



HAL
open science

Les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines : Comportement sur site atelier

Julien Michel, Fabrice Richez, Marine Boulange, Catherine Lorgeoux, Fabrice Golfier, Raymond Michels, Pierre Faure

► To cite this version:

Julien Michel, Fabrice Richez, Marine Boulange, Catherine Lorgeoux, Fabrice Golfier, et al.. Les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines : Comportement sur site atelier. 4èmes Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Nov 2019, Paris, France. ineris-03319928

HAL Id: ineris-03319928

<https://ineris.hal.science/ineris-03319928>

Submitted on 13 Aug 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines – Comportement sur site atelier

Julien MICHEL^{1*}, Fabrice RICHEZ¹, Marine BOULANGE^{1,2,3,4}, Catherine LORGEUX², Fabrice GOLFIER², Raymond MICHELS² et Pierre FAURE^{3,4}

¹ : INERIS, Parc Technologique ALATA, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France, julien.michel@ineris.fr, fabrice.richez@ineris.fr

² : Université de Lorraine, CNRS, CREGU, Laboratoire GeoRessources, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France, catherine.lorgeoux@univ-lorraine.fr, fabrice.golfier@univ-lorraine.fr, raymond.michels@univ-lorraine.fr

³ : Université de Lorraine, LIEC, UMR7360, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France, pierre.faure@univ-lorraine.fr

⁴ : CNRS, LIEC, UMR7360, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

* contact : julien.michel@ineris.fr

Résumé

Au regard de leurs propriétés physico-chimiques et de leur potentielle toxicité, les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) pourraient être l'une des familles de composés à inclure dans les diagnostics et programmes de surveillance des sites et sols pollués contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), en plus des composés actuellement recherchés. Cependant, à l'heure actuelle, les données scientifiques sur leur comportement dans les sols et les eaux souterraines sont rares dans la littérature. Dans le cadre du projet MEMOTRACES, des prélèvements d'eaux souterraines ont été réalisés sur le site d'une ancienne cokerie afin de mettre en évidence leur présence dans ce milieu ainsi que leurs voies de transfert. Les 16 HAP US EPA et 11 CAP-O ont été suivis. Il a été montré que les CAP-O étaient présents dans les eaux souterraines et représentaient entre 11 et 15 % de la somme des concentrations en HAP et CAP-O. Par ailleurs, les HAP légers migrent majoritairement sous forme dissoute (colloïdes et fraction dissoute vraie), les HAP lourds sont majoritairement associés à des particules de taille supérieure à 0,7 µm, alors que les CAP-O autres que le dibenzofurane ont principalement été mesurés dans la phase dissoute vraie.

Introduction

Dans les pays à forte tradition industrielle, on recense de nombreux sites pollués par des HAP. Les HAP sont d'un grand intérêt lors d'études de risques puisqu'ils sont toxiques (effets systémiques, cancérigènes, mutagènes). L'US EPA a classé 16 HAP comme polluants prioritaires en raison de leur grande toxicité. Mais ces 16 HAP prioritaires ne sont pas les seuls contaminants présents sur ces sites, et d'autres familles de composés aromatiques polycycliques (CAP) peuvent aussi contribuer aux risques pour l'Homme et l'environnement. Parmi elles, on trouve les CAP oxygénés (CAP-O). Ils proviennent des mêmes sources que les HAP, donc sont potentiellement présents dans les sols de friches, par exemple, d'anciennes cokeries, d'usines à gaz ou encore d'usines de traitement de bois.

Trois raisons principales poussent à l'étude de cette famille de composés en particulier. Tout d'abord, ces CAP oxygénés font partie des produits de transformation intermédiaires voire finaux les plus persistants issus des processus chimiques et biologiques de dégradation des HAP. Ils peuvent donc se former et s'accumuler lorsque les HAP sont dégradés aussi bien en contexte d'atténuation naturelle que lors de traitements de remédiation [1]. Par ailleurs, même si les données sont limitées dans la littérature à ce sujet et que leurs effets ne sont pas totalement compris, plusieurs indices montrent une potentielle toxicité envers l'Homme et l'environnement [2]. Certains auteurs ont même montré qu'ils étaient plus toxiques que les HAP parents et qu'un risque de cancer plus élevé pouvait être associé à ces composés [3]. Enfin, puisque ces CAP oxygénés sont plus polaires que les 16 HAP US EPA, ils sont plus solubles dans l'eau, ce qui résulte théoriquement en une mobilité accrue, et potentiellement en un risque plus élevé pour l'Homme et l'environnement.

Ainsi, en ne suivant que les HAP, le potentiel de risque d'un site pourrait être mésestimé, c'est pourquoi il semble indispensable d'acquérir des connaissances scientifiques solides sur la migration des CAP oxygénés dans les sols et leur possible transfert vers les eaux souterraines, ainsi que leur toxicité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement. De plus, la faible proportion de HAP lourds mobiles, est en majorité associée à des colloïdes/particules. En effet, les composés organiques hydrophobes, comme les HAP, ont une très forte affinité pour les colloïdes sur lesquels ils peuvent se fixer. Cependant, les études publiées en ce sens restent le plus souvent au stade de l'observation et les colloïdes ne sont en général pas caractérisés.

Ce travail sur site atelier, mené dans le cadre du projet MEMOTRACES cofinancé par l'ADEME, avait deux objectifs principaux. Il s'agissait d'une part de mettre en évidence, outre la présence de CAP-O dans les eaux souterraines au droit d'un site atelier, leur potentiel de migration dans les eaux souterraines. En effet, puisque les CAP-O sont plus polaires et donc plus solubles dans l'eau que les HAP, ils devraient former des panaches de pollution plus étendus et migrer sur de plus longues distances que les HAP par rapport aux sources de pollution. D'autre part, ces investigations avaient pour but d'identifier les voies de transfert des HAP et des CAP-O dans les eaux souterraines (dissous, colloïdal ou particulaire), à l'échelle de ce site atelier.

Matériel et méthodes

Cinq campagnes de prélèvements d'eaux souterraines ont été réalisées au droit de six piézomètres, sur le site d'une ancienne cokerie, conformément aux pratiques usuelles dans le domaine des sites et sols pollués (prélèvement à la pompe après purge des ouvrages). Ces prélèvements ont fait l'objet d'un dosage des 16 HAP US EPA et de 11 CAP-O dans la fraction inférieure à 0,7 µm et des 16 HAP US EPA dans les eaux brutes, par deux laboratoires différents, afin d'avoir une première évaluation globale des fractions auxquelles les HAP et les CAP-O étaient associés lors de leur migration dans les eaux souterraines. Les 11 CAP-O ont été sélectionnés du fait de leur présence dans les sols de sites contaminés par des HAP et permettent de couvrir une gamme allant de 2 à 5 cycles aromatiques.

Lors de la dernière campagne de prélèvements, ces composés ont également été dosés dans les particules retenues par les filtres utilisés pour la filtration des eaux brutes à 0,7 µm avant analyse de cette fraction. Par ailleurs, lors de cette dernière campagne, des prélèvements supplémentaires, dédiés à l'évaluation plus fine, notamment dans la phase dissoute, des voies de transfert des HAP et des CAP-O, ont également été mis en œuvre. Ces prélèvements ont consisté en un pompage à un débit de 0,5 L/min et en un prélèvement dès le démarrage de 15 L d'eaux pour évaluation du transport colloïdal des 16 HAP US EPA et des 11 CAP-O. Ce volume correspond au volume nécessaire aux étapes ultérieures de traitement. Le prélèvement a été réalisé sans purge et à un faible débit afin de ne pas générer artificiellement des colloïdes lors d'un pompage à un débit trop élevé, dû à des forces de cisaillement trop élevées. Ces prélèvements d'eaux souterraines ont ensuite subi des ultra/nanofiltrations en cascade par filtration tangentielle à 0,5 µm, 100 nm et 5 kDa et les 16 HAP US EPA ainsi que les 11 CAP-O sélectionnés dans le cadre de ce projet ont été dosés dans ces différentes fractions. Au regard des définitions des colloïdes présentées dans la littérature, la fraction supérieure à 0,5 µm ou à 0,7 µm est considérée comme particulaire. Les contaminants migrants sous forme colloïdale sont ceux mesurés dans la fraction comprise entre 5 kDa et 0,5 µm ou 0,7 µm. La solution filtrée à 5 kDa contient les composés « dissous vrais ».

Résultats et discussion

Les prélèvements d'eaux souterraines mis en œuvre sur le site d'une ancienne cokerie ont permis de mettre en évidence la présence de CAP-O dans les eaux souterraines (voir Figure 1). Parmi eux, le dibenzofurane (CAP-O le plus léger) est le composé majoritaire. Dans la fraction des eaux souterraines inférieure à 0,7 µm, les concentrations en CAP-O représentent entre 11 et 15 % de la somme des concentrations en 16 HAP US EPA et en 11 CAP-O suivis. De plus, la hiérarchisation des niveaux de concentrations en CAP-O au droit des différents piézomètres échantillonnés est la même que celle mise en évidence pour les 16 HAP US EPA. Cependant, au regard de la configuration du site (en bordure immédiate de rivière) et des concentrations en HAP et CAP-O similaires mesurées dans les piézomètres en aval de la source de pollution, il n'a pas été possible d'évaluer plus en détail leur potentiel de migration dans les eaux souterraines sur de longues distances.

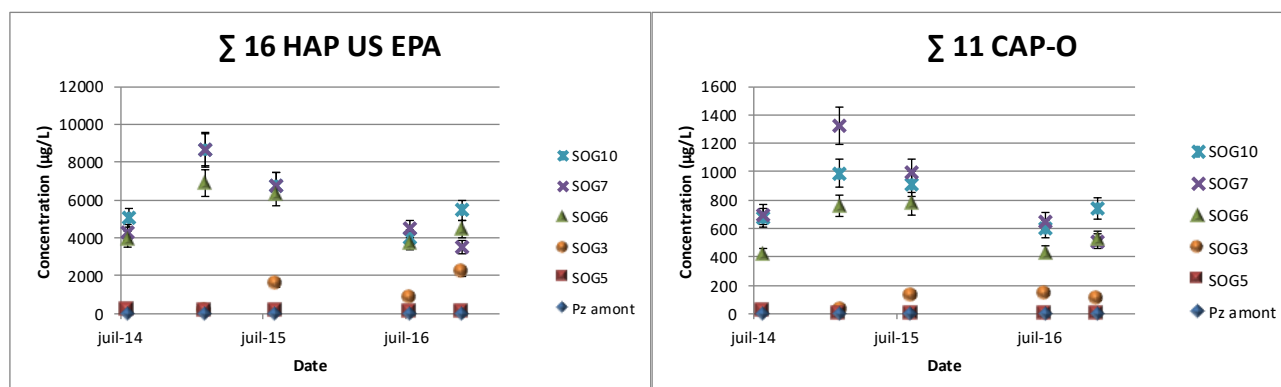


Figure 1 : Evolution des concentrations en HAP et en CAP-O dans les eaux souterraines sur le site atelier du projet MEMOTRACES

Par ailleurs, tous ces résultats ont permis de mettre en évidence les parts de transport colloïdal et particulaire des HAP à l'échelle du site atelier. Les résultats des prélèvements montrent que d'une manière générale, dans les eaux souterraines sur l'ensemble du site atelier, les HAP légers sont majoritairement voire exclusivement présents dans la fraction inférieure à 0,7 µm, donc migrent principalement sous forme dissoute (fraction dissoute vue dans sa globalité, c'est-à-dire fraction « dissoute vraie » et fraction colloïdale). Les expérimentations plus ciblées sur deux piézomètres, spécifiquement dimensionnées pour l'analyse des colloïdes, notamment avec un prélèvement low-flow, ont permis d'étudier plus en détail cette fraction dissoute et de montrer que ces HAP légers pouvaient être associés en majorité à des colloïdes (fraction comprise entre 5 kDa et 0,5 µm). Une part de HAP légers associés à des particules a également pu être mise en évidence.

En revanche, les HAP lourds sont majoritairement associés à des particules de taille supérieure à 0,7 µm. Les analyses plus ciblées sur la fraction dissoute lors de la dernière campagne sur deux piézomètres sont cohérentes avec ces observations, avec des HAP lourds majoritairement présents dans la fraction supérieure à 0,5 µm. Les résultats de toutes les campagnes de prélèvement ont par ailleurs montré que la part de transport particulaire des HAP lourds diminuait en fonction de l'éloignement du piézomètre par rapport à la source de pollution. Ceci pourrait être un indice sur les distances de migration relativement faibles des HAP associés aux particules de taille supérieure à 0,7 µm dans les eaux souterraines. Ces résultats sont conformes à ce qui est présenté dans la littérature et montrent un possible transport particulaire des HAP les plus lourds dans les eaux souterraines, mais limité à l'échelle d'un site atelier.

Au cours de toutes les campagnes et dans tous les piézomètres, les 11 CAP-O suivis ont été majoritairement voire exclusivement mesurés dans la fraction inférieure à 0,7 µm (fraction dissoute vue dans sa globalité). Les prélèvements dédiés à l'évaluation plus fine de cette phase dissoute lors de la dernière campagne sur deux piézomètres confirment cette observation uniquement au droit d'un seul piézomètre et pour les CAP-O autres que le dibenzofurane. Ces CAP-O migrent presque exclusivement dans la fraction dissoute vraie. En revanche, le dibenzofurane a montré un comportement différent puisqu'il était associé à la fraction particulaire et à la fraction dissoute globale dans les mêmes proportions. Dans la fraction dissoute, il était principalement associé à des colloïdes. Les résultats obtenus au droit du deuxième piézomètre échantillonné sont cohérents pour le dibenzofurane mais pas pour les autres CAP-O qui ont été mesurés principalement dans la fraction particulaire et dans la fraction dissoute vraie. Ce résultat, différent de ce qui a été observé dans l'autre piézomètre, montre une part importante de transport particulaire des CAP-O. Néanmoins, la présence d'une phase pure (DNAPL) au droit de ce piézomètre lors de la campagne de prélèvement a pu induire une surestimation de la proportion des CAP-O dans la fraction particulaire (présence de microgouttelettes).

Conclusions et perspectives

Ce travail sur site atelier, apporte des résultats préliminaires et partiels, mettant en évidence une possible migration des HAP et CAP-O associés à des colloïdes et des particules de taille supérieure à 0,5 µm dans les eaux souterraines à l'échelle d'un site atelier. La configuration du site en bordure immédiate de rivière mais également le faible nombre de piézomètres échantillonnés (2 piézomètres en latéral et en aval immédiat d'une source de pollution) ne permettent pas à ce stade de mettre en évidence une éventuelle migration de contaminants associés à des colloïdes et particules sur de longues distances et leur éventuel transport au-delà des limites d'un site dans les eaux souterraines. Par ailleurs, au regard de la présence d'une phase pure (DNAPL) à proximité immédiate d'un des piézomètres échantillonnés lors du prélèvement dédié à l'évaluation plus fine des voies de transfert des HAP et des CAP-O, et le fait que les concentrations dans les eaux brutes (fraction totale) de ce prélèvement ont été calculées et non directement mesurées, induit des incertitudes sur la part des composés présents dans chaque fraction. Cependant, l'intérêt de s'intéresser aux parts des transports sous forme colloïdale et particulaire des contaminants dans les eaux souterraines à l'échelle d'un site atelier a pu être mis en évidence par ces travaux. Des recherches complémentaires sont donc nécessaires afin de pouvoir généraliser ces résultats et conclure sur une possible migration des contaminants associés à des colloïdes et particules sur de longues distances et la part que cela représente.

De plus, afin de pouvoir aller plus loin en termes de compréhension de la migration des CAP-O dans les eaux souterraines à l'échelle d'un site et d'une manière générale sur l'intérêt de considérer ces composés lors de diagnostics et programmes de surveillance de sites contaminés par des HAP, les recherches doivent être poursuivies concernant les distances de migration de ces composés dans les eaux souterraines : il est nécessaire de mettre en évidence leur capacité potentielle à migrer sur de plus longues distances que les HAP et donc à former des panaches de pollution plus étendus, et d'évaluer ces distances. Leur comportement au sein des panaches de pollution en termes de dégradation et de formation à partir des HAP devra également être évalué.

Références

- [1] Lundstedt, S., Persson, Y., Öberg, L.-G. (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65, 1288-1294
- [2] Delistraty, D. (1997). Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 64, 81-108
- [3] Lemieux, C.-L., Lambert, I.-B., Lundstedt, S., Tysklind, M., White, P.-A. (2008) Mutagenic hazards of complex PAH mixtures in contaminated soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 978-990