

Mise au point d'une méthodologie analytique de suivi des rejets aériens de COV issus des décharges d'ordures ménagères

Making of an analytical methodology of VOC's analysis in emissions from municipal solid waste landfills

Jose Maria BALDASANO*, Jean CARRE**, Rodica CHIRIAC***,
Santiago GASSO****, Diana JUC LAMBELET*****,
Alina LOGA*****, Yves PERRODIN*****

Résumé

Une étude bibliographique a été effectuée sur la nature des émissions gazeuses issues des décharges d'ordures ménagères, sur le prélèvement de ces gaz ou le piégeage des composés organiques volatils (COV) contenus pour analyse au laboratoire, ainsi que sur les techniques de dosage sur site avec du matériel portable. Ceci nous a permis de faire un choix, de valider et étalonner les techniques retenues. Les résultats obtenus sur quatre sites européens ont servi à dégager la signification de chaque type de mesure (observation d'une pollution chronique ou suivi d'un pic de pollution). L'examen de ces résultats nous permet de proposer une méthodologie analytique de suivi des rejets aériens de COV issus des décharges d'ordures ménagères.

Abstract

A bibliographical study was made about the emissions of volatile organic compounds (VOCs) from municipal solid waste (MSW) landfills and about sampling, trapping and extraction for analysis. We have also studied the possibilities of using portable analysers in landfills. A choice between these possibilities was made and we have standardized the devices of the following techniques : static trapping with active charcoal tubes RADIELLO ; dynamic trapping with active charcoal tubes SKC ; extraction by sonication with carbon disulfide and analysis by GC/MS coupling ; on-site chromatographic analysis with two different portable devices (PHOTOVAC VOYAGER and μ GC AGILENT Technologies apparatus). The results obtained in four European landfills were studied (chronical pollution or episodic pollution). Lastly, we propose a methodology of study of VOC's emissions from MSW landfills.

* Catedrático de Universidad Laboratorio Modelización Ambiental, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelone, Espagne.

** Maître de Conférences au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement UMR 5634 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

*** Etudiante en thèse ADEME au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement UMR 5634 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

**** Professeur titulaire, Laboratorio Modelización Ambiental, Dpt PE-UPC Colom n° 18 (ETSEIT) Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelone, Espagne.

***** Ingénieur, Responsable Coopération Internationale à l'Institut des Sols N. DIMO, Chisinau, Moldavie.

***** Stagiaire postdoctorale au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement UMR 5634 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

***** Directeur de Recherche, membre du Réseau Santé Déchets, Bât CEI, BP 2132, 69603 Villeurbanne Cedex.

Introduction

Depuis un certain nombre d'années, la prise en compte des impacts environnementaux liés aux activités humaines fait l'objet d'une préoccupation croissante. Cette prise en compte nécessite le développement d'outils analytiques adaptés à chaque situation et de plus en plus performants.

Les centres techniques d'enfouissement (CET) d'ordures ménagères sont concernés par cette problématique. En effet, ils peuvent avoir un impact sur les sols, les eaux souterraines et la qualité de l'air. Pour cette raison, ils font l'objet de prescriptions techniques de plus en plus renforcées lors de leur installation et au cours de leur exploitation. Ces prescriptions comprennent notamment la mise en place de procédures fiables de suivi de leurs émissions.

Les rejets gazeux sont les parmi les émissions les plus complexes à cerner car ils sont souvent diffus et de faibles niveaux. Par ailleurs, si l'impact olfactif est souvent évoqué, on trouve beaucoup plus rarement dans la littérature scientifique des études prenant en compte les émissions de composés organiques volatils (COV). Ceci est dommageable car les COV dégagés peuvent avoir une influence sur :

- la formation d'ozone troposphérique et les problèmes de contamination et climatiques liés ;
- la santé du personnel travaillant sur le site et des populations riveraines.

Ces effets potentiels nous ont conduit à nous intéresser au suivi des rejets de COV issus de ces centres techniques par :

- chromatographie portable ;
- prélèvement dynamique sur tubes à charbon actif ;
- prélèvement statique sur tubes adsorbants.

Le présent article est constitué d'une étude bibliographique préalable sur la problématique du dosage des COV dans les centres techniques d'enfouissement, d'une description des performances du matériel retenu ainsi que de la présentation de résultats de mesures effectuées sur quatre sites européens. L'exploitation de l'ensemble nous conduit à proposer une méthodologie globale des rejets aériens des CET.

Étude bibliographique

Préambule

Toutes les références citées dans cette bibliographie sont postérieures à 1994 sauf les références [10] et [12] correspondant à des normes AFNOR valides au 01-11-2001 et la référence [15] qui montre un intérêt depuis 1983 pour le sujet concerné.

Les émissions gazeuses dues aux décharges d'ordures ménagères

Les constituants majeurs des gaz issus des décharges sont le méthane (environ 55 %), le gaz carbonique (environ 40 %) et l'hydrogène, mais de

nombreux composés organiques volatils sont également présents à l'état de traces [1-6].

Dans tous les cas, un certain nombre de familles chimiques sont représentées : alcanes (15 à 20 % des COV dégagés), composés aromatiques (10 à 20 %), cycloalcanes (6 à 8 %), terpènes (7 à 30 %), alcools et cétones (17 à 25 %), composés halogénés (8 à 12 %), esters et acides organiques (16 à 30 %). Les alcanes majoritaires vont de l'hexane au dodécane.

Les composés aromatiques correspondent surtout aux BTEX et aux terpènes majoritaires : les triméthylbenzènes, l' α -pinène et le limonène, les composés cycliques, les dérivés du cyclohexane. Les alcools et cétones présents sont l'acétone, la butanone et l'alcool éthylique (alcool majoritaire).

Les composés halogénés présents sont les chlorobenzènes, les chloroéthanes et les chloroéthylènes.

