquées par l'IMT Lille Douai, une large variabilité a été observée dans les résultats d'analyse suggérant donc une influence de la méthode utilisée. Reste enfin le point d'interrogation lié à l'influence du retard de livraison chez Tera des tubes prélevés lors de la 2<sup>nd</sup>e campagne. On ne peut pas exclure en effet une perte de 1,3-butadiène dans les tubes due à la rupture de la chaîne du froid lors du transit. Dans tous les cas, la sous-estimation des concentrations par le laboratoire Tera a été observée pour les deux campagnes sur la gamme 0-0,5 µg/m<sup>3</sup>.

L'utilisation des tubes actifs avec le carbopack X comme adsorbant semble validée pour la mesure du 1,3-butadiène à l'issue de cette étude. Cette méthode se compare très bien avec les canisters sur les prélèvements de 24 heures avec en moyenne des différences inférieures à 0,05 µg/m<sup>3</sup>. De très bons résultats ont également été obtenus avec les tubes prélevés sur 3 jours consécutifs avec un débit réglé à 10 ml/min. Leur utilisation sur cette période devra cependant être confirmée avec des tests supplémentaires pour étudier en particulier l'impact de l'humidité qui pourrait diminuer le volume de perçage. Ce volume de perçage a par contre été vraisemblablement dépassé lors des prélèvements effectués sur 7 jours consécutifs avec des résultats tous significativement inférieurs à ceux obtenus avec le GC, et avec les tubes actifs prélevés sur 24h et moyennés sur 7 jours. Enfin, il faut souligner l'intérêt de la méthode par tube actif qui, avec une très faible limite de quantification (0,02 µg/m<sup>3</sup>), a permis de mettre en évidence des épisodes de très faible concentration sur 24 heures (<0,1 µg/m<sup>3</sup>).

Dans l'ensemble, les résultats obtenus avec les différentes méthodes lors des deux campagnes ont été très comparables. Aucune influence notable des conditions environnementales n'a pu ainsi être mise en évidence mais il est vrai que ces conditions ont été plutôt 'clémentes' pendant les expérimentations. Les effets de fortes chaleurs, d'épisodes très humides ou encore de pics d'ozone sur les méthodes indirectes de mesure du 1,3-butadiène n'ont donc pas pu être évalués dans le cadre de l'étude. Là aussi des tests complémentaires seraient nécessaires.

## 5. Conclusion et perspectives

Une étude comparative de différentes méthodes de mesure du 1,3-butadiène dans l'air ambiant a été effectuée entre mars et juin 2019 afin d'améliorer les connaissances sur le sujet. Cette étude exploratoire a été menée en collaboration avec les industriels émetteurs de 1,3-butadiène sur les zones du Havre et de Port-Jérôme, ainsi qu'avec le soutien méthodologique et logistique d'Atmo Grand Est, du laboratoire Tera et de l'IMT Lille Douai. Organisée en 2 campagnes de 14 jours menées successivement sur les deux zones industrielles, cette étude a permis de tester 3 méthodes 'indirectes' pour la mesure du 1,3-butadiène, à savoir les canisters, les tubes actifs pour des prélèvements intégrés sur 24 heures et les tubes passifs pour des prélèvements de 7 jours. Ces méthodes ont été comparées à la chromatographie en phase gazeuse, méthode 'directe' utilisée en routine par Atmo Normandie pour la surveillance des COV sur les deux zones industrielles. Les résultats obtenus lors des deux campagnes convergent pour montrer un bon accord entre le GC, les canisters et tubes actifs prélevés sur 24 heures. A l'inverse les mesures effectuées par tubes passifs sur 7 jours sont systématiquement inférieures à celles obtenues avec les autres méthodes, confirmant ainsi les doutes sur l'utilisation du tube passif évoqués

dans certaines études, notamment dans un contexte de proximité à des sources de 1,3-butadiène. Par ailleurs, l'étude a également mis en évidence, pour des tubes passifs prélevés dans des mêmes conditions, des différences significatives sur les analyses de 1,3-butadiène effectuées par deux laboratoires distincts, Tera et ICSM. Les résultats fournis par Tera sont ainsi quasi systématiquement inférieurs, de l'ordre de 50% en moyenne, à ceux du laboratoire ICSM.

