



Development of Sampling and Analysis Methods to Identify and Quantify Gas Emissions in the Sewerage Network

Développement de Méthodes d'Echantillonnage et d'Analyse Pour Identifier et Quantifier les Emissions de Gaz en Réseau d'Assainissement

Marie Roveretto¹, Philippe Namour², Guy Raffin^{3*}

¹ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France

² Irstea, UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua CS 20244, F-69625 Villeurbanne, France

³ Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

Corresponding Author Email: Guy.RAFFIN@isa-lyon.fr

<https://doi.org/10.18280/i2m.200408>

RÉSUMÉ:

Received: 25 June 2020

Accepted: 4 February 2021

Mots-clés:

Emissions de gaz, composés organiques volatils (COV), réseau d'assainissement, canister, sac gonflable, thermodésorption-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Keywords:

gas emissions, volatile organic compounds (VOC), sewerage network, sampling, canister, Tedlar® air bag, thermal desorption-Gas chromatography -Mass spectrometry (TD-GC-MS)

Démographie et urbanisation croissantes ont des conséquences directes sur le fonctionnement des réseaux d'assainissement. Afin d'identifier, voire quantifier les gaz et les composés organiques volatils susceptibles d'être présents en réseau, des études méthodologiques de prélèvements en réseau, au moyen de sacs gonflables, canisters, tubes adsorbants, ont été explorées, et des méthodes d'analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont été mises au point. Les résultats obtenus permettent de proposer des améliorations des protocoles des prélèvements en réseau d'assainissement. La quantification des gaz est compliquée de par les faibles concentrations des espèces, l'hétérogénéité du milieu et une forte présence d'humidité.

ABSTRACT:

Increasing population and urbanization have direct consequences on the sewer functioning. In order to identify and quantify gases and VOCs likely to be present in the sewers, methodological studies of sampling in sewer using airbags, canisters and adsorbent tubes were assessed, and methods of analysis by GC-MS were developed. The results obtained lead to propose improvements to sampling protocols in the sewers. The gas quantification is complicated by low gas concentrations, environment heterogeneity and a high hygrometry.

1. INTRODUCTION

A ce jour, environ 50% de la population mondiale vit en zones urbaines et cette proportion ne cesse d'augmenter. Cet accroissement de population a des conséquences sur le fonctionnement des réseaux d'assainissement, et notamment sur l'accumulation de dépôts producteurs de gaz nocifs. L'émission de ces gaz nocifs représente un risque pour le personnel travaillant dans les réseaux d'assainissement [1]. De plus, il résulte de la migration de ces gaz des égouts vers l'air intérieur des habitations, une intrusion de vapeur nocive pour la santé humaine [2, 3]. Enfin, à ces risques s'ajoute les nuisances dues aux dégagements d'odeurs désagréables en zones urbaines densément peuplées [4].

Le gaz d'égout est un nom générique attribué à un mélange complexe de gaz et d'agents atmosphériques résultant du processus naturel de décomposition de la matière organique dans les eaux usées. En règle générale, les gaz préoccupants pour la santé humaine et l'environnement sont le méthane (CH₄), le sulfure d'hydrogène (H₂S), le protoxyde d'azote (N₂O), le diazote (N₂), l'ammoniac (NH₃), le dioxyde de carbone (CO₂) et le dioxyde de soufre (SO₂). Le CH₄ est produit dans des conditions d'anaérobiose par des bactéries méthanogènes présentes dans les biofilms et dépôts des égouts.

En effet, le CO₂ ou l'acétate, préalablement produits lors de la biodégradation de la matière organique forment du CH₄ grâce à des bactéries méthanogènes dites hydrogénéophiles ou bien méthanogènes acétoclastiques. La production de CH₄ représentait environ 70% de la perte totale de la demande chimique en oxygène (DCO) dissoute dans un réseau d'égouts à l'échelle du laboratoire [5]. Aussi, cette production et émission de CH₄ par les égouts peuvent être importantes en termes d'empreinte carbone globale des systèmes d'assainissement. Liu et al. [6] avancent une empreinte prudente d'environ 18%, qui devraient donc être pris en compte. Le CH₄ étant un puissant gaz à effet de serre (PRG 25), il est intéressant de pouvoir limiter sa production. De plus le CH₄ est très volatile, et présente une limite inférieure d'explosivité (LIE) de 5% en volume : concentration dans l'air à partir de laquelle le gaz peu s'enflammer ou exploser. Il comporte donc un risque au niveau de la sécurité surtout dans les réseaux où l'air est confiné [7, 8]. De la même manière que pour le CH₄, des bactéries sulfato-réductrices réduisent du sulfate ou des sulfures organiques en sulfure d'hydrogène. Le H₂S est un gaz inflammable, incolore, caractérisé par une odeur d'œuf pourri. Il est très toxique et à plus haute concentration provoque la perte de l'odorat, ce qui rend d'autant plus possible le cas d'intoxication grave [1]. Dans

l'atmosphère humide des réseaux d'assainissement, H₂S s'oxyde en acide sulfurique (H₂SO₄) provoquant ainsi l'acidification du milieu et la corrosion des infrastructures [4, 9]. Enfin N₂O est le gaz à effet de serre au plus important potentiel de réchauffement global (PRG : 265) devant le CO₂ (PRG : 1) et le CH₄ (PRG : 25). Les eaux usées sont les sixièmes sources d'émission de N₂O [10-12].

Les composés organiques volatiles (COV) sont des composés carbonés volatiles dans les conditions de température et de pression normales. Ils arrivent dans le ciel gazeux des égouts par diffusion et transfert de masse [4, 5, 13-15]. Ils peuvent provenir soit d'activités humaines (comme par exemple les solvants, de produits pétroliers, ou médicaments et additifs alimentaires) ou directement de l'écosystème (émission par la biocénose). Ils sont à l'origine, pour certains, de problèmes de santé et d'odeurs. Les principales familles de COV identifiées sont les suivantes : alcanes, aromatiques, organo-halogénés, organo-soufrés, cétones, alcools, phénols, terpènes, esters, acides carboxyliques, amines.

L'objectif ici a été de définir des protocoles de prélèvement et d'analyse les plus adaptés pour identifier le maximum de composés en réseaux urbains et d'aborder l'aspect quantitatif, que ce soit au niveau des gaz comme des COV. Une première partie décrira les techniques d'échantillonnage et d'analyse le plus souvent utilisées dans ce domaine. Le matériel et les méthodes utilisées ainsi que les sites étudiés seront détaillés dans une seconde partie. Pour finir, les résultats obtenus seront exposés et discutés dans la dernière partie.

1.1 L'analyse de gaz et de composés organiques volatils

Pour analyser et mesurer les composés de l'air une méthode d'échantillonnage ainsi qu'une méthode d'analyses appropriées sont indispensables. En ce qui concerne la méthode d'échantillonnage il existe des techniques dites par télé-détection (sans prélèvement, mesure directement dans l'air) ou bien des techniques qui nécessitent un prélèvement. Au cours des différents projets sur lesquels le laboratoire sera amené à collaborer, seule la technique de prélèvement est envisageable. L'analyse du prélèvement sera réalisée en laboratoire et non sur place. L'échantillon d'air est piégé et conservé afin d'être analysé plus tard [16, 17].

1.2 Les méthodes d'échantillonnage

Pour les prélèvements appelés « sans concentration » l'échantillon gazeux est directement prélevé dans un contenant, puis il peut être concentré sur des tubes remplis d'adsorbants par la suite avant l'analyse. Pour ce type d'échantillonnage il existe les canisters ou bien les sacs gonflables. Le canister (ou bouteille) est un récipient en acier inoxydable dans lequel le prélèvement d'atmosphère peut être effectué à l'intérieur, les parois sont inertes. Les volumes de canisters disponibles vont d'une dizaine de millilitres à quelques litres. Avant le prélèvement, le canister doit être mis sous vide puis rempli avec de l'air purifié plusieurs fois. Pour une décontamination optimale il est possible de chauffer modérément le récipient et/ou d'humidifier l'air pour désactiver les parois. Le canister doit être sous vide avant de prélever l'échantillon. Pour le remplir, le moyen le plus simple est de revenir à la pression atmosphérique par simple ouverture.

Si le délai entre le prélèvement et l'analyse est important il est préférable de remplir le canister en légère surpression à

l'aide d'une pompe en accord avec la réglementation "Atmosphères Explosives" (ATEX) (avec des membranes en Polytétrafluoroéthylène (PTFE)). Cela évite les contaminations par rétrodiffusion lors du stockage. Il faut aussi s'assurer de la stabilité du mélange étudié dans le canister. C'est une méthode plus efficace pour les composés légers par rapport à l'échantillonnage sur adsorbants ; les composés plus lourds ont plus de risques de s'adsorber sur les parois du canister [14, 16, 18].