Détection et dosage des COV

Les centres d'enfouissement techniques étant des installations situées en plein air, les mesures sont effectuées seulement selon deux techniques : prélèvement gazeux et piégeage des COV (suivis de dosage au laboratoire) d'une part, et utilisation sur site de matériels portables d'autre part.

Prélèvements gazeux

Les prélèvements gazeux sont effectués au moyen d'une pompe aspirante. Ils sont effectués soit dans des sacs en Tedlar, soit dans des ampoules en verre [7]. Dans les deux cas, un système de septum doit permettre le prélèvement pour injection en chromatographie avec une seringue à gaz. Le gaz à analyser ne devant pas passer par la pompe aspirante avant prélèvement, l'utilisation d'une ampoule à deux orifices (entrée-sortie) simplifie le montage.

Piégeage des COV

Les COV sont piégés sur des matériaux adsorbants Tenax, charbon actif, silicagel [8]. Des mélanges adsorbants peuvent être également utilisés pour avoir un plus large spectre de produits piégés [9]. Par exemple : SUPELCO commercialise un mélange Carbotrap 300 (formé de trois couches successives de Carbotrap C, Carbotrap B et Carbosieve SIII).

Le piégeage, qui doit être quantitatif, définit le choix du matériau adsorbant selon le polluant à doser, ce qui peut quelquefois poser problème pour une première analyse. Deux techniques de piégeage des COV sont utilisées :

- le piégeage dynamique dans lequel le mélange gazeux est aspiré à travers le tube adsorbant, avec un débit constant, ce qui permet de définir le volume d'air correspondant à la quantité de composés organiques volatils piégés ;
- le piégeage statique où l'air pollué diffuse naturellement selon la loi de Fick dans le corps du matériau adsorbant.

Les échantillons exposés sont ensuite conservés au réfrigérateur en tubes étanches et les produits piégés sont extraits pour analyse soit par agitation ou sonication dans un solvant (généralement CS_2 pour le piégeage sur charbon actif) [10], soit par désorption thermique [11].

Utilisation de matériel portable

Les détecteurs colorimétriques, trop sommaires, ne sont pas traités ici. La priorité a été donnée aux matériels spécifiques de dosage des COV, à savoir : les doseurs totaux et les chromatographes portables.

Doseurs d'hydrocarbures totaux

Les doseurs d'hydrocarbures totaux utilisent des détecteurs identiques aux appareils chromatographiques, soit à ionisation de flamme (FID), soit à photo-ionisation (PID). Par contre, il n'existe pas de dispositif de séparation des composés, ce qui fait que la totalité des composés introduits arrivent en même temps sur le détecteur. L'information est donc globale, correspondant au nombre total d'atomes de carbone.

Il existe deux types d'indice normalisés :

- l'indice FID [12] : l'indice global COV, obtenu par un détecteur FID, résulte d'une combinaison linéaire où les variables sont les teneurs en composés spécifiques, affectées d'un coefficient de réponse du composé pour l'appareil d'analyse choisi ;
- l'indice PID [13] : l'indice global répond à la même logique. Il faut signaler que l'indice PID est plus adapté au dosage de traces, grâce à la plus grande sensibilité du détecteur. En revanche, l'eau présente dans l'air peut interférer avec les résultats.

Chromatographes portables

La chromatographie portable s'est développée dans deux directions [14] :

- adaptation d'appareillages de laboratoire à la portabilité ;
- développement de nouvelles générations d'appareils utilisant les techniques de miniaturisation, mises au point grâce aux progrès de l'électronique.

Ces appareils ont tous un dispositif d'injection de gaz avec pompe intégrée, la quantité introduite dans la colonne chromatographique dépendant du temps d'injection. Les colonnes sont soit des colonnes classiques, soit pour les nouvelles générations d'appareils (μ GC AGILENT TECHNOLOGIES et μ GC VARIAN) des colonnes microbores (0,1 mm de diamètre) qui permettent un temps d'analyse plus court.

Les détecteurs sont des détecteurs catharométriques (TCD) à photo-ionisation (PID) ou à capture d'électrons (ECD). Tous ces détecteurs présentent l'avantage de ne pas nécessiter d'alimentation spécifique en gaz, ce qui favorise la portabilité.

Un spectre chromatographique ainsi obtenu nécessite un étalonnage à la fois qualitatif et quantitatif, sachant que les interférences analytiques peuvent

être nombreuses, ce qui impose une identification par spectrométrie de masse.

Spectromètres de masse portable

L'utilisation de couplage GC/MS pour identifier et doser les COV issus des décharges d'ordures ménagères est ancienne [15]. Nous devons donc nous intéresser aux informations apportées par les différents prélèvements dans le cas d'une utilisation classique de matériel de laboratoire et au matériel portable en privilégiant les nouveaux chromatographes à réponse rapide, car un couplage GC/MS est d'abord un chromatographe. Il est très difficile d'avoir du matériel portable de haute qualité, car l'enceinte d'un spectromètre de masse doit être maintenue sous très faible pression (vide secondaire) obtenue à l'aide d'une pompe à diffusion ou pompe thermomoléculaire. Dans tous les cas, une source d'électricité est nécessaire au fonctionnement du groupe de pompage. La détection de masse est aussi toujours quadripolaire. L'implantation d'un détecteur de masse sur un chromatographe (couplage GC/MS) se fait au moyen d'une interface capillaire en sortie de colonne chromatographique.

Définition de l'étude

Les teneurs de COV émis par les décharges d'ordures ménagères varient suivant la nature des déchets. Ces COV proviennent de diverses sources (alvéoles en cours d'exploitation, fuites éventuelles des gaz issues des alvéoles refermés, station d'épuration des lixiviats interne au site, manipulation des déchets, etc.).