Dans la perspective d'un déploiement opérationnel pour mener une campagne de surveillance du 1,3-butadiène autour d'un site industriel, deux méthodes semblent donc recommandées à l'issue de cette étude : les canisters et les tubes actifs. Les canisters présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en l'état sans besoin d'équipements annexes si ce n'est un abri. Par contre pour les tubes actifs, le déploiement est un peu plus compliqué dans la mesure où ce type de prélèvement nécessite l'usage d'une pompe et donc potentiellement une alimentation électrique. Pour les canisters, comme pour les tubes actifs, des prélèvements effectués sur 24 heures présentent l'inconvénient de devoir intervenir quotidiennement pendant la durée de la campagne. Il existe néanmoins des perspectives intéressantes avec les bons résultats obtenus avec les quelques tubes actifs prélevés sur 3 jours. Cela permettrait en effet de limiter les interventions tout en bénéficiant de la faible limite de quantification associée à la méthode ( $LQ=0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). C'est en effet la seule méthode testée qui a permis de mettre en évidence des moyennes journalières en 1,3-butadiène inférieures à  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  lors des deux campagnes de mesure. Ces résultats doivent cependant être confirmés par des tests complémentaires pour préciser l'impact de l'humidité sur le volume de perçage et donc sur la durée de prélèvement acceptable. A noter que le LCSQA va travailler en 2020 sur l'utilisation d'un nouvel adsorbant pour effectuer des analyses de 1,3-butadiène avec des tubes actifs prélevés sur 3,5 jours voire plus, avec là aussi des perspectives intéressantes en terme de déploiement opérationnel, notamment en comparaison aux canisters ?.

## 6. Bibliographie

- [1] McClenny, W. A., Whitaker, D., Oliver, K. D., Jacumin, H. H., & Daughtrey, E. H. (2004). 24-Hour Diffusive Sampling of 1,3-Butadiene in Air onto Carbopack X Solid Adsorbent followed by Thermal Desorption/GC/MS Analysis — Feasibility Studies, US EPA report 1–14.
- [2] Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., & Gadea, E. (2017). Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS. *Science of the Total Environment*, 618, 1440–1448.
- [3] Czader, B. H., & Rappenglück, B. (2015). Modeling of 1,3-butadiene in urban and industrial areas. *Atmospheric Environment*, 102, 30–42
- [4] ANSES. (2018). Polluants “émergents” dans l’air ambiant.
- [5] INRS. (2016). Le 1,3-butadiène: mise à jour des connaissances et évaluation de l’exposition en milieu de travail. *Archives Des Maladies Professionnelles et de l’Environnement*, 77(3), 501
- [6] Strandberg, B., Sunesson, A. L., Sundgren, M., Levin, J. O., Sällsten, G., & Barregard, L. (2006). Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air. *Atmospheric Environment*, 40(40), 7686–7695
- [7] Gallego, E., Teixidor, P., Roca, F. J., Perales, J. F., & Gadea, E. (2018). Outdoor air 1,3-butadiene monitoring: Comparison of performance of Radiello® passive samplers and active multi-sorbent bed tubes. *Atmospheric Environment*, 182(March), 9–16.
- [8] Vallecillos, L., Maceira, A., Marcé, R. M., & Borrull, F. (2017). Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air. *Atmospheric Environment*, 176, 21–29.
- [9] INRS. (2018). Fiche Metropol M-424 (<http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>)
- [10] Sakurai, K., Miyake, Y., & Amagai, T. (2013). Reliable passive-sampling method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air. *Atmospheric Environment*, 80 (October 2014), 198–203.



RETROUVEZ TOUTES  
NOS **PUBLICATIONS** SUR :  
[www.atmonormandie.fr](http://www.atmonormandie.fr)

**Atmo Normandie**

3 Place de la Pomme d'Or, 76000 ROUEN

Tél. : +33 2.35.07.94.30

Fax : +33 2.35.07.94.40

[contact@atmonormandie.fr](mailto:contact@atmonormandie.fr)

