



BRGM

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
DIRECTION DE L'EAU, ET DE LA PRÉVENTION
DE POLLUTION ET DES RISQUES

Etude du transfert des composés organohalogénés volatils de la surface du sol à la nappe phréatique

étude sur site





MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
DIRECTION DE L'EAU, ET DE LA PRÉVENTION
DE POLLUTION ET DES RISQUES

Etude du transfert des composés organohalogénés volatils de la surface du sol à la nappe phréatique

étude sur site

D. Barberis
B. Mazenc

Janvier 1987
87 SGN 029 IDF

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Service Géologique Régional Ile-de-France
Z.I. de la Haie Griselle - 27, rue du 8-Mai 1945
Boîte n° 206 - 94478 Boissy-St-Léger Cedex - Tél.: 45.69.33.33

RESUME

Les composés organohalogénés volatils sont chimiquement stables. Ils résistent à la biodégradation et sont peu retenus par la matrice solide. Lorsque des molécules de composés organohalogénés ont atteint la nappe, leur élimination in situ est difficilement envisageable. La seule voie naturelle possible, pour limiter la contamination des eaux souterraines, est la volatilisation dans la zone non saturée. C'est pourquoi, à la demande du Ministère de l'Environnement et dans le cadre de son programme de protection des eaux souterraines, le Bureau de Recherches Géologiques et Minières s'est attaché à l'étude du transfert de ces composés de la surface du sol à la nappe phréatique.

Une expérimentation a été menée sur le site de Balloy dans le département de Seine et Marne, afin d'étudier ce transfert.

La zone non saturée est composée de trois phases : la matrice solide, l'eau et l'air interstitiel. Une fraction de l'eau est liée, par les forces de capillarité, à la phase solide. Cette liaison crée des problèmes méthodologiques pour le prélèvement de l'eau. Il ressort d'une étude bibliographique que les bougies poreuses restent, à l'heure actuelle, le dispositif de prélèvement d'eau dans la zone non saturée, le plus performant. Préalablement à leur implantation sur le site de Balloy, les bougies poreuses ont été testés au Service de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris. Ces tests ont montré que :

- il n'y a pas d'interaction (adsorption, désorption) entre la céramique constitutive des bougies poreuses et des solutions de trichloroéthylène peu concentrées (100 $\mu\text{g/l}$) ;
- lorsque la solution, présente dans le corps de la bougie poreuse, est pompée à l'aide d'une pompe à vide, par l'intermédiaire d'un fin capillaire, sur une hauteur de 2 m, on met en évidence des pertes de l'ordre de 30 % de composés volatils.

Dans la zone non saturée, l'air interstitiel n'est pas lié à la phase solide mais est en contact intime avec la phase aqueuse. Lorsque la matrice solide, l'eau et l'air interstitiel sont à l'équilibre, la mesure de la concentration en composés organohalogénés volatils de l'air interstitiel est une mesure directe de la concentration de la phase aqueuse et de la phase solide. Ceci a été mis en évidence par un modèle mathématique simple. Ce modèle à l'équilibre a été validé par des modèles physiques (expériences en systèmes clos ou batch).

L'analyse de la phase gazeuse est donc une approche particulièrement intéressante pour suivre la migration des composés volatils dans le sol.

Un dispositif original de prélèvement et de conditionnement du gaz a été mis au point.

Parallèlement, pour répondre aux besoins de l'étude, deux méthodes de dosage des composés organohalogénés volatils dans les sols ont été mises au point, ceci en utilisant le modèle mathématique précédemment cité.

Le site de Balloy (Seine-et-Marne), a été compartimenté en trois parcelles expérimentales, pour suivre le transfert, en conditions naturelles, de micropolluants volatils de la surface du sol à la nappe phréatique (cannes à prélèvement de gaz, bougies poreuses, tensiomètres, tubes pour sonde à neutron et pour sonde de température).

L'épandage a été réalisé le 16 octobre 1986 :

- épandage d'une solution de trichloroéthylène sur la parcelle A,
- épandage d'une solution de trichloroéthylène, de tétrachlorure de carbone et de chloroforme sur la parcelle B,
- épandage d'une quantité équivalente d'eau provenant de la nappe phréatique sous-jacente sur la parcelle témoin.

Les premiers prélèvements ont été faits le 20 octobre 1986 ; à partir de cette date et jusqu'à début décembre, des prélèvements et des analyses ont été faits régulièrement toute les semaines.