Les sacs sont des poches en matière plastique, ils sont légers et facilement transportables. Il existe des volumes différents (de 0,5 à 100 L) et des matériaux différents de sacs. Les principaux polymères utilisés sont le Tedlar® (Polyvinyle fluoride), le Téflon® (PTFE : Polytétrafluoroéthylène), le Mylar™ (un type de polyester) et le Nalophan™ (polyéthylène téréphtalate). Ces types de sacs sont les plus imperméables et inertes aux gaz. Étant donné que les sacs ne comportent qu'un seul orifice, le remplissage se fait par dépression. Le sac vide est installé dans un caisson mis en dépression. La différence de pression établie permet de remplir le sac : c'est le principe du remplissage de nos poumons [4, 11].

Pour les prélèvements appelés « avec concentration », l'échantillon gazeux passe à travers un support solide pendant un temps donné. La ou les molécule(s) cibles recherchée(s) sont accumulées sur le support pendant le temps du prélèvement. L'échantillon est alors concentré. Le prélèvement peut être actif (il est contrôlé par une pompe et le volume prélevé est déterminé précisément grâce au débit de la pompe et à la durée du prélèvement) ou bien passif (le prélèvement passif ne requiert pas de pompe, l'échantillon gazeux est mis en contact avec le support. La ou les molécule(s) vont alors diffuser et se concentrer sur le support pendant la durée du prélèvement) [17, 18]. L'échantillon est pompé à travers un tube rempli d'un adsorbant sélectionné selon les composés d'intérêt, appelé « cartouche adsorbante ». La capacité de fixation dépend de l'adsorbant, du type de gaz, de la température et du débit. Le volume de l'atmosphère à prélever doit être inférieur au volume de perçage (c'est le volume d'échantillon à partir duquel le composé arrive à la sortie de la cartouche pour ne pas perdre de composés.

Cet aspect est très important lors de la quantification et ce volume doit être connu. Les tubes peuvent être désorbés thermiquement ou par un solvant [16, 18]. En l'occurrence les tubes seront désorbés thermiquement pour être ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse équipé d'un spectromètre de masse pour identifier les espèces présentes. Différents adsorbants existent et permettent de retenir un certain type de composé. Les polymères organiques (ex : tenax ou chromophobs) ou noirs de carbone graphité (carbopacks, carbotraps) sont utilisés pour retenir une plus grande gamme d'hydrocarbures de cinq à douze carbones, comme la plupart des COV non méthaniques [4, 9, 15]. Les tamis moléculaires graphitisés (carboxen) retiennent plutôt les composés de faibles masses (de deux à cinq carbones). Cependant la rétention de l'eau est non négligeable sur ce type de phase [17, 18]. Il existe des cartouches multi-adsorbants contenant trois types d'adsorbants afin de retenir une plage de composés plus importante [14]. D'après la littérature, les tubes Tenax permettent d'adsorber une large gamme de COV [17]. Pour les composés organiques volatils soufrés, les phases de type carbopaks semblent plus adaptées.

La micro-extraction sur phase solide (SPME) est une autre technique qui permet l'analyse des COV, moins coûteuse que

la désorption de cartouches puisqu'elle ne nécessite pas l'achat d'un thermodésorbteur. Elle consiste à exposer l'échantillon gazeux dans un vial à une fibre de silice recouverte d'une phase stationnaire. Cette fibre est fixée sur un piston et se rétracte une fois le prélèvement terminé. Les composés sont directement thermo-désorbés dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse [18].

Pour les gaz comme le CH₄, le N₂O, ou encore le CO₂ une technique consiste à mesurer ces gaz dissous : de l'eau est prélevée dans un vial, puis la phase gazeuse en équilibre avec le liquide est analysée. La concentration de composés dissous est obtenue en considérant l'équilibre [11].

1.3 Analyse par des gaz et des composés organiques volatils

Pour répondre aux besoins analytiques des projets, l'analyse en ligne ou par analyseurs automatiques n'est pas réalisable avec les appareils analytiques du laboratoire [10, 11, 16, 19]. Ici, seules les techniques analytiques utilisées au laboratoire seront développées.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique analytique séparative. Les composés sont séparés dans une colonne contenant une phase stationnaire avec laquelle les composés ont plus ou moins d'affinité. Un gaz vecteur, dans la majorité des cas inerte, transporte les composés à travers la colonne. En sortie de la colonne les composés sont détectés grâce à un détecteur adéquat. Cette technique peut fonctionner en injection directe à l'aide d'une seringue étanche au gaz ; l'échantillon est injecté directement dans le chromatographe par l'intermédiaire d'un injecteur comprenant un septum pour introduire le mélange et un liner chauffé pour vaporiser la substance qui sera alors engagée dans la colonne après un rapport de split connu variant de zéro pour des injections dites « On column » ou à plusieurs pourcents. Pour une meilleure reproductibilité il est préférable d'utiliser une vanne à gaz manuelle ou automatique [18, 20]. La technique de thermodésorption est très utilisée et permet la désorption des échantillons prélevés sur tubes d'adsorbant. Les cartouches d'adsorbants contenant l'échantillon sont balayées d'un gaz inerte dans l'unité de désorption thermique chauffée. Pour une meilleure résolution des pics, la désorption se fait en deux étapes pour assurer une bonne injection sous forme d'un créneau étroit et rapide : focalisation des composés et désorption. Les composés sont désorbés du tube sur un piège (de même composition que le tube adsorbant) qui est refroidi par un fluide cryogénique ou électriquement par effet Peltier. Ensuite le piège est chauffé très rapidement pour désorber les composés dans un temps très court, de l'ordre de quelques secondes [9, 14, 21].

Comme système de détection il existe des détecteurs non spécifiques qui conviennent très bien à la détection de composés organiques volatils ou de gaz : détecteur à conductivité thermique, détecteur à ionisation de flamme (DIF) ou encore détecteur à photo-ionisation. D'autres détecteurs plus sélectifs sont adaptés à des COV spécifiques comme le détecteur à capture électronique pour les COV halogénés ou bien le détecteur thermoionique pour les COV azotés. Ces détecteurs ne sont pas adaptés quand les composés recherchés sont inconnus et qu'il s'agit d'une investigation des COV en présence comme pour cette étude. Dans ce cas, la spectrométrie de masse (SM) est une technique analytique permettant la détection, l'identification et la quantification de molécules très largement utilisées. Cette technique repose sur la mesure des masses/charges (m/z) des ions qui sont produits. Cette technique peut être couplée à la chromatographie en

phase gazeuse et permet la détection ainsi que l'identification des molécules après séparation.

La micro-chromatographie suit le même principe que la chromatographie en phase gazeuse mais permet la séparation de mélange gazeux en moins de trois minutes. Le micro-chromatographe est composé de plusieurs modules chacun constitué d'un injecteur automatique, d'une colonne capillaire et d'un détecteur à conductivité thermique (ou catharomètre). Les modules peuvent avoir leur propre gaz vecteur. L'échantillon est entraîné dans l'appareil grâce à une pompe, puis partagé entre les différents modules par des injecteurs automatiques. Le fait d'avoir plusieurs colonnes de petites tailles dans un même appareil permet de séparer plus de composés et en un temps très court souvent inférieur à deux minutes. Cette technique permet l'analyse de gaz tels qu'O₂, N₂, CH₄, H₂S. Des injections de ces gaz standards permettent l'identification des gaz échantillons par leurs temps de rétention ainsi que la quantification.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Sites échantillonnés

Les prélèvements en réseaux urbains ont été réalisés sur différents sites de la Métropole Lyonnaise (Tableau 1) avec une équipe professionnelle habilitée à intervenir en réseau afin de sécuriser la zone et de travailler avec le port des équipements de protection individuelle (EPI) réglementaires et après avoir reçu une formation spécifique nécessaire avant de descendre dans un réseau d'égout.

2.2 Méthodes de prélèvements

Trois systèmes de prélèvement de gaz disponibles ont été étudiés (sacs gonflables, canisters et tubes adsorbants).