La quantité de COV dégagés ou émis dépend de l'activité (manipulation des déchets par les engins de manutention...) et des conditions météorologiques (pression atmosphérique, température...). Les émissions sont plus ou moins concentrées, selon l'emplacement. En un lieu, le paramètre de variabilité maximale est le vent (sens et force). Les mesures et prélèvements sont obligatoirement aériens pour un diagnostic de la pollution de l'air, ce qui élimine les systèmes mécaniques de captage des dégagements (hottes mobiles ou bâches déposées sur la surface d'émission).

En plus de l'évaluation de la contribution des sites d'enfouissement au dégagement global des COV issus de l'activité humaine, les mesures effectuées ont pour but de caractériser l'exposition des travailleurs du site et des populations environnantes à certains COV spécifiques et reconnus comme toxiques [2].

Par ailleurs, deux types d'exposition sont étudiés : exposition chronique et exposition par pics apparaissant à certains moments de l'exploitation des sites et souvent fortement liée aux conditions météorologiques.

1. L'examen des études publiées montre que les différents auteurs ont vérifié la fiabilité des analyses

elles-mêmes, mais qu'ils ne se sont pratiquement jamais intéressés à la fiabilité du prélèvement, notamment par comparaison de diverses techniques entre elles. Il faut reconnaître que dans le cas du prélèvement dynamique par aspiration sur adsorbant, la fiabilité est quasiment garantie si l'adsorbant a été bien choisi.

2. Le temps de prélèvement n'a pas non plus été pris en compte par les différents auteurs. C'est pourtant un paramètre important étant donné les vitesses de variation des concentrations des COV dans l'air ambiant.

3. Les appareils portables ont souvent été délaissés au profit des analyses en laboratoire après piégeage par adsorption sur site. L'apparition de nouvelles générations d'appareils et leur développement effectué par nos équipes depuis quatre ans dans le cadre d'un contrat européen COPERNICUS nous permettent d'une part d'en tirer plus d'informations, d'autre part de développer l'utilisation complémentaire de toutes les technologies utilisées.

4. Les appareils portables permettent également de préparer des cycles de manipulation (jusqu'à un millier d'analyses possibles avec choix de l'intervalle entre deux analyses), ce qui permet un suivi séquentiel mais jamais continu. Nous avons donc essayé dans ce travail :

- d'étalonner les diverses technologies et/ou modes opératoires ;
- de comparer les résultats obtenus sur site avec les diverses techniques en effectuant une analyse critique du passage de l'étalonnage à l'analyse sur site pour chaque technique et en faisant appel à des techniques de validation complémentaire, pour lever tout ambiguïté en cas d'incertitude ;
- de dégager la complémentarité des résultats obtenus par chaque technique afin d'obtenir ainsi à la fois les domaines d'application et le maximum d'informations.

Matériel utilisé

Piégeage statique des COV

Après une étude du matériel existant sur le marché, et en tenant compte de l'expérience du Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Lyon avec qui nous avons échangé en 1999, deux types de tubes ont été utilisés :

- tubes GRADKO pour le dosage des BTEX. Les tubes doivent être retournés à GRADKO immédiatement après exposition (analyses prises en charge par GRADKO), ce qui fait qu'il est impossible d'avoir des informations à la fois sur la constitution des tubes, sur l'étalonnage et sur l'analyse elle-même. Nous pouvons seulement dire que l'adsorbant est contenu dans un tube métallique et que, lors du prélèvement, le tube doit être placé verticalement avec le bouchage inférieur remplacé temporairement par une grille métallique ;
- tubes RADIELLO (code 130). Ces tubes contiennent un charbon actif (extraction préconisée au sulfure de

carbone) maintenu dans une grille métallique cylindrique. Ce cylindre grillagé est placé pour l'exposition dans un corps poreux diffusant (« diffusion body », code 120), la diffusion se faisant uniquement sur la hauteur du tube et non sur les bases par son maintien dans un support (code 121). L'extraction doit ensuite être effectuée par agitation régulière du tube grillagé dans 2 ml de sulfure de carbone. Par commodité nous avons effectué cette extraction par sonication (agitation par ultrasons), ce qui, en outre, est plus efficace (nous avons d'ailleurs vérifié la qualité de cette extraction par une deuxième extraction).

L'analyse qualitative et quantitative est effectuée par couplage GC/MS au moyen d'un appareil AGILENT TECHNOLOGIES GC 6890/MSD 5973.

Piégeage dynamique des COV

Le piégeage est effectué sur des tubes SKC réf. 226-01. Pour pouvoir comparer avec les résultats obtenus par les piégeages statiques, nous avons utilisé uniquement les tubes à charbon actif. L'aspiration est effectuée par une pompe ARELCO avec un débit étalonné et réglé à un l/min. L'extraction est effectuée par sonication avec la quantité minimale de sulfure de carbone (environ 0,7 g) définie par pesée.

Prélèvements gazeux

Les prélèvements gazeux sont effectués dans des ampoules en verre d'environ 200 cm³ munies de deux robinets en Téflon et d'un septum interchangeable. Le dosage est effectué par couplage GC/MS sur un prélèvement de 2 cm³ avec une seringue à gaz.

Chromatographie portable

Microchromatographe AGILENT P200H

Nous avons choisi pour cette étude un microchromatographe AGILENT à entrées chauffées (pour éviter les effets mémoire) équipé de deux colonnes microbores de 0,1 mm de diamètre, une colonne OV1 de 8 m de longueur pour l'étude des COV, une colonne Poraplot U de 6 m de longueur pour l'étude des gaz majoritaires du biogaz, CH₄, CO₂, H₂O et aussi H₂S.

La présente étude est conduite avec la colonne OV1 (température de 160 °C, pression de 27,2 PSI d'hélium Air Liquide N55), les temps d'aspiration sont variables, nous avons essentiellement travaillé avec des durées d'aspiration de 20 s et des temps d'injection de 200 ms (possibilité de 5 à 225 ms).