Aucun des trois composés épandus n'a été détecté dans un des 250 échantillons de gaz, d'eau ou de sol analysés.

On peut invoquer la défaillance, en milieu naturel, des moyens de prélèvements, testés en laboratoire, pour expliquer l'absence de résultats analytiques. Néanmoins, quelque soit les réserves émises, ces résultats sont cohérents puisque pour les différents modes de prélèvements (bougies poreuses, prélèvement direct dans les piézomètres, cannes à prélèvement de gaz) et les différentes méthodes de dosage (espace de tête statique (head-space), dosage dans le méthanol), aucune concentration supérieure aux seuils de détection n'a été observée.

Ne disposant pas de protocole d'épandage de composés organohalogénés volatils, les concentrations épandues avaient été limitées afin d'éviter tous risques de pollution de la nappe phréatique et des élevages piscicoles situés à proximité. Les concentrations étaient sans doute trop faibles, compte tenu d'une reprise évaporatoire importante qui s'est produit dans les premiers décimètres du sol. Cette perte par évaporation ne pouvait être quantifiée au préalable.

SOMMAIRE

RESUME

INTRODUCTION

TEXTE

1. - ETUDE SUR MODELE PHYSIQUE	2
1.1. - PRELEVEMENT D'EAU DANS LA ZONE NON SATUREE	2
1.2. - MODELISATION	3
1.3. - PRELEVEMENT DE GAZ	4
1.4. - ANALYSES DE SOLS	6
2. - ETUDE SUR SITE EXPERIMENTAL	7
2.1. - LE SITE EXPERIMENTAL	7
2.2. - LE PROCESSUS EXPERIMENTAL	8
2.3. - RESULTATS ET DISCUSSION	10
2.3.1. - DEFAILLANCE DES MOYENS DE PRELEVEMENTS UTILISES	11
2.3.2. - INJECTION D'UNE TROP PETITE QUANTITE DE COMPOSES ORGANOHALOGENES VOLATILS	12
2.3.3. - REPRISE EVAPORATOIRE DES COMPOSES EPANDUS ..	13
CONCLUSION	15

FIGURES DANS LE TEXTE

FIGURE 1 : CANNE A PRELEVEMENT DE GAZ	5
FIGURE 2 : SCHEMA D'UNE PARCELLE	7

INTRODUCTION

A la demande du Ministère de l'Environnement et dans le cadre de son programme annuel de protection des eaux souterraines, le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Service Géologique Ile de France) a été chargé d'étudier, sur un site expérimental, le comportement des composés organohalogénés volatils durant leur transfert dans le sol, à travers la zone non saturée, jusqu'à la nappe phréatique.

Une première partie de l'étude a consisté en une synthèse bibliographique, objet d'un rapport séparé (rapport n° 87 SGN 028 IDF).

Depuis le début des années 1970, les composés organohalogénés volatils sont régulièrement détectés dans les eaux. Ces pollutions liées à certaines activités industrielles ainsi qu'à la présence de décharges, sont relativement fréquentes en zone urbaine. Les substances détectées sont principalement les dérivés halogénés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène.

Les composés organohalogénés volatils sont chimiquement stables. Ils résistent à la biodégradation et sont peu retenus par la matrice solide. La volatilisation dans la zone non saturée constitue pratiquement, la seule voie naturelle possible, pour limiter la contamination des eaux souterraines. Le transfert de molécules volatiles vers l'atmosphère se produit soit au cours de la percolation dans le sol de l'eau contaminée, soit à partir de l'interface entre la zone non saturée et la zone saturée.

Le présent rapport présente les travaux réalisés sur le site qui a été retenu pour la conduite de l'expérimentation (site de Balloy en Seine et Marne).

1- ETUDE SUR MODELE PHYSIQUE

1.1. - PRELEVEMENT D'EAU DANS LA ZONE NON SATUREE

Dans la zone non saturée, une fraction de l'eau est liée, par les forces de capillarité à la phase solide ; ceci est à l'origine des problèmes méthodologiques posés par le prélèvement de l'eau dans ce milieu. En effet, il faut séparer l'eau de la matrice solide en exerçant des forces supérieures à celles qui la lient au solide, ce qui, selon les techniques utilisées, occasionne des pertes plus ou moins importantes de composés volatils. On dispose à l'heure actuelle de trois méthodes :

- 1) les prélèvements de sol suivis d'une extraction de l'eau,
- 2) les cases lysimétriques,
- 3) les bougies poreuses.