2.2.1 Sacs gonflables

Les sacs gonflables utilisés sont des poches en matière plastique, légers et facilement transportables. Il existe des volumes différents (de 0,5 à 100 l) et des matériaux variés. Les principaux polymères utilisés sont le polyfluorure de vinyle (PVF, Tedlar®), le polytétrafluoro-éthylène (PTFE, Téflon®), et le polytéréphtalate d'éthylène (PET, Mylar®, Nalophan®). Ces sacs sont les plus imperméables et inertes aux gaz. Ils ne comportent qu'un seul orifice et le remplissage demande une aspiration selon un principe du remplissage similaire à celui des poumons ou soufflets (les deux parois du sac sont écartées afin de forcer l'entrée du gaz dans le sac). Des sacs gonflables Tedlar® commercialisés par la société Supelco ont été utilisés pour cette étude.

Pour contrôler le débit de remplissage d'un sac gonflable, celui-ci est relié à une pompe ATEX par l'intermédiaire d'une vanne et de raccords en Téflon®/silicone. Le débit souhaité peut être réglé en ouvrant plus ou moins la vanne. En connaissant le volume du sac à remplir et le débit de la pompe, le temps de prélèvements est alors calculé. Il est recommandé de remplir les sacs jusqu'à 90% de leur capacité pour minimiser l'adsorption de certains composés organiques sur les parois. La pompe ATEX utilisée pour les prélèvements des sacs gonflables, doit être étalonnée au préalable afin de connaître le débit réel et juste. Cet étalonnage a été réalisé sur une gamme de 1 à 100 ml/min au moyen d'un débitmètre de référence à gaz modèle Definer 220 de la marque BIOS.

Table 1. Sites de prélèvements des gaz en réseaux d'assainissement

N°	Site	Type de bassin drainé	Date	Commentaires
1	Rue de Brest (Lyon)	Urbain centre	08/06/2016	Prélevés par des personnes du laboratoire, accompagnées par du personnel des réseaux urbains du Grand Lyon, rue de Brest à Lyon. La température était particulièrement élevée lors du prélèvement, et il y avait environ 70 cm d'eau dans le réseau.
2	Rue Joannès Raclet (Jonage)	Urbain	16/06/2016	Réalisé uniquement par le personnel des réseaux urbains.
3	Rue de la fibre française (Irigny)	Zone périurbaine industrielle	12/07/2016	Prélevés dans la zone industrielle où des COV pouvaient être présents, par les agents avec les appareils respiratoires isolant (ARI) dans les réseaux et par des personnes du laboratoire depuis la surface en ouvrant un tampon.
4	Cours Emile Zola (Villeurbanne)	Urbain	22/07/2016	Des travaux étaient en cours et pouvaient favoriser l'émission de H ₂ S (les poches de gaz percées) dans les réseaux très près du point de prélèvement, réalisé depuis la surface (tests de préconcentration de H ₂ S sur les tubes adsorbants charbon actif/zéolithe).
5	Rue de l'égalité (Vaux-en-Velin)	Zone périurbaine	29/07/2016	Juste après un curage du réseau susceptible de libérer des gaz emprisonnés dans les sédiments.

2.2.2 Canisters

Dans ce cas, le prélèvement d'atmosphère est effectué au moyen d'une ampoule ou bouteille en acier inoxydable sous vide appelée canister (Swagelok), d'un volume de 500 ml, dont les parois internes sont inertes. Il en existe de différents volumes.

Avant le prélèvement, le canister est mis sous vide puis rempli avec de l'air purifié en trois cycles. Pour une décontamination optimale il est possible d'humidifier l'air pour désactiver les parois et/ou de chauffer modérément le canister à une température d'environ 40°C. Le canister doit être sous vide avant de prélever l'échantillon.

Le prélèvement s'effectue simplement en revenant à la pression atmosphérique par ouverture du robinet du canister. Si le délai entre le prélèvement et l'analyse risque d'être important il est préférable de remplir le canister en légère surpression à l'aide d'une pompe en accord avec la réglementation ATEX (avec des membranes en polytétrafluoro-éthylène : PTFE). Cela évite les contaminations par rétrodiffusion lors du stockage. Il faut aussi s'assurer de la stabilité du mélange étudié dans le canister.

2.2.3 Tubes adsorbants

Nous avons retenu deux phases pour notre étude : le charbon actif de taille de particule de 100 mesh (CAS : 7440-44-0, 149 µm), et la zéolite (CAS : 1318-02-1) toutes deux commercialisées par Sigma-Aldrich. Ce sont deux phases douées d'une grande capacité d'adsorption des gaz.

La zéolithe est un aluminosilicate cristallin qui contient des pores de taille régulière (< 2 nm), contenant de l'eau adsorbée ainsi que des cations compensateurs, c'est un tamis moléculaire qui possède une importante surface spécifique (100 à 800 m²/g). L'eau est facilement perdue par chauffage et ré-adsorbée au contact d'une atmosphère humide. Elle est utilisée pour éliminer les produits soufrés des gaz ainsi que certains composés organiques volatils.

Le charbon actif est un matériau carboné présentant une grande surface spécifique (400 et 2500 m²/g). Tout comme la zéolithe, il sert de filtre pour éliminer les produits soufrés des fumées. Il adsorbe certains composés très volatils.

Tout comme pour le prélèvement avec les sacs, une pompe ATEX préalablement étalonnée et à débit contrôlé est utilisée pour les prélèvements sur tubes.

2.3 Analyses des gaz et des composés organiques volatils

2.3.1 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les analyses du contenu des sacs sont effectuées avec un couplage chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse sur des appareils Agilent Technologies (CPG 6890/SM 5975). Le logiciel MSD Chemstation pilote les appareils et permet le retraitement des données. Deux colonnes ont été utilisées, une colonne capillaire Agilent Technologies GasPro (L = 60 m ; dc = 0,320 mm, et une colonne capillaire PoraPLOT Q (L = 50 m ; dc = 0,320 mm ; épaisseur de film = 10 µm). Le gaz vecteur est de l'hélium à un débit de 1,5 ml/min. Les gaz sont injectés par une boucle interne d'échantillonnage de 250 µl reliée à l'injecteur de CPG. Un gradient de température est effectué de 35 à 250°C avec des montées en températures de 10 et 15°C/min.

Les analyses de composés organiques volatils et de gaz sur tubes adsorbants sont réalisées sur un couplage en ligne par thermo-désorption avec un appareil Markes UNITY 2, équipé d'un passeur Ultra TD, suivi d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse (Agilent Technologies (CPG 6890 / SM 5973)). Les conditions de désorption sont les suivantes :

- désorption pendant 5 min à 160°C,
- température du piège : -10°C pendant 5 min puis chauffe très rapide en quelques secondes à 330°C,
- température de la ligne de transfert du thermodésorbeur/CPG à 180°C.

La séparation s'effectue sur une colonne capillaire Agilent Technologies GasPro (L = 60 m ; dc = 0,320 mm). Le gradient de température est le suivant : 35°C pendant 5 min, rampe de 10°C/min jusqu'à 80°C puis gradient de températures de 15°C/min jusqu'à 250°C.

2.3.2 Micro-chromatographie en phase gazeuse

Les canisters contenant les gaz à analyser sont connectés directement au micro-GC (micro-GC 3000A commercialisé par la société SRA Instruments) pour permettre l'analyse de l'air emprisonné. Le micro-GC comporte trois modules équipés de trois colonnes différentes permettant des analyses rapides des gaz d'intérêt grâce aux polarités différentes des colonnes. Le logiciel Soprane v3.3.3 permet le pilotage et le retraitement des données.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Optimisation des méthodes de prélèvement et d'analyse des gaz prélevés

3.1.1 Etalonnage

Pour quantifier les gaz il faut tracer une courbe d'étalonnage sur plusieurs niveaux de concentrations. Les bouteilles de gaz étalon étant onéreuses, il est intéressant de pouvoir les diluer. Quatre bouteilles étalon contenant CH₄, N₂, CO et CO₂ pures seront diluées grâce à un dilueur développé au laboratoire afin de produire les différents mélanges de ces quatre gaz à des concentrations connues nécessaires à l'étalonnage.