PHOTOVAC VOYAGER

Cet appareil extrapolé des technologies de laboratoire, utilise des colonnes capillaires de 4 à 20 m de longueur. La combinaison de trois colonnes, A, B ou C (A pour les COV lourds, C pour les COV légers et B pour les produits intermédiaires) est censée permettre une large gamme d'analyses. Il existe deux types de détecteurs possibles (PID ou ECD).

Nous avons choisi le premier à cause de la trop grande sélectivité de l'ECD, les produits ainsi détectables (dérivés halogénés) ne correspondant pas de plus au domaine de l'étude.

Il est équipé de deux dispositifs d'injection (gaz par aspiration et liquide via un septum). Nous avons utilisé seulement l'injection gaz : l'aspiration automatique est effectuée pendant 20 s avec un temps d'injection dans la colonne B de 2 s (colonne B SUPELCOWAX 10TM de 20 m de long, 0,32 mm de diamètre et 1 µm d'épaisseur de phase).

Le PHOTOVAC est plus sensible que le P200H grâce à son détecteur PID, mais le temps d'analyse, variable selon les colonnes ($t_A > t_B > t_C$), peut atteindre 3 200 s pour la colonne A.

Les études sur sites ont été conduites avec ces deux appareils, mais la définition des modes opératoires, conditions d'utilisation et étalonnages a été effectuée au laboratoire. Ceci nous a permis de comparer les performances d'autres appareils ou adaptation sans opération sur site.

Étalonnages et validations

Le but du présent travail étant de définir les conditions d'application des différentes techniques à notre disposition, nous avons dans un premier temps effectué des premiers prélèvements sur les sites envisagés, et identifié les molécules présentes au laboratoire par couplage GC/MS (voir ci-dessous).

Étude de la conservation des prélèvements en ampoules

On a choisi le biogaz prélevé sur une canalisation de collecte pour envoi à une torchère afin d'étudier la conservation d'un prélèvement, les produits étant à ce niveau à concentrations élevées, donc faciles à suivre en microchromatographie (on est dans ce cas loin des limites de détection). Nous avons choisi la microchromatographie pour installer l'ensemble en chambre froide et éviter les perforations successives du septum susceptibles de créer des fuites faussant l'observation.

Dans le tableau 1 ci-après, nous observons qu'il faut mieux faire une analyse rapidement (moins de 5 h après le prélèvement), mais aussi que le refroidissement pour conservation peut fausser le résultat dans le cas d'un prélèvement contenant des quantités importantes de vapeur d'eau.

Étalonnage du couplage GC/MS

Un étalonnage externe et interne a été effectué à partir des mêmes solutions préparées et diluées 2, 4 et 8 fois à partir d'une solution mère à 10 ppm (10 mg/l) en dodécane.

Le couplage GC/MS étant utilisé pour analyser les solutions d'extraction des tubes à charbon actif, un étalonnage qualitatif est effectué par l'intermédiaire des temps de rétention et un étalonnage quantitatif à partir des solutions ci-dessus. Nous avons validé ces résultats par mesure gravimétrique de la quantité de toluène adsorbé, dans un tube SKC à charbon actif, placé à la sortie d'une thermobalance Mettler TG 50 balayée à température constante de 35 °C par un flux d'azote de 150 ml/min. Ceci permet de valider à la fois l'étalonnage du GC/MS et l'extraction par sonication au sulfure de carbone (voir ci-dessous), car la quantité de toluène évaporée dans la thermobalance est intégralement retrouvée par dosage de la solution d'extraction.

Étalonnage des chromatographes portables

Les chromatographes portables utilisés (PHOTOVAC VOYAGER et AGILENT µGC) ont été étalonnés selon trois techniques différentes :

- à partir de mélanges gazeux étalons commerciaux ;
- à l'aide de sacs Tedlar dans lesquels les solvants ont été injectés à la microseringue [16] ;
- par couplage TG/GC [16].

Avant étalonnage, des conditions analytiques ont été définies dans plusieurs « méthodes » chromatographiques (température de colonne, temps d'aspiration, temps d'injection, etc.) afin de garder les mêmes conditions opératoires pour l'étalonnage et l'analyse.

Tableau 1.
Variation de la composition* d'un prélèvement de biogaz en ampoule.
Variation of the composition of biogas sampling in ampoule.

Temps** heures	Température °C	N ₂ , O ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ S ppmv
0	25	65,4	19,1	15,5	698
5	7	57,7	23,4	18,9	921
9	7	84	8,9	7,1	371
46	7	89	5,8	5,2	238

* La composition a été recalculée en éliminant la fraction de vapeur d'eau (condensation plus ou moins partielle), à partir des mesures en concentration volumique.

** Le temps est compté à partir du prélèvement dans l'ampoule.

Étalonnage des tubes de prélèvement

Les tubes GRADKO sont commercialisés, analyse comprise, par le laboratoire GRADKO.

Les tubes RADIELLO, utilisent le GC/MS pré-étalonné. Le calcul des concentrations obtenues avec les tubes RADIELLO a été effectué en utilisant la

$$\text{formule « constructeur » } C [\text{mg/m}^3] = \frac{m [\mu\text{g}] \times 1\,000}{Q [\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}] \times t [\text{min}]}$$

où $m[\mu\text{g}]$ est la masse en μg de polluant trouvé dans les 2 ml de CS_2 extractant, t le temps d'exposition du tube en minutes et Q un facteur de diffusion spécifique à chaque produit.

Les tubes SKC ne nécessitent pas d'étalonnage particulier puisque le temps d'aspiration est mesuré (donc le volume de gaz pris en compte) et la quantité adsorbée est déterminée par GC/MS. Toutefois, comme nous l'avons signalé ci-dessus, le montage d'un tube SKC en sortie de microbalance permet de valider l'ensemble de la démarche opératoire.