Il ressort d'une étude bibliographique que les bougies poreuses restent le dispositif de prélèvement d'eau dans la zone non saturée le plus performant, disponible à l'heure actuelle. (cf. annexe 1).

Ce dispositif est constitué d'une bougie en céramique poreuse prolongée par un tube et fermée hermétiquement par un bouchon. Pour prélever l'eau, il faut créer à l'intérieur de la bougie une dépression.

Avant d'implanter les bougies poreuses sur le site expérimental, nous avons pris les précautions suivantes :

- 1) Les tubes en PVC qui prolongent habituellement les bougies en céramiques poreuses ont été remplacés par des tubes en acier inoxydable, afin d'éviter toute pollution de l'eau prélevée, au contact du tube. La colle utilisée pour assembler la bougie poreuse et le tube est réputée inerte ;
- 2) Nous avons montré qu'il n'y a pas d'interactions (adsorption-désorption) entre la céramique constitutive des bougies poreuses et des solutions peu concentrées (100 $\mu\text{g/l}$) de trichloroéthylène (annexe 2) ;

- 3) Lorsque la solution présente dans le corps de la bougie poreuse est pompée à l'aide d'un capillaire en téflon (matériau inerte) sur une hauteur de 2 mètres, on observe une perte de composés volatils de l'ordre de 30 % (annexe 2).

Un dispositif de prélèvement d'eau dans le corps de la bougie, minimisant les pertes par évaporation a donc été mis au point.

Il s'agit d'une nacelle permettant la descente au fond de la bougie poreuse d'un flacon à prélèvement. Lors de la remontée du flacon, les pertes de composés volatils sont négligeables.

1.2. - MODELISATION

La zone non saturée est composée de trois phases : la matrice solide, l'eau et l'air interstitiel. L'air n'est jamais en contact direct avec le solide. Une fine pellicule d'eau, retenue par les forces de capillarité, enveloppe toujours les grains.

Les échanges entre la phase solide et l'eau (adsorption-désorption) peuvent être caractérisés par un coefficient de partage K_p , dont la valeur dépend de la nature du sol et des propriétés chimiques du composé étudié. A l'équilibre, la concentration dans le solide est proportionnelle à la concentration dans l'eau :

$$\underline{C_s(i) = K_p(i) \times C_e(i)}$$

où $C_s(i)$ = concentration du composé i dans la phase solide

$C_e(i)$ = concentration du composé i dans l'eau

$K_p(i)$ = coefficient de partage adsorbant/eau du composé i

Les échanges entre l'eau et l'air interstitiel sont régis par la loi de Henry. A une température donnée, la concentration d'un composé dans l'air interstitiel est proportionnelle à sa concentration dans l'eau :

$$\underline{Kh(i) \times Ce(i) = Ca(i)}$$

où $Ce(i)$ = concentration du composé i dans l'eau

$Ca(i)$ = concentration du composé i dans l'air interstitiel

$Kh(i)$ = constante de Henry

Un modèle mathématique simple, de la partition d'un composé organohalogéné volatil dans un système constitué de trois phases (solide, aqueuse et gazeuse) a été élaboré. On émet l'hypothèse suivante : localement les trois phases constituant la zone non saturée sont à l'équilibre, d'un point de vue chimique. Il s'agit donc d'un modèle à l'équilibre et non pas d'un modèle dynamique (annexe 3). La validité du modèle mathématique a été vérifiée sur des modèles physiques (expériences en systèmes clos ou "batch") (annexe 4). Nous avons montré qu'à l'équilibre, la concentration en composés organohalogénés des phases solides, aqueuses et gazeuses sont liées par des relations simples. Le dosage de la concentration de l'air est une mesure directe de la concentration de l'eau et de celle de la matrice solide pour un milieu donné (porosité et teneur en carbone organique connus, teneur en eau mesurée).

1.3. - PRELEVEMENT DE GAZ

Nous avons vu précédemment (cf. modélisation) que le dosage de la concentration en composés organohalogénés volatils de l'air interstitiel est une mesure directe de la concentration de la phase aqueuse et de la phase solide. Dans la zone non saturée, la phase gazeuse, contrairement à la phase aqueuse, n'est pas liée à la phase solide. Si le volume de gaz prélevé est faible, on ne perturbera pas les équilibres naturels. L'analyse de l'air interstitiel est donc une approche particulièrement intéressante pour suivre la migration des composés volatils dans le sol.