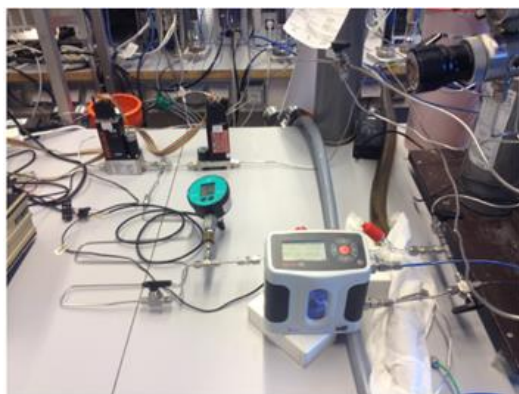


Photo 1. Dispositif dilueur utilisé pour l'étalonnage des gaz

Le dilueur est composé de deux régulateurs de débits massiques et d'un boîtier électronique les alimentant en tension (Photo 1). A l'intérieur de ce boîtier, un potentiomètre permet de réguler des tensions envoyées à chacun des deux régulateurs. L'un sert à réguler le débit du gaz étalon, l'autre à réguler le débit du gaz diluant. Une longueur suffisante de tube inox en forme de serpentín permet au mélange de s'équilibrer. Les débits, pour chacun des régulateurs, sont mesurés avec exactitude. La dilution réalisée est calculée grâce au rapport du débit du gaz étalon sur le débit total mesuré (débit de l'étalon + débit du diluant). Les trois débits ont été mesurés indépendamment pour tous les essais présentés. Afin de

réaliser l'étalonnage dans les mêmes conditions que la prise d'échantillons, les gaz étalons sont prélevés à l'aide d'une seringue et injectés par une vanne 6 voies automatique gérée par le CPG-SM. Le mélange obtenu en aval du dilueur est donc recueilli dans une ampoule à gaz. Elle comporte deux vannes aux extrémités pour isoler le mélange et un septum au centre pour effectuer le prélèvement à l'aide d'une seringue.

3.1.2 Evaluation du dilueur

Dix injections ont été réalisées pour un même mélange afin de prendre la moyenne pour le point qui servira d'étalonnage et pour estimer l'incertitude lié au prélèvement et à l'injection d'après la formule :

$$\bar{x} \pm t_c \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Avec :

\bar{x} : moyenne des n mesures

t_c : variable de Student

σ : écart-type des n mesures

n : nombre d'injections

Les coefficients de la courbe d'étalonnage, ainsi que les incertitudes sur les résultats pour un chargement de la boucle avec un volume de 1 ml, sont répertoriés dans le Tableau 2. Le choix d'un volume de 1 ml permet un test lorsque les quantités échantillons gazeux disponibles sont très faibles.

3.1.3 Volume d'injection

Dans les réseaux, les concentrations des gaz sont très variables (quelques $\mu\text{l}/\text{m}^3$ à plusieurs centaines de ml/m^3) c'est pourquoi le temps d'injection maximale sera sélectionné pour les essais et les échantillons inconnus. Cependant il faudra s'assurer que ce temps d'injection ne sature pas le détecteur ; sinon il faudra le diminuer et sélectionner un temps permettant d'être le plus sensible possible. Des volumes de prélèvements de 1 à 10 ml de gaz étalon de concentrations élevées (15%), ont été testés. Les surfaces moyennes des pics sur six injections montrent, après analyse par CPG-SM, que la meilleure répétabilité est obtenue avec un volume de remplissage de la boucle d'injection d'au moins 8 ml (Tableau 3). Même si des volumes inférieurs de prélèvement (comme avec 1 ml) donnent des répétabilités acceptables.

Table 2. Coefficients de la droite d'étalonnage pour un chargement de la vanne de 250 μl avec un volume de 1 ml

Paramètre	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
Pente	5 245 155	2 091 777	226	1516
Ordonnée à l'origine	0	0	0	0
Coefficient de détermination R ²	0,9813	0,9498	0,9859	0,9763
Incertitude (%) ^b	2,3	2,4	4,3	3,0

a) Etalonnage réalisé avec l'extraction à la masse $m/z=16$

b) Somme de l'incertitude calculée et de l'incertitude sur les bouteilles étalons (2%)

Table 3. Moyenne, écart-type et coefficient de variation (CV%) sur six injections pour un chargement de la vanne de 250 μl avec un volume de 8 ml

Paramètre	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂
Moyenne	3 559 601	41 744 674	34 354 034
Ecart-type	7 925	147 690	59 568
CV (%)	0,2	0,4	0,2

3.1.4 Stabilité des composés organiques en sac Tedlar®

Afin d'étudier la stabilité du prélèvement de gaz en sac

gonflable, des sacs Tedlar®, ont été remplis avec un mélange de onze gaz et l'évolution des concentrations de ces onze gaz ont été suivies. Les coefficients de variation sur les moyennes des surfaces des pics obtenus (Tableau 4) sont calculés pour comparer les résultats obtenus suite au premier jour de stockage (1 et 2 jours), et suite au deuxième jour de stockage (2 et 3 jours).

Les CV% augmentent significativement entre les deux premiers jours (jours 1 et 2) et les deux derniers (jours 3 et 4). Le suivi des surfaces de pics analytiques des onze gaz sur sept jours est tracé (Figure 1). Les concentrations de gaz analysés

restent stables pendant les deux premiers jours, et ensuite les concentrations diminuent de manière significative. Aussi, les prélèvements de gaz réalisés en sac gonflable doivent être analysés au plus vite dans les deux jours suivant le prélèvement pour être le plus représentatif des concentrations réelles du site.

Table 4. Moyennes et coefficients de variation (CV%) sur les surfaces obtenues sur sacs Tedlar®, des mesures effectuées après un stockage de 2 jours et de 3 jours

Gaz	Jours 1 et 2		Jours 2 et 3	
	Moyenne	CV (%) ^a	Moyenne	CV (%) ^a
Méthane	5 315	3,92b	5 058	11,32b
Ethane	231 527	0,99	223 479	4,07
Dioxyde de C	261 144	0,81	255 538	3,93
Ethylène	127 109	0,05	122 261	5,55
Acétylène	79 226	3,73	73 839	6,32
Propane	378 990	0,02	367 141	4,58
Cyclobutane	438 926	0,65	421 311	5,23
Butane	701 230	0,69	676 847	5,81
Butène	699 094	0,05	670 290	6,13
Pentane	108 449	0,22	104 372	5,30
Hexane	154 651	1,09	152 961	2,67

a) Variation entre le jour x et x+1

b) Le CV est élevé car la surface est obtenue par extraction à la masse 16, elle est donc plus faible et l'erreur d'intégration devient plus grande

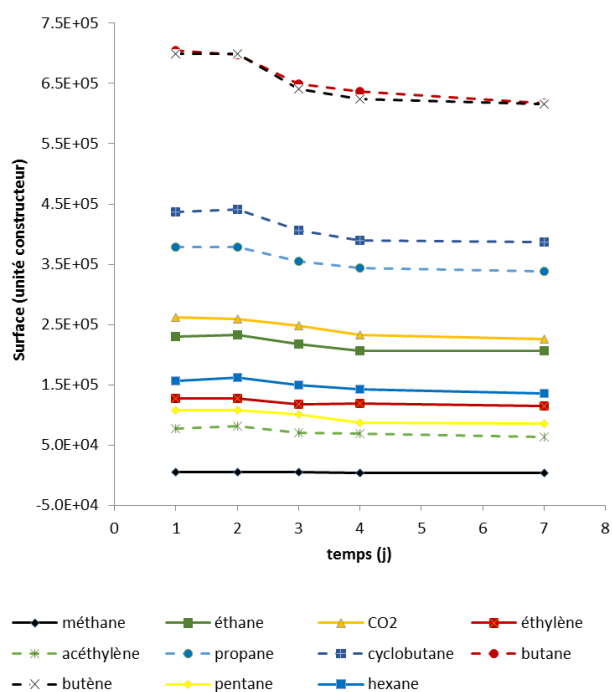


Figure 1. Surfaces des pics (unité constructeur), en fonction du temps de stockage en sac gonflable Tedlar®, de différents composés organiques volatils

3.1.5 Optimisation de la sensibilité

Les concentrations en gaz en réseaux urbains pouvant être

inférieures à 3 ml/m³, voire moins, il est nécessaire d'obtenir la meilleure sensibilité. La boucle d'échantillonnage de 250 µl est reliée à un injecteur classique de CPG pour injection des gaz sur la colonne de séparation. Les gaz contenus dans les sacs sont injectés par la vanne d'échantillonnage 6 voies connectée à l'injecteur en mode « splitless » afin d'atteindre une meilleure sensibilité qu'en mode « split » où une partie de l'échantillon est éliminée par une fuite pendant l'injection. Néanmoins le mode « splitless » possède un débit « purge flow to split vent » au-dessus du liner qui permet l'obtention d'injection plus rapide et donc de pics plus fins. En diminuant ce débit qui est à 149,8 ml/min de manière standard sur l'appareil, la sensibilité de l'analyse augmente. Cependant, les pics chromatographiques ne sont plus parfaitement gaussiens, l'efficacité diminue.