Comparaison des résultats des prélèvements et analyses à l'aide des tubes SKC (aspiration) et RADIELLO (statique)

La comparaison a été effectuée au laboratoire, dans un volume clos de 20 m^3 , maintenu à 20°C , avec des récipients ouverts contenant les COV concernés (le benzène a ici été éliminé à cause de l'exposition du manipulateur). Les capteurs ont été placés côte à côte (distance inférieure à 5 cm), en alternance (un tube SKC, puis un tube RADIELLO, etc.) pour limiter les erreurs dues à un éventuel manque d'homogénéité des concentrations dans l'enceinte d'exposition. Les tubes statiques ont été exposés pendant 49 h et les tubes à piégeage dynamiques ont été exposés pendant 37 et 57 min, avec un débit de gaz de 1 l/min, estimant les temps de prélèvement suffisants pour prendre en compte les fluctuations inévitables de concentration, la quantité maximale adsorbée restant inférieure aux consignes « constructeur » (10 mg maximum).

La différence de temps de prélèvement entre les tubes SKC et RADIELLO est impossible à éviter, car elle est due à la différence de technique de prélèvement (statique ou dynamique).

L'ordre de grandeur est toujours le même (Tableau 2), ce qui valide les deux types de prélèvements.

Nous pensons que la différence (répétitive avec les tubes exposés) est due à la diffusion imparfaite du produit dans le charbon actif, d'autant plus que des produits de formules voisines (BTEX) donnent pratiquement le même rapport.

Nous garderons toutefois les deux types de résultats, car cette expérience a été effectuée dans un volume totalement clos, sans aucun déplacement d'air à l'intérieur du volume alors que les expositions sur site sont soumises au vent, ce qui augmente la diffusion et donc diminue ce rapport SKC/RADIELLO, de façon variable, selon les conditions météorologiques.

Mesures sur site

Un grand nombre de mesures a été effectué sur quatre centres d'enfouissement techniques d'ordures ménagères : deux en Espagne et deux en France. L'ensemble des résultats est en cours d'exploitation [17], mais le degré actuel d'avancement de cette exploitation nous permet de définir les conditions de fiabilité de chaque analyse en fonction de la technique et des paramètres utilisés.

Tout d'abord, les niveaux de concentration mesurés avec des tubes GRADKO sont sur site systématiquement très inférieurs aux valeurs données par les tubes SKC et RADIELLO. Ceci est dû à la morphologie différente de la zone d'adsorption, conçue, à notre avis, pour le prélèvement d'une pollution de gaz chauds, migrant verticalement (pollution urbaine). Comme, de plus, les résultats des autres techniques utilisées sont comparables entre eux et présentent une cohérence dans la variation des réponses (voir ci-dessous), nous avons abandonné les tubes GRADKO pour ce type d'étude.

Influence du temps de prélèvement

Pour une prise d'information cohérente, nous avons travaillé sur un seul polluant, le benzène, et examiné les résultats obtenus par prélèvement

Tableau 2.
Comparaison au laboratoire des résultats obtenus avec les tubes RADIELLO et SKC.
Comparison of laboratory tests between RADIELLO and SKC trapping tubes.

Produit	Tube SKC mg/m ³	Tube RADIELLO mg/m ³	Rapport SKC/RADIELLO
Toluène	45,65	17,3	2,64
Éthylbenzène	13,60	5,22	2,60
α -Pinène	4,19	4,46	0,94
Nonane	16,43	14,8	1,11
Triméthylbenzène	5,95	1,91	3,11
Ortho-xylène	12,27	4,66	2,63

statique (15 j d'exposition), prélèvement dynamique (1 à 2 h d'aspiration) et dosage chromatographique sur site (échantillonnage de 0,2 à 20 s), tout ceci sur le même lieu, les prélèvements se superposant.

Les résultats ainsi obtenus sont schématisés dans la figure 1 qui appelle les commentaires suivants :

- plus le temps d'échantillonnage est court, plus la dispersion des résultats est importante ;
- cette dispersion n'est pas symétrique, car les mesures chromatographiques et les prélèvements par aspiration sont déclenchés lors des pics de pollution détectés de façon olfactive.

Les deux extrémités de cet « entonnoir » de distribution de résultats paraissent utilisables pour :

- les mesures par tubes statiques (ici 14 j) pour une mesure de pollution moyenne ;
- les analyses chromatographiques (0,2 à 20 s), pour la détermination de pics de pollution.

Pour vérifier la pertinence de ce dernier résultat,

nous avons comparé à l'intérieur de cette fourchette (0,2 à 20 s) les résultats obtenus sur plusieurs COV, en des points différents à l'aide des chromatographes AGILENT P200H (échantillonnage 0,2 s), et PHOTOVAC VOYAGER (échantillonnage 20 s).

La comparaison des résultats obtenus montre que les résultats mesurés en parallèle avec le μ GC AGILENT et le PHOTOVAC VOYAGER sont plus élevés pour le premier : l'aspiration étant plus courte (200 ms au lieu de 2 s), l'analyse est plus centrée sur le sommet du pic de pollution. Cette comparaison des résultats en fonction des temps de prélèvement confirme la tendance décelée dans la figure 1.

Il apparaît donc indispensable, pour définir une stratégie de diagnostic des rejets, de prendre en compte les qualités et les défauts de chaque capteur. Par exemple, le μ GC AGILENT n'est pas l'appareil le plus sensible, mais il est celui qui autorise le plus faible temps de prélèvement, ce qui permet de mettre en évidence des pics de pollution très courts.

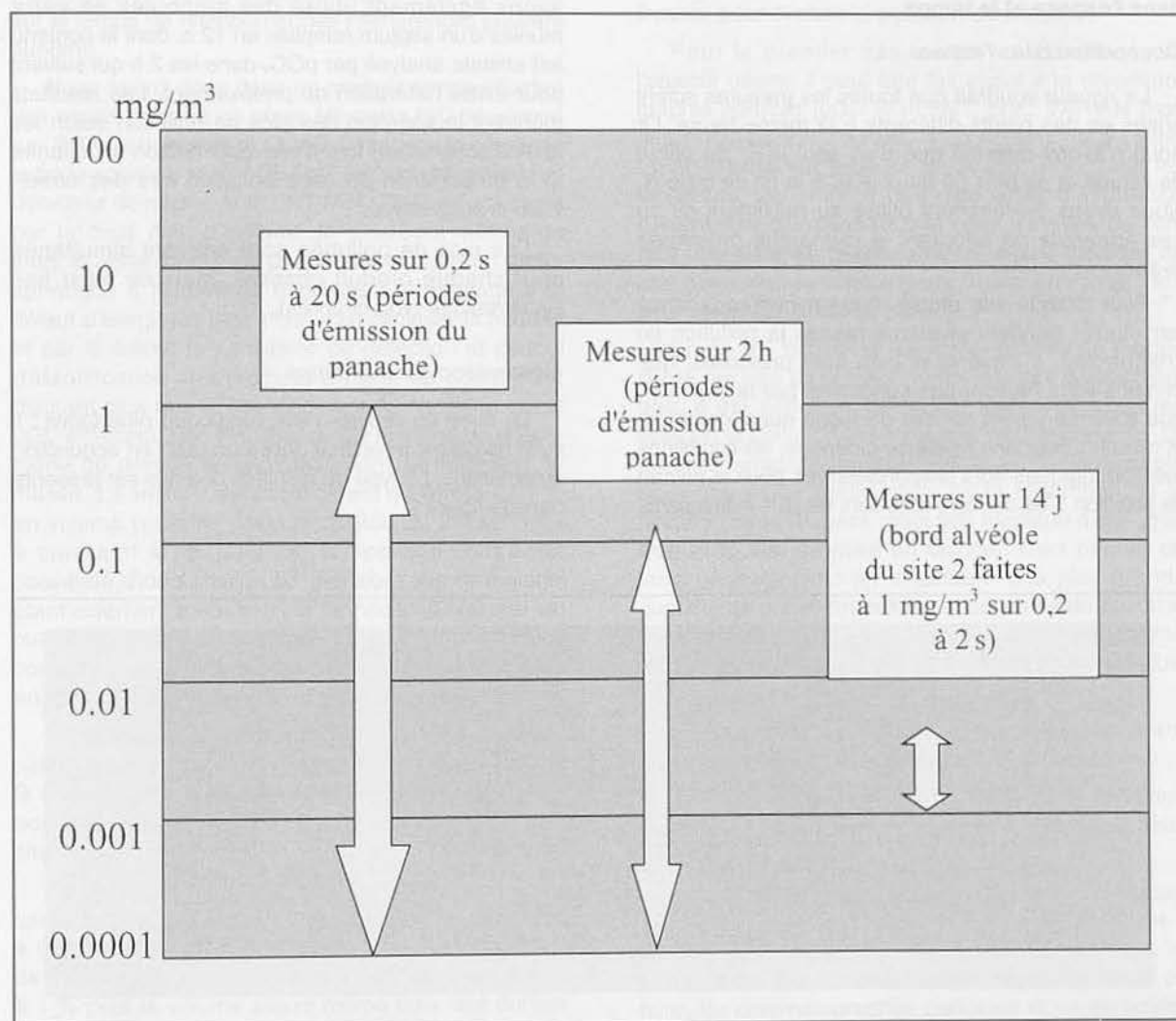


Figure 1.
Fourchettes des concentrations en benzène (mg/m^3) mesurées dans les ambiances des sites avec différents temps de prélèvement.

Variation of analysis results of benzene with sampling durations.

Tableau 3.

Comparaison des résultats obtenus sur site avec les chromatographes AGILENT P200H et PHOTOVAC VOYAGER.

Comparison of analysis results on site obtained by means of AGILENT P200H and PHOTOVAC VOYAGER chromatographs.

Polluant/position de mesure*	Microchromatographe P200H mg/m ³	PHOTOVAC VOYAGER mg/m ³
Éthylbenzène/point A	6,6	0,58
Éthylbenzène/point C	3,2	2,2
Ortho-xylène/point A	7,8	1
Ortho-xylène/point E	0,18	0,0006
Tétrachloréthylène/point A	7,7	0,0004
Tétrachloréthylène/point B	0,25	0,13
Nonane/point A	0,79	0,14

* Les points A, B, C, E correspondent au repérage sur un des quatre sites étudiés, ces quatre points étant situés à l'intérieur du périmètre du centre d'enfouissement, mais en dehors de la zone de stockage des déchets.

Observation de l'évolution de la pollution dans l'espace et le temps

Observation dans l'espace

La rigueur voudrait que toutes les mesures soient prises en des points différents à la même heure. Or nous n'avons disposé que d'un seul µGC au début de l'étude et au plus de deux µGC à la fin de celle-ci. Nous avons évidemment utilisé au maximum ce ou ces appareils en adoptant la démarche présentée ci-après.

Pour chaque site étudié, nous avons commencé par étudier pendant plusieurs heures la pollution en chaque lieu. Il s'avère, et cela était prévisible, que certains lieux ne sont pas concernés par la pollution, que d'autres y sont soumis de façon quasi continue, et qu'enfin, pour une troisième catégorie, les conditions météorologiques sont prépondérantes pour le niveau de pollution. Ces derniers sites sont les plus intéressants

et pour multiplier les observations simultanées, nous avons également utilisé des ampoules en verre munies d'un septum remplies en 12 s, dont le contenu est ensuite analysé par µGC, dans les 2 h qui suivent pour éviter l'altération du prélèvement. Les résultats montrent la variation des pics de pollution selon les lieux d'observation lors d'une observation simultanée et la propagation de cette pollution lors des observations successives.

Les pics de pollution sont souvent simultanés pour chaque produit observé, mais ce n'est pas systématique (voir ci-après).

Observation dans le temps

La mise en œuvre a été beaucoup plus facile : il suffit de placer à l'endroit désiré un µGC en acquisition automatique. Le type de résultats obtenus est présenté dans la figure 2.

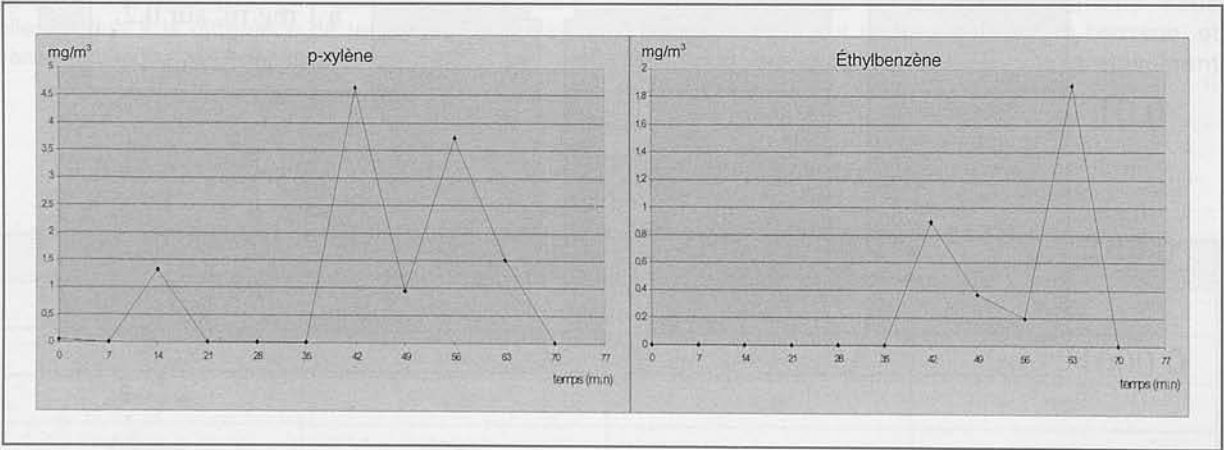


Figure 2.

Suivi par microchromatographie des concentrations de polluants en fonction du temps.

Analyses ciblées sur les temps de rétention de 2 BTEX : éthylbenzène et para-xylène.

Microchromatographic results. Analysis from retention times of two BTEX : ethylbenzene and para-xylene.

Les mesures ont été effectuées en bord d'alvéole, à 1 m au-dessus du sol de bordure.

Les résultats confirment la grande variation des concentrations de polluants dans l'air avec le temps et la non-simultanéité des pics de pollution dus aux divers polluants.

Proposition d'une méthodologie de mesure des rejets de COV par les centres d'enfouissement techniques d'ordures ménagères

Améliorations technologiques en cours

Les dosages effectués au laboratoire après adsorption sur site présentent l'avantage de pouvoir doser quantitativement et qualitativement, en routine, des concentrations de polluants très inférieures à la partie par million (ml m^{-3}) dans la solution d'extraction. Par contre, les μGC permettent facilement un dosage quantitatif, mais l'identification est basée uniquement sur le temps de rétention et des interférences peuvent survenir.

Nous avons donc dans un premier temps effectué des essais avec un couplage Microgaz 800 développé par SRA Instruments et QUAD Services : le couplage entre la sortie du μGC AGILENT P200H et l'entrée d'un détecteur de masse AGILENT MSD 5973 est effectuée par le biais d'un capillaire de plusieurs mètres de long, la perte de charge permettant la pression atmosphérique à l'entrée du capillaire. Ce montage a le défaut d'élargir les pics, donc d'en diminuer la hauteur et par là même la sensibilité de détection et surtout d'identification des produits à l'aide du quadripôle, d'autant plus que le branchement du capillaire sur le μGC est conçu non étanche, ce qui entraîne un phénomène de dilution à l'aspiration dans le détecteur de masse. La limite d'identification est de l'ordre de 1 % en volume (variable selon les polluants) et ceci nous a contraint à abandonner temporairement cette possibilité d'identification sur site alors que ce matériel étant aisément transportable ne nécessite qu'une alimentation 220 V monophasée pour fonctionner. Des contacts sont en cours avec SRA Instruments pour adapter une nouvelle interface plus performante.

N'ayant pour l'instant aucune possibilité d'identification fiable sur site, nous travaillons actuellement à la réalisation et à la validation d'un couplage GC/MS portable et utilisable facilement et rapidement sur site.

Le temps de piégeage peut maintenant être court car le montage d'un anémomètre sur l'aspiration relié à une centrale d'acquisition portable ALMENO (pas de mesure adaptable au besoin) permet de connaître à 1 % près le volume aspiré même pour des durées de l'ordre de 10 s.

La quantité adsorbée étant très faible, nous avons couplé à notre GC/MS une thermobalance Mettler Toledo TGA 851^e par l'intermédiaire d'une interface

munie d'un système de désorption flash (de 25 à 200 °C en 2 s) sur un tube en Tenax pour piéger les produits désorbés à partir de ce tube et introduire ensuite la totalité du prélèvement dans l'analyse GC/MS en une seule injection ponctuelle.

Les premiers essais indiquent une augmentation de la sensibilité d'un facteur de 10^3 par rapport à une extraction au CS_2 suivie d'une injection traditionnelle.

Nous utiliserons donc finalement ce dispositif à la fois pour identifier au laboratoire les traces de polluants présentes sur site mais aussi pour en faire le dosage quantitatif.