Un dispositif original de prélèvement de gaz a été mis au point au laboratoire. Les cannes à prélèvement de gaz sont constituées de tubes en inox (diamètre extérieur 6 mm, diamètre intérieur 4 mm), surmontés d'un manchon en gaflon étanche, pourvus d'un septum à son extrémité (Fig. 1). Les matériaux constitutifs des cannes à prélèvement de gaz ne peuvent pas être à l'origine d'une pollution organique. Au cours de plusieurs tests au laboratoire, les septums se sont révélés parfaitement étanches.

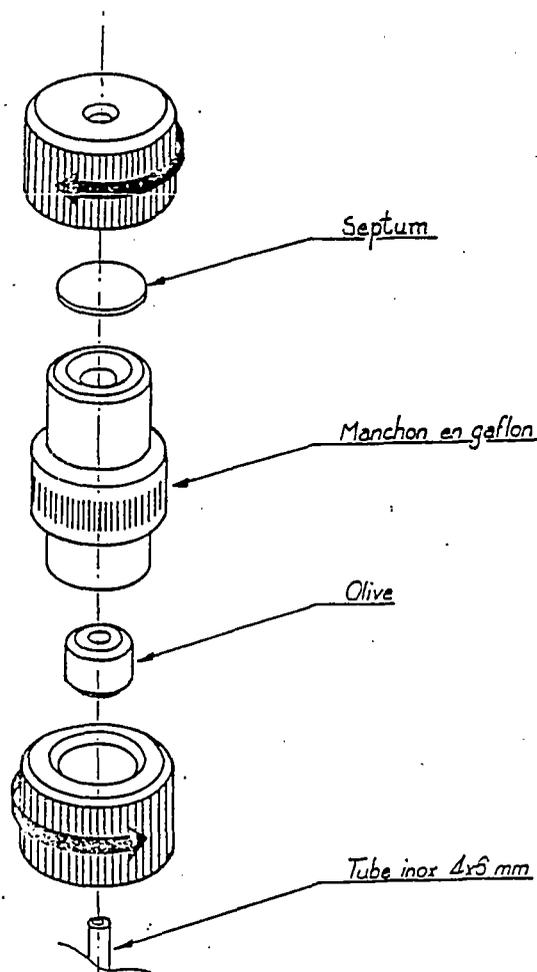


FIG. 1 : CANNE A PRELEVEMENT DE GAZ

Lorsque le gaz a été prélevé, il faut le conditionner afin de pouvoir l'acheminer jusqu'au laboratoire où le dosage sera effectué. Différents modes de conditionnement ont été testés (annexe 5). Le conditionnement retenu est le suivant : le gaz prélevé à la seringue à travers le septum de la canne à prélèvement (500 l) est injecté dans un flacon à vis et septum de 2 ml. Ce flacon est transporté jusqu'au laboratoire où l'on prélève, à travers le septum du flacon, le gaz que l'on injecte directement dans le chromatographe.

1.4. - ANALYSES DE SOLS

Les études de transfert de composés volatils dans la zone non saturée, nécessitent des analyses de sol, d'eau et de gaz, ceci afin de pouvoir faire un bilan. Le bilan permet de tester, en milieu naturel, la validité des résultats obtenus par les différents moyens d'investigation mis en oeuvre. Le dosage des composés organohalogénés volatils dans l'air et dans l'eau est couramment pratiqué dans des laboratoires spécialisés. Il n'en est pas de même pour le dosage de ses composés dans les sols. Différentes méthodes de dosage sont décrites dans la littérature. Nous avons mis en oeuvre deux méthodes complémentaires (l'extraction au méthanol avec passage aux ultra-sons et la méthode d'espace de tête statique) (annexe 5).

La modélisation mathématique de la partition d'un composé volatil dans un système constitué de trois phases (solide, aqueuse et gazeuse), nous a permis de mettre au point et d'améliorer les techniques et les protocoles décrits dans la littérature.

2. - ETUDE SUR SITE EXPERIMENTAL

2.1. - LE SITE EXPERIMENTAL

Le B.R.G.M. dispose à Balloy (Seine et Marne), dans la vallée alluviale de la Seine, d'un site expérimental. Le terrain se trouve sur des alluvions de la Seine (sables et graviers sur une épaisseur d'environ 6 m) reposant directement sur la craie altérée. Les alluvions, au droit du site, présentent un recouvrement de terre végétale, d'une épaisseur moyenne de 60 cm. Le niveau piézométrique se situe à environ 2 m sous la surface du sol.