Un débit à 15 ml/min permet d'atteindre une meilleure sensibilité, les surfaces sont multipliées d'un facteur sept environ entre une analyse avec 149,8 ml/min et à 15 ml/min. Les sacs gonflables seront analysés avec les conditions suivantes :

- colonne capillaire PoraPlot Q
- gaz vecteur He, débit : 1,5 ml/min
- débit « purge and flow » : 15 ml/min
- température : 35°C (puis rampe de 10°C/min jusqu'à 250°C)
- chargement de la vanne d'échantillonnage avec 8 ml de gaz
- mode SM : ionisation positive

Les limites de détection (LD) correspondant à 3 fois le bruit de fond et de quantification (LQ) à 10 fois le bruit de fond sont données dans le Tableau 5.

3.1.6 Sélection de la phase des tubes adsorbants

Des analyses préalables par thermogravimétrie ont été effectuées sur deux phases à haut pouvoir d'adsorption pour les gaz et les composés organiques volatils (zéolite et charbon actif) afin de vérifier leurs stabilités thermiques de manière à pouvoir les utiliser en thermodesorption sans les dégrader lors de l'analyse des gaz. Les tests ont montré que ces phases sont thermiquement stables jusqu'à 160°C. Cette température sera utilisée pour conditionner et désorber les tubes. Nous avons testé trois types de remplissages :

- charbon actif seul,
- zéolithe seule,
- un mélange 50% en masse de zéolithe et de charbon actif.

Différents gaz ont été adsorbés à la même concentration de 1000 ml/m³. Le méthane, le butane, le butène, le pentane, l'éthylène et l'hexane sont plus ou moins retenus.

L'injection créant une perturbation au début du chromatogramme, la résolution n'est pas idéale et masque les pics chromatographiques des gaz élués très rapidement sur la colonne GasPro (< 4 min) tels que N₂ et O₂. Le CH₄ et le CO₂ sont confondus. Une colonne de type PoraPlot Q retenant plus le CH₄ permettrait peut-être d'obtenir un pic de CH₄ exploitable.

L'eau adsorbée pose aussi problème si elle est abondante en trop grande quantité. Elle peut masquer les composés élués en même temps que son élution.

Table 5. Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des gaz analysés en ml/m³ pour un volume de boucle chargé avec 1 ml

Limites	CO2	Ethane	Ethylène	Acétylène	Propane	Butane	Propène
LD	0,9	0,9	1,5	2,3	0,6	0,3	0,6
LQ	3,1	3,0	5,0	7,7	2,1	1,1	1,9

3.2 Application sur réseaux d'égout

3.2.1 Canisters

Les canisters sont mis sous vide au laboratoire avant d'effectuer le prélèvement par simple ouverture sur le lieu d'échantillonnage (remise à pression atmosphérique locale). De retour au laboratoire, le canister est connecté en amont du micro-GC sur un raccord comportant un septum permettant la mesure de pression avec les gaz étalon à l'aide d'un capteur avant l'analyse du mélange afin d'étalonner à la même pression. Par ce septum, un volume de gaz peut être prélevé puis injecté en CPG-SM afin de vérifier qualitativement la présence de gaz non identifiants et/ou non détectés en micro-GC. L'injection en CPG-SM par la vanne met l'échantillon à pression atmosphérique donc dilue l'échantillon si la pression interne du canister est inférieure à la pression atmosphérique. C'est pourquoi, l'analyse par CPG-SM ne peut être, dans ce cas, que qualitative. Les canisters sont analysés par micro-GC avec un temps de balayage de 10 s et un temps d'injection de 250 ms. La pression est relevée avant l'analyse grâce à un raccord comportant un septum afin d'étalonner avec des gaz étalon à la même pression.

L'étalonnage du CH₄ et du CO₂ est réalisé avec deux niveaux de concentration (1 et 149,5 l/m³) avec un point zéro. D'après le constructeur, un point de concentration et le point zéro suffisent en micro-chromatographie pour obtenir un étalonnage acceptable dans les domaines de concentrations utilisées. Le CH₄, le CO₂ ainsi que l'éthane ont été analysés et quantifiés par le micro-GC. Tous les échantillons ont été également injectés en CPG-SM pour vérifier la présence potentielle d'autres gaz non détectés en micro-GC. Les prélèvements avec les canisters sont réalisés sur les sites répertoriés dans le tableau 1, et les résultats sont donnés dans le Tableau 6.

Pour tous les prélèvements, le CH₄ a été détecté ainsi que le CO₂ à des concentrations supérieures à celles de l'atmosphère (400 ml/m³). On notera également les écarts de concentrations mesurés entre deux prélèvements opérés sur le même site, notamment en ce qui concerne les teneurs en CH₄.

Le site le plus concentré est le site n°5 avec teneurs de 1,1 et 0,435 l/m³ de CH₄, 5,3 et 4,1 l/m³ de CO₂ et des traces de

H₂S dans le second prélèvement. Les échantillons ont été prélevés après un curage des sédiments qui a entraîné la libération des gaz dissous. Cela explique l'alarme de l'un des détecteurs portables de H₂S qui mesura deux pics de H₂S de concentration supérieure à 10 l/m³ à moins de cinq minutes d'intervalle.

Vient ensuite le site n°1 avec des concentrations de 587 et 97 ml/m³ de CH₄, 1073 et 836 ml/m³ de CO₂ et des hydrocarbures légers : éthane (1^{er} prélèvement) et propane (2^{ème} prélèvement). Le site n°4 affiche des concentrations similaires avec 235 et 137 ml/m³, 729 et 656 ml/m³ respectivement de CH₄ et de CO₂.

Les sites n°2 et 3 présentent des teneurs assez similaires en CH₄ (respectivement 76 et 91-75 ml/m³) et CO₂ (respectivement 1,1 et 0,6-1,0 l/m³) avec toutefois la présence d'hydrocarbures légers au site n°3, non quantifiables au site n°2.

Les analyses ont donc révélé la présence d'hydrocarbures légers comme l'éthane et le propane (confirmé par l'analyse en CPG-SM) surtout sur les sites n°1 et 3, et dans une moindre mesure sur les sites n°2 et 4. Les concentrations trouvées sont en-dessous des limites de quantification (LQ) déterminées auparavant (sauf pour les concentrations d'éthane de 5 et 6 ml/m³) par le laboratoire mais avec un temps d'injection inférieur de 10 ms. Avec un temps d'injection plus grand de 250 ms, les analyses sont plus sensibles et par conséquent les LD et LQ devraient être inférieures à celles déterminées.

Le canister ne permet qu'un prélèvement ponctuel très court dans le temps, car l'échantillon est introduit instantanément à l'intérieur dès l'ouverture de la vanne, soit de l'ordre d'une dizaine de secondes. De ce fait les quantités de gaz prélevées sont trop faibles pour une analyse précise d'un échantillon hétérogène. Lors du prélèvement en surface au site n°5, suite au curage du réseau, les détecteurs quadri-fonctions de H₂S des agents saturaient. Les valeurs des détecteurs communiquées ultérieurement montrent des concentrations en H₂S supérieures à 10 l/m³. Or, si H₂S est détectable dans un des échantillons de gaz prélevés, il n'a pas été quantifié, les surfaces des pics étant trop petites. Aussi, ce mode de prélèvements, malgré son autonomie et sa facilité d'emploi, a été abandonné car inadapté à nos conditions de suivi.

Table 6. Concentrations (ml/m³) des gaz prélevés au canister déterminées dans différents réseaux urbains

Prélèvements		Concentrations (ml/m ³)				
Site	Numéro du prélèvement	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S
1	1	587	1073	35	-	-
	2	97	836	6a	261	-
2	1	76	1070	6a	-	-
	1	91	617	16	109	-
3b	2	75	1003	13	-	-
	1	235	729	5a	-	-
4	2	137	656	-	-	-
	1	1079	5336	-	-	-
5	2	435	4064	-	-	Ouic

a) Concentrations inférieure à la LQ mais supérieure à la LD

b) Troisième prélèvement, à l'intérieur des réseaux

c) Pic chromatographique au temps de rétention de H₂S

3.2.2 Sacs gonflables Tedlar®

Le prélèvement d'atmosphère avec un sac gonflable a l'avantage, au contraire des canisters, d'être réalisé sur plusieurs minutes selon le débit de pompage et le volume du sac. Par exemple, avec des sacs d'un volume d'un litre, le prélèvement a duré 8,5 min, alors que le remplissage d'un canister est instantané. Ce mode de prélèvement donne des

résultats plus représentatifs de la réalité.

Les échantillons ont été injectés par la vanne 8 voies automatique en CPG-SM. Les prélèvements effectués sur le site n°1 ainsi que sur le site n°3 ont montré la présence de CH₄ et de CO₂. Au moment du prélèvement le fonctionnement du dilueur n'était pas validé, les concentrations trouvées (Tableau 7) sont une estimation des valeurs en prenant un point de

concentration et la valeur zéro pour l'étalonnage. Les mesures semblent relativement reproductibles entre les deux prélèvements du site n°1.

Table 7. Estimation des concentrations des gaz piégés dans un sac gonflable Tedlar®

Prélèvements		Concentrations (ml/m ³)	
Site	Numéro	CH ₄	CO ₂
1	1	175	2787
	2b	147	2287
3	1	122	2219

Le fait de prélever plus longtemps (avec un débit plus faible) pourrait permettre de détecter plus facilement H₂S (étant donné qu'il est émis par intermittence, comme l'ont montré les valeurs des quadri-fonctions sur place).

3.2.3 Tubes adsorbants

Les tubes adsorbants de charbon actif et en zéolithe (50/50, m/m) ont été testés en prélèvement passif (tubes laissés seuls sans percolation des tubes par un système de pompage).

Trois prélèvements ont eu lieu sur le site n°4 (lieu où avaient été détectées des concentrations de H₂S supérieures à 10 l/m³, suite à des travaux de curage sur le réseau). Les tubes ont été suspendus sous un tampon juste au-dessus de l'eau. Différents temps d'échantillonnage (1, 2 et 7 jours) ont été réalisés sur les trois sortes de phases (0,3 g de zéolithe ; 0,15 g de charbon actif ; et 0,2 g d'un mélange des deux phases à 50/50, m/m). Les tubes ont été analysés par TD-CPG-SM et seuls les résultats pour les tubes mixtes (50/50) sont regroupés dans le Tableau 8. Les deux autres phases (zéolithe et charbon actif seuls) n'ont pas donné de résultats détectables même après 7 jours d'exposition.

Table 8. Résultats des prélèvements sur tubes mixtes charbon actif et zéolithe (50/50, m/m) dans le réseau au site n°4

Site	Prélèvement	Temps	H ₂ S
4	1	1h	Non
	2	3j	Non
	3	7j	Oui

La présence d'H₂S n'est détectable que sur les tubes exposés sept jours dans le ciel gazeux du réseau, toutefois à un seuil non quantifiable. Est-ce dû à des teneurs gazeuses basses mais constantes, ou au passage transitoire de bouffées d'H₂S, qui moyenné sur 7 jours nous donne cette présence non quantifiable ? La circulation des gaz en réseau pouvant être transitoire, il est possible qu'un temps d'exposition de sept jours permette de piéger des bouffées transitoires de gaz auparavant impossible à capter sur une heure ou même sur trois jours d'exposition. Les tubes adsorbants donnent une moyenne sur sept jours qui gomme tout pic de concentration ponctuelle dans le temps. Cette variabilité temporelle des flux gazeux devra être intégrée dans les protocoles de suivi en réseau d'assainissement.

D'après ces résultats, H₂S semblerait s'adsorbé plus facilement sur le mélange charbon actif/zéolithe que sur le charbon actif seul, qui lui-même adsorbe mieux H₂S que la zéolithe seule, alors que les quantités de phases sont inférieures dans le tube de composition mixte : deux fois 0,1 g de phases pour le mélange 50/50, contre 0,15 g de charbon actif dans l'une et 0,3 g de zéolithe dans l'autre. Ce résultat laisse penser que d'autres facteurs que les propriétés

adsorbantes sont en jeu, comme la structure et la porosité du mélange adsorbant qui en permettant une meilleure circulation du gaz, mobiliserait une surface adsorbante plus importante.

Lors de l'analyse des tubes par TD-CPG-SM, la détection du méthane sur la colonne GasPro a été difficile. En effet, le méthane est élué en tout début d'analyse et un énorme pic, correspondant à de l'eau, est élué aux mêmes temps de rétention. Si les prochains tests d'adsorption du CH₄ et de l'H₂S sont concluants (avec une autre colonne pour l'analyse), il faudra installer un système de filtre à eau en amont des tubes au moment du prélèvement de manière à piéger le maximum d'eau afin d'améliorer l'analyse et préserver le piège, la colonne et les appareils (thermodésorbteur, CPG et SM).

Etant donné que les concentrations d'H₂S sont variables dans le temps et l'espace, il est nécessaire de préconcentrer le gaz sur des phases adsorbantes (tubes remplis au laboratoire ou bien sur une phase adaptée comme mélange de Carbpac BTM et de silice). La température joue un rôle sur l'adsorption des gaz, il faudrait tester l'efficacité d'adsorption en fonction de la température et donc conclure sur la possibilité de préconcentrer les gaz (H₂S et CH₄) à la température ambiante (température des réseaux).

L'adsorption et la concentration des gaz présents dans le ciel gazeux des égouts sur des tubes à l'aide de pompes semble un bon compromis permettant de mesurer les teneurs moyennes ayant circulé dans le réseau sur un laps de temps donné. Il reste encore sans doute à définir les points précis d'échantillonnage dans le ciel gazeux, les moments et le temps de prélèvement.

3.2.4 Analyse des composés organiques volatils

La technique des tubes adsorbants a été utilisée pour mesurer les teneurs en composés organiques volatils présents dans le ciel gazeux de trois réseaux lyonnais (site n°1, 2 et 3). Différentes phases stationnaires présentes au laboratoire ont été utilisées pour ces prélèvements en réseaux : Tenax (T) ; Chromosorb (C) ; Porapak N (P) ; et Tenax-carbograph (TC). Ces premiers prélèvements ont pour objectif d'observer qualitativement les molécules présentes dans les ciels gazeux des réseaux urbains et d'essayer de définir des protocoles pertinents de prélèvements. L'ensemble des résultats sont présentés dans les Tableaux de 9 à 11.

Le prélèvement du site 1 (Tableau 9) présente le plus grand nombre de composés identifiés. Ce site de prélèvement est situé en centre urbain dense (1^{er} arrondissement de Lyon) et se trouve donc exposé à des apports variés, domestiques et industriels (petites industries et commerces urbains). Six groupes chimiques peuvent être identifiés dans le Tableau 9 :

- acides organiques avec les acides formique et acétique, les acides décanoïque, tétradécanoïque et hexadécanoïque (trois détergents), nonanoïque, benzoïque, dont l'origine est en partie attribuable à des processus fermentaires (dégradation de la matière organique en milieu anoxique),
- solvants benzéniques (BTEX) : benzène et toluène. Ces deux solvants sont présents dans les carburants pétroliers (augmentation de l'indice d'octane), dans les peintures et les encres d'imprimerie. Les BTEX sont principalement générés par la circulation puis déposés sur les chaussées pendant les périodes sèches pour être ensuite lessivés par le ruissellement des eaux pluviales vers les égouts [22],
- solvants chlorés formé par quatre organochlorés : 1,2-dichloroéthène, surtout issu de la déchloration réductrice microbienne (ou déshalogénéation) des polychloroéthènes en condition anaérobie [23, 24]; trichloro-méthane (le

chloroforme) ; trichloro- et tétrachloro-éthylène (le « perchlo »). Ces solvants peu inflammables sont utilisés comme dégraissants de pièces métalliques et pour le nettoyage à sec de vêtements (trichloro- et tétrachloro-éthylène),

- aldéhydes, formé de composés naturels à forte odeur : octanal, décanal et nonanal (utilisés en parfumerie et aromes en agroalimentaire),
- organosoufrés avec la présence du benzothiazole, utilisés dans une grande variété de produits industriels et de consommation, y compris comme accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc, fongicides protection des cuirs et papiers, inhibiteurs de corrosion dans les formulations antigel, herbicides, algicides et stabilisateur UV des textiles et plastiques, il peut aussi provenir de la dégradation de médicaments antituberculeux, antipaludéens, anticonvulsivants, analgésiques, anti-inflammatoires, antidiabétiques et anti-tumoraux, et du diméthylsulfure (produits par le métabolisme microbien par méthylation de polysulfures ou de polysulfanes par des donneurs de méthyle organiques, tels que la méthionine [25],
- phtalates, groupe formé de deux composés : diéthyle-phtalate (DEP), et diisobutyl-phthalate (DIBP), utilisés en cosmétique (parfums, déodorants, teintures, vernis à ongles, savons) et les préparations commerciales d'insecticides. Leur présence est liée à l'utilisation de produits de soins corporels lessivés lors de douches et

bains. Aussi, les concentrations les plus élevées sont mesurées pour les zones de drainage domestiques et à influences industrielles et commerciales inférieures à 25% [26].

L'analyse de ces six groupes nous donne une sorte de carte des apports polluants et processus métaboliques en œuvre dans le réseau qu'il serait particulièrement intéressant de croiser avec des données spatiales d'occupation et d'activité.

Le site n°2 (Tableau 10) est le seul site où est détecté le 1,3,5-trifluorobenzène, composé entrant dans la fabrication de produits organiques et de colorants, il peut être un indice de laboratoires scientifiques dans le périmètre de drainage du réseau.

Sur le site n°3 (en zone périurbain), ne sont identifiés que trois composés : deux aldéhydes (le nonanal et le décanal) et un composé organo-soufré, le diméthylsulfure.

Les pics des composés sont en général peu intenses (rapport S/B \leq 4) mise à part pour le tétrachloroéthylène (S/B = 133) et le trichloroéthylène (S/B = 7). Un exemple de chromatogramme obtenu sur le prélèvement du site 1 et superposé au blanc est montré Figure 2. Notez le pic initial correspondant à l'eau adsorbée sur la phase Tenax.

Le prélèvement sur le site n°1 reste celui qui a donné le plus de résultats au niveau des composés organiques volatils. Peut-être que la température, qui était relativement élevée le jour du prélèvement (08/06/2016), était favorable permettant aux composés d'être d'avantage présents dans la phase gazeuse.

Table 9. Composés organiques volatils identifiés sur le site n°1 (urbain dense), au moyen des phases Tenax (T), Chromosorb (C), Porapack N (P) et Tenax-carbograph (TC)

Identification des molécules				Prélèvements		
Nom du composé	N° CAS	Temps de rétention (min)	Phase adsorbante	Temps (min)	Débit (ml/min)	Volume (l)
Acide formique	64-18-6	4,3	C et P			
Acide acétique	64-19-7	5,8	T, P, TC			
Acide décanoïque	334-48-5	63	T			
Acide tétradécanoïque	544-63-8	76,5	T			
Acide hexadécanoïque	57-10-3	80,0	T			
Acide nonanoïque	112-05-0	56,6	T			
Acide benzoïque	65-85-0	48,8	T			
Benzène	71-43-2	7,6	T et TC			
Toluène	108-88-3	14,8	T			
1,2-dichloroéthène	540-59-0	5,0	T et TC			
Trichlorométhane	67-66-3	5,3	T	20	31,5	0,63
Trichloroéthylène	79-01-6	9,4	T			
Tétrachloroéthylène	127-18-4	17,6	T			
Octanal	124-13-0	34,0	T			
Décanal	112-31-2	51,5	T et TC			
Nonanal	124-19-6	43,0	T			
Benzothiazole	95-16-9	53,7	TC et C			
Disulfure de diméthyle	624-92-0	12,4	T			
Phtalate de diéthyle	84-66-2	74	C			
Phtalate d'isobutyle	84-69-5	78,7	T			
10-undécénoate de butyle	109-42-2	80,3	T			

Table 10. Composés organiques volatils identifiés sur le site n°2 après adsorption au moyen des phases Tenax (T), Chromosorb (C), Porapack N (P) et Tenax-carbograph (TC)

Identification des molécules				Prélèvements		
Nom du composé	N° CAS	Temps de rétention (min)	Phase adsorbante	Temps (min)	Débit (ml/min)	Volume (l)
Acide acétique	64-19-7	6,6	T			
1,3,5-trifluorobenzène	372-38-3	5,9	T	45	50,5	2,27

Table 11. Composés organiques volatils identifiés sur le site n°3 après adsorption au moyen des phases Tenax (T), Chromosorb (C), Porapak N (P) et Tenax-carbograph (TC)

Identification des molécules				Prélèvements		
Nom du composé	N° CAS	Temps de rétention (min)	Phase adsorbante	Temps (min)	Débit (ml/min)	Volume (l)
Diméthylsulfure	624-92-0	12,4	T	65	30	1,95
Nonanal	124-19-6	43,0	P			
Décanal	112-31-2	51,5				

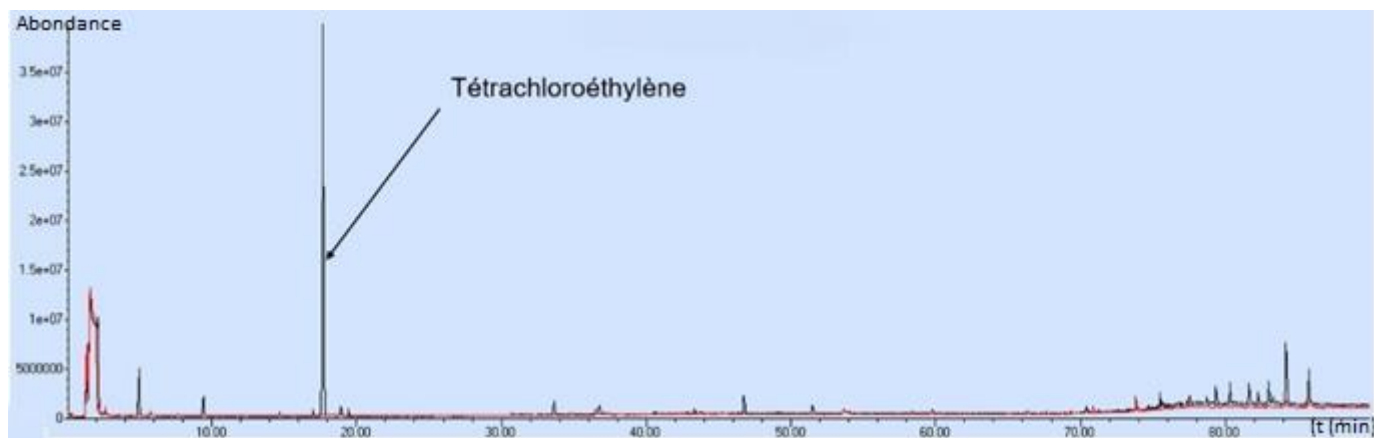


Figure 2. Chromatogramme d'analyse de composés organiques volatils absorbés sur tube Tenax. Prélèvement du site n°1 en noir et TIC du « blanc » en rouge

En résumé, peu de composés ont été trouvés et ceux détectés sont en faibles quantités et non réellement quantifiables. Différents paramètres peuvent expliquer ces faibles teneurs : la météorologie (pression, température), le point et la durée de prélèvements, la phase d'adsorption utilisée, le débit de la pompe et l'opérateur. Lors de futurs prélèvements, il faudrait vérifier l'influence du débit de pompage.

Toutefois ces premiers résultats laissent entrevoir la puissance d'identification et de contrôle des polluants en réseaux que peut constituer l'analyse des composés organiques volatils. Il reste à optimiser les conditions de prélèvement. Notamment à définir où et comment prélever le ciel gazeux d'un égout selon les propriétés physico-chimiques des gaz recherchés, afin de prélever les gaz au bon endroit et selon le bon protocole. Cette optimisation impliquera une meilleure connaissance de l'aéraulique des réseaux d'assainissement.

D'autre part, dans la littérature l'adsorption de COV sur des tubes adsorbants passe souvent par une étape supplémentaire : le prélèvement est réalisé dans un sac gonflable qui est par la suite adsorbé sur les tubes, en laboratoire, dans un piège froid à 10°C. Des températures plus élevées dans les réseaux pourraient expliquer le peu de résultats obtenus car les composés légers peuvent migrer sur la phase adsorbante. Il existe également pour des composés spécifiques comme les composés organo-soufrés d'autres phases stationnaires plus adaptées comme des mélanges de Carboxpack B® et de silice.

4. CONCLUSIONS

Cette première étude des divers moyens de prélèvement de gaz avait pour objectif de dégager des moyens futurs de prélèvement des gaz en réseau. Les campagnes de prélèvements en réseaux d'assainissement ont permis de tester en conditions de terrain les outils disponibles au laboratoire. Pour cela nous avons utilisé trois modes de prélèvement

d'utilisation facile : sac gonflable, canister et tube adsorbant. Au vu des faibles concentrations des gaz dans les réseaux, et en raison des variations spatiales et temporelles des concentrations gazeuses dans les ciels d'égout, un échantillonnage adéquat pour obtenir des données représentatives doit au moins donner une concentration moyenne sur la durée scrutée.

Le canister sous vide, bien que d'un emploi facile, avec son temps de remplissage rapide est difficilement maîtrisable. Le prélèvement est trop rapide, il n'est représentatif que d'une concentration instantanée et ne semble donc pas être une solution appropriée.

Le sac gonflable dont le remplissage demande une pompe ou au moins un écartement contrôlé des parois, permet un meilleur contrôle dans la durée du remplissage, voire même un prélèvement séquentiel, plus approprié au suivi des gaz dans un réseau d'assainissement, en permettant un prélèvement continu dans le temps et ainsi une mesure plus proche de la réalité.

Le tube adsorbant, par la concentration des gaz présents qu'il permet, donne une meilleure appréciation des concentrations réelles présentes. Le tube adsorbant permet à la fois un contrôle des volumes prélevés grâce à l'utilisation d'une pompe et un transport facile au laboratoire, où les gaz piégés pourront être désorbés séquentiellement pour des analyses spécifiques. Toutefois, l'eau présente dans le ciel gazeux des égouts et piégée par les phases testées a rendu plus difficile la mise en œuvre des techniques de préconcentration. Un système de piégeage de l'eau, en amont lors du prélèvement, pourrait limiter ce problème.

Toutefois, il reste encore de nombreuses difficultés à résoudre avant de disposer d'un outil de prélèvement représentatif. En effet, le prélèvement doit intégrer de nombreux paramètres comme les emplacements où les échantillons sont prélevés, maîtriser le temps, l'intervalle, la fréquence et la durée de la prise d'échantillon et réguler le

volume ou la masse de l'échantillon nécessaire à la quantification.

Dans le but d'être le plus représentative de la réalité, les méthodes de prélèvement développées doivent également être améliorées afin de tenir compte d'éventuelles stratifications des gaz dans le réseau en fonction de leur densité et de l'aérodynamique du ciel gazeux et l'hydraulique du réseau.

Enfin, les techniques d'analyses présentes au laboratoire devront également être améliorées afin de mesurer les faibles concentrations de gaz présentes dans les réseaux.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'ANR (14-OHRI-0016 El Hamico, la région Auvergne-Rhône-Alpes (thèse ARC 3 Environnement), l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU, www.othu.org/ - FED 4161), le Grand Lyon et l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse pour leur soutien financier.

Les auteurs remercient également le personnel du Grand Lyon (Claire Gibello, Fabien Kapp, Gaëtan Jeanperrin, Thierry Vespier) pour leurs agréables collaborations.

REFERENCES

[1] Christia-Lotter, A., Bartoli, C., Piercecchi-Marti, M.D., Demory, D., Pelissier-Alicot, A.L., Sanvoisin, A., Leonetti, G. (2007). Fatal occupational inhalation of hydrogen sulfide. *Forensic Science International*, 169(2-3): 206-209. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.02.043>

[2] Pennell, K.G., Scammell, M.K., McClean, M.D., Ames, J., Weldon, B., Friguglietti, L., Suuberg, E.M., Shen, R., Indeglia, P.A., Heiger-Bernays, W.J. (2013). Sewer gas: An indoor air source of PCE to consider during vapor intrusion investigations. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 33(3): 119-126. <https://doi.org/10.1111/gwmmr.12021>

[3] Lewis, R.J., Copley, G.B. (2015). Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence. *Critical Reviews in Toxicology*, 45(2): 93-123. <https://doi.org/10.3109/10408444.2014.971943>

[4] Pandey, S.K., Kim, K.H., Kwon, E.E., Kim, Y.H. (2016). Hazardous and odorous pollutants released from sewer manholes and stormwater catch basins in urban areas. *Environmental Research*, 146: 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.12.033>

[5] Guisasola, A., de Haas, D., Keller, J., Yuan, Z. (2008). Methane formation in sewer systems. *Water Res.*, 42(6-7): 1421-1430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.014>

[6] Liu, Y.W., Ni, B.J., Sharma, K.R., Yuan, Z.G. (2015). Methane emission from sewers. *Sci. Total Environ*, 524-525: 40-51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.029>

[7] Eijo-Río, E., Petit-Boix, A., Villalba, G., Suárez-Ojedac, M.E., Marin, D., Amoresd, M.J., Aldea, X., Rieradevalla, J., Gabarrell, X. (2015). Municipal sewer networks as sources of nitrous oxide, methane and hydrogen sulphide emissions: A review and case studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3): 2084-2094.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.006>

[8] Foley, J., Yuan, Z.G., Lant, P. (2009). Dissolved methane in rising main sewer systems: field measurements and simple model development for estimating greenhouse gas emissions. *Water Sci. Technol.*, 60(11): 2963-2971. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.718>

[9] Sivret, E.C., Wang, B., Parcsi, G., Stuetz, R.M. (2016). Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values. *Water Res.*, 88: 308-321. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.020>

[10] Harley, J.F., Carvalho, L., Dudley, B., Heal, K.V., Rees, R.M., Skiba, U. (2015). Spatial and seasonal fluxes of the greenhouse gases N₂O, CO₂ and CH₄ in a UK macrotidal estuary. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 153: 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.12.004>

[11] Sturm, K., Keller-Lehmann, B., Werner, U., Sharma, K.R., Grinham, A.R., Yuan, Z.G. (2015). Sampling considerations and assessment of Exetainer usage for measuring dissolved and gaseous methane and nitrous oxide in aquatic systems. *Limnology and Oceanography-Methods*, 13(7): 375-390. <https://doi.org/10.1002/lom3.10031>

[12] Short, M.D., Daikeler, A., Peters, G.M., Mann, K., Ashbolt, N.J., Stuetz, R.M., Peirson, W.L. (2014). Municipal gravity sewers: An unrecognised source of nitrous oxide. *Sci. Total Environ.*, 468-469: 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.051>

[13] Wang, B., Sivret, E.C., Parcsi, G., Stuetz, R.M. (2015). Determination of VOSCs in sewer headspace air using TD-GC-SCD. *Talanta*, 137: 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.072>

[14] Munoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wang, X.G., Suffet, I.H., Stuetz, R.M. (2010). Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res.*, 44(18): 5129-5149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.013>

[15] Zarra, T., Naddeo, V., Belgiorno, V., Reiser, M., Kranert, M. (2008). Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in sensitive environment. *Water Sci. Technol.*, 58(1): 89-94. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.330>

[16] Toupance, G., Person, A., Marfaing, H. (2004). Pollution atmosphérique gazeuse - Principes de mesure. T.d. l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-eau-et-air-42831210/pollution-atmospherique-gazeuse-p4030/>

[17] Toupance, G., Person, A., Bonsang, B., Denis, I., Jacob, V., Kalusny, P., Moullec, Y.L., Marfaing, H. (2004). Pollution atmosphérique gazeuse - Recommandations techniques, T.d. l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-dans-l-environnement-eau-et-air-42831210/pollution-atmospherique-gazeuse-p4031/>

[18] Desauziers, V. (2009). Analyse des COV en traces dans l'air, T.d. l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/reglementation-et-analyse-de-l-air-42436210/analyse-des-cov-en-traces-dans-l-air-g1634/>

[19] Billett, M.F., Moore, T.R. (2008). Supersaturation and evasion of CO₂ and CH₄ in surface waters at Mer Bleue peatland, Canada. *Hydrological Processes*, 22(12): 2044-2054. <https://doi.org/10.1002/hyp.6805>

[20] Sun, J., Hu, S., Sharma, K.R., Bustamante, H., Yuan, Z.

- (2015). Impact of reduced water consumption on sulfide and methane production in rising main sewers. *Journal of Environmental Management*, 154: 307-315. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.041>
- [21] Kabir, E., Kim, K.H., Ahn, J.W., Hong, O.F., Chang, Y.S. (2010). Offensive odorants released from stormwater catch basins (SCB) in an urban area. *Chemosphere*, 81(3): 327-338. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.028>
- [22] Liu, A., Hong, N., Zhu, P., Guan, Y. (2018). Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment. *Sci. Total Environ.*, 619-620: 938-945. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.184>
- [23] Mattes, T.E., Alexander, A.K., Coleman, N.V. (2010). Aerobic biodegradation of the chloroethenes: Pathways, enzymes, ecology, and evolution. *FEMS Microbiology Reviews*, 34(4): 445-475. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2010.00210.x>
- [24] Nijenhuis, I., Nikolausz, M., Köth, A., Felföldi, T., Weiss, H., Drangmeister, J., Großmann, J., Kästner, M., Richnow, H.H. (2007). Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers. *Chemosphere*, 67(2): 300-311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.084>
- [25] Lee, C.L., Brimblecombe, P. (2016). Anthropogenic contributions to global carbonyl sulfide, carbon disulfide and organosulfides fluxes. *Earth-Sci. Rev.*, 160: 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.06.005>
- [26] Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C., Chovanec, A. (2010). Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78(9): 1078-1084. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.052>