Proposition de méthodologie de suivi

Nous pouvons classer les prélèvements pour dosage en trois catégories : prélèvements instantanés pour observer les pics de pollution, prélèvements sur des durées moyennes (1 à 2 h) pour observer les variations journalières dues, par exemple, aux différences de température entre la nuit et le jour, et prélèvements sur de longues durées (8 jours à 2 mois) pour évaluer la pollution chronique.

Pour le premier cas, selon les conditions et l'objectif désiré, il peut être fait appel à la chromatographie portable (μGC AGILENT, μGC VARIAN (non utilisé ici) ou PHOTOVAC VOYAGER) ou à l'aspiration courte sur tube de piégeage. Pour tous les systèmes, les entrées des dispositifs d'aspiration doivent être orientées vers le sens d'arrivée du vent et à une distance raisonnable (plusieurs dizaines de cm) des surfaces solides (terre, murs, buissons, etc.) pour éviter les effets de paroi.

En ce qui concerne les prélèvements de longue durée, les pics de pollution n'interviennent évidemment pas. Il est judicieux de placer les tubes dans les lieux où la pollution est a priori la plus importante. La chromatographie portable est alors indispensable pour une étude préliminaire de la répartition de la pollution dans l'espace (coût très modique d'une analyse et facilité de mise en œuvre). Ceci permet de faire un diagnostic en effectuant une plus grande quantité de prélèvements dans les zones de pollution maximale et un minimum dans les zones non ou faiblement contaminées. Ceci correspond à une double préoccupation :

- limiter les analyses peu représentatives étant donné les coûts d'un prélèvement et d'une analyse ;
- suivre, selon le principe de sécurité, la pollution maximale pour connaître les effets des plus forts taux d'exposition.

Le même principe de sécurité nous oblige à effectuer des prélèvements de moyenne durée sur les « ondes » de pollution (répartition dans l'espace et dans le temps avec phénomènes de propagation). Pour ce faire, les chromatographes portables et en particulier les microchromatographes à courts temps de prélèvement et vitesse rapide d'analyse permettent de commencer le prélèvement dans les meilleures conditions.

Conclusion

Le suivi des rejets de COV par les centres d'enfouissement techniques d'ordures ménagères est difficile en raison de la variation très rapide de la pollution dans l'espace et dans le temps. Dans ces conditions, nous avons entrepris un travail visant à définir une méthodologie permettant l'observation la plus pertinente possible de ces émissions. Après une étude bibliographique approfondie et la réalisation d'essais sur des sites expérimentaux réels, une méthodologie globale de suivi des COV issus de CET a été proposée.

Cet outil nous permettra dans un deuxième stade de comparer les résultats obtenus sur plusieurs types de décharges dans leur morphologie, leur implantation géographique, la nature des déchets et la législation des pays concernés (France, Espagne, Roumanie, Moldavie, etc.).

Ce travail a été effectué avec le matériel disponible au moment de l'étude (1999-2001). Compte tenu de la demande des gestionnaires de plus en plus forte, la gamme des appareils utilisés évolue très rapidement. Dès leur validation, ces nouvelles potentialités devront être intégrées à la méthodologie proposée.

Remerciements

Ce travail a été possible grâce à l'accueil des organismes gestionnaires des quatre centres d'enfouissement technique étudiés, au soutien financier de l'Association RECORD et de l'ADEME, et à l'aide de la Communauté européenne, l'utilisation du matériel portable ayant été développée dans le cadre du contrat européen COPERNICUS ICT15-CT97-0803.

Mots clés

Décharge. Ordures ménagères. Composés organiques volatils, COV. Tubes adsorbants. Chromatographie en phase gazeuse.

Keywords

Landfill. Urban wastes. Volatile Organic Compounds, COV. Cartridges. Gas chromatography.

Références

1. Eitzer BD. Emission of volatiles organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environmental Science & Technology* 1995 ; 29 : 862-902.
2. Allen MR, Braithwaite A, Hills C. Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven UK Waste Disposal Sites. *Environmental Science & Technology* 1997 ; 31 : 1054-61.
3. Eklund B, Anderson EP, Walker BL, Burrows DB. Characterization of Landfill gas composition at the Fresh hills municipal solid-waste Landfill. *Environmental Science & Technology* 1998 ; 32 : 2233-7.
4. Popov V, Power H. Landfill Emission of Gases into the Atmosphere. WIT Press, Southampton 1999.
5. Christensen TH, Cossu R, Stegmann R. Landfilling of Waste : Biogas. E&FN Spon 1996 : 840 p.
6. Baldasano JM. La Emision de Gases de Efecto Invernadero y de COV's desde Vertederos. Antes y Después de la nueva Directiva. CONVERT'99. Madrid 17-18 Enero, 1999.
7. Le Cloirec P. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. Lavoisier Tec & Doc, Paris 1998.
8. Popescu M, Blanchard JM, Carré J. Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels. Lavoisier Tec & Doc, Paris 1998.
9. Air Methods Guide SUPELCO Bellefonte USA 1999 : 29.
10. Norme AFNOR NF X 43-252. Échantillonnage et analyse de polluants gazeux sur charbon actif. Prélèvement par pompage, 1991.
11. Norme NIOSH 5041A. Analysis for desorption of sorbent cartridges from volatile organic sampling train (VOST). Révision December 1996.
12. Normes AFNOR NFX 43 301, 1991 et NFT 35-004, 1990.
13. Norme AFNOR XP X31-612, 1997.
14. Tranchant J. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 4^e édition. Masson, Paris 1995 : 459-85.
15. Brookes BI, Young PJ. The development of sampling and gas chromatography-mass spectrometry analytical procedures to identify and determine the minor organic components of landfill gas. *Talanta* 1983 ; 30 : 665-76.
16. Carré J, Létoffé JM, Danatoiu C. Mise au point d'un couplage thermogravimétrie-microchromatographie. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2001 ; 65 : 699-709.
17. Baldasano JM, Carré J, Chiriac R, Gasso S. En cours de rédaction pour envoi à Waste Management.