Au cours de premier semestre 1986, ont été délimitées sur le site trois parcelles expérimentales : une parcelle témoin et deux parcelles d'épandages, chacune ayant une forme carrée de 2,5 m de côté environ (Fig. 2). Chacune d'entre elles a été instrumentée. Les moyens d'investigation suivants ont été mis en place :

- une série * de tensiomètres
- une série * de bougies poreuses
- une série * de cannes à prélèvement de gaz
- un accès pour une sonde d'humidité neutronique

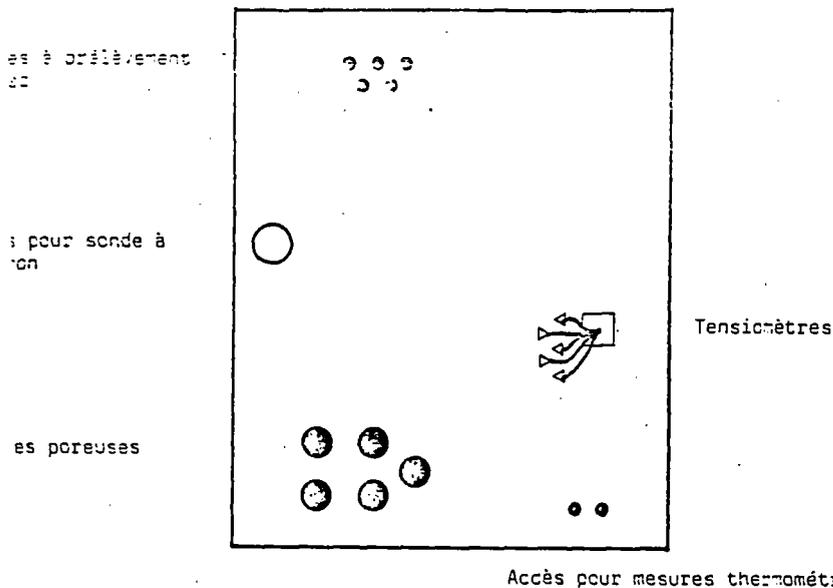


FIG. 2 : SCHEMA D'UNE PARCELLE

* Les profondeurs d'implantation des appareils dans le terrain, pour chacune des séries, sont de 50, 85, 120, 155 et 190 cm sur les parcelles d'épandage et de 50, 120, 190 cm sur la parcelle témoin.

En aval de l'écoulement de chaque parcelle d'épandage, deux piézomètres de plus de 2 m de profondeur ont été implantés à 2 et 5 m de distance du centre de la parcelle.

De plus, nous avons disposé d'un pluviographe, d'un barographe et de deux tubes d'accès pour des mesures thermométriques (50 et 100 cm de profondeur).

Compte tenu de la précision nécessaire au contact céramique-inox, et malgré tous les soins mis en oeuvre pour la réalisation des montages, nous avons été amenés à changer plus de 70 % des bougies, après les avoir mises en place dans le terrain, celles ci se révélant inapte à maintenir la dépression nécessaire pour prélever l'eau du sol.

Ces différentes péripéties associées aux délais de livraison des matériaux spécifiques ayant entraîné un important retard, les produits n'ont pu être épandus que le 16 octobre 1986.

REMARQUE : *Les bougies poreuses sont habituellement montées sur des tubes en P.V.C.. Afin d'éviter toute contamination de l'eau prélevée au contact du tube, nous avons adapter les bougies sur des tubes en inox, la jonction étant réalisée à l'aide d'une colle au silicone réputée inerte.*

2.2. - LE PROCESSUS EXPERIMENTAL

Trois parcelles ont été instrumentées, à savoir une parcelle témoin (T) et deux parcelles d'épandages (A et B). L'épandage a été réalisé simultanément sur les trois parcelles :

- épandage d'une solution de trichloroéthylène sur la parcelle A,
- épandage d'une solution de trichloroéthylène, de chloroforme et de tétrachlorure de carbone sur la parcelle B,

- épandage d'une quantité d'eau égale aux volumes des solutions épandus ailleurs sur la parcelle témoin T. Cette façon de procéder permet d'obtenir des régimes hydrauliques semblables sur les trois parcelles.

La comparaison de la migration du trichloroéthylène dans les parcelles A et B, doit permettre de déterminer l'influence des copolluants (chloroforme et tétrachlorure de carbone) sur le devenir du trichloroéthylène.

L'étude de la parcelle B mettra en évidence les modifications du profil de migration liées aux différences de propriétés physico-chimiques des trois composés épandus (cf. annexe 7).

Les produits épandus (trichloroéthylène, chloroforme et tétrachlorure de carbone) ont été retenus en fonction des critères suivants :

- . ce sont des composés organohalogénés volatils fréquemment identifiés lors de pollutions organiques ;
- . les limites de détection analytique sont basses (1 $\mu\text{g/l}$ pour le trichloroéthylène et le chloroforme, 0,1 $\mu\text{g/l}$ pour le tétrachlorure de carbone) ;
- . le temps d'analyse est court (théoriquement inférieur à 10 minutes).

Les concentrations des solutions épandues ont été calculées pour que les teneurs des échantillons prélevés soient suffisamment significatives du point de vue analytique, sans pour cela entraîner de risques de pollution importants pour la nappe phréatique.

D'autre part, le volume épandu a été limité (lame d'eau d'environ 6 mm) afin que cet apport artificiel ne bouleverse pas trop les transferts dans la zone non saturée.

Les différents calculs ayant permis d'estimer le volume et les concentrations des solutions à épandre, sont présentés en annexe 8.

Les concentrations calculées sont de :

- 1.10^3 $\mu\text{g/l}$ pour le trichloroéthylène
- 1.10^3 $\mu\text{g/l}$ pour le chloroforme
- 1.10^3 $\mu\text{g/l}$ pour le tétrachlorure de carbone

Ces solutions ont été préparées par dilution, sur le terrain, de solution mère, avec de l'eau de la nappe phréatique.

Pour minimiser la reprise par l'atmosphère des composés organohalogénés volatils, les solutions n'ont pas été épandues mais injectées à l'aide d'une seringue à une vingtaine de centimètres de profondeur. Pour cela, un quadrillage de la parcelle avec un maillage carré de 20 cm de côté par des petits forages de 3 mm de diamètre a été réalisé (soit environ 150 points par parcelle).

Dans chacun de ces microforages, 250 ml de solution ont été injectés, ce qui représente l'équivalent d'une lame d'eau de 6 mm environ. Chaque trou a immédiatement été rebouché après l'injection.

2.3. - RESULTATS ET DISCUSSION

L'analyse d'échantillons de sol, prélevés à différentes profondeurs lors des travaux d'équipement du site, a permis de déterminer la granulométrie et la teneur en carbone organique des différents niveaux (annexe 9). Ces caractéristiques du sol ont permis de calculer les coefficients de partage sol-eau des composés étudiés.

En raison du retard dû à la mise en place des bougies poreuses (plus de 70 % d'entre elles ont été remplacées), les produits n'ont pu être injectés que le 16 octobre 1986. Prélèvements et analyses ont été réalisés régulièrement durant 8 semaines (annexe 10). Deux cent cinquante échantillons de gaz, d'eau et de sols ont été ainsi analysés. Aucun des trois composés injectés (trichloroéthylène, chloroforme et tétrachlorure de carbone) n'a été détecté à une concentration supérieure au seuil de détection analytique.

L'absence de résultats analytiques peut s'expliquer par différentes hypothèses :

- la défaillance en milieu naturel des moyens de prélèvements testés au laboratoire ;
- l'injection d'une trop petite quantité de composés organohalogénés volatils ;
- une reprise évaporatoire, dans les premiers décimètres de sol, des composés épandus.

2.3.1. - DEFAILLANCE DES MOYENS DE PRELEVEMENTS UTILISES

En testant les bougies poreuses au laboratoire, nous avons mis en évidence une perte de l'ordre de 30 % de trichloroéthylène lorsque la solution présente dans le corps de la bougie est pompée, sur une hauteur de 2 m. Le dispositif de prélèvement mis au point permet de limiter les pertes par évaporation. Il s'agit d'une nacelle permettant la descente, au fond de la bougie poreuse, d'un flacon à prélèvement. Lors de la remontée du flacon, les pertes de composés volatils sont négligeables (cf. annexe 2).

Il importe, par ailleurs, de limiter la durée du prélèvement sur le terrain. Après avoir été extraite du sol, l'eau réside dans le corps de la bougie poreuse. Si ce temps de séjour est trop long, l'eau prélevée évolue (perte de composés volatils) et sa composition s'éloigne de sa composition initiale.

Enfin, la quantité d'eau prélevée est liée à la teneur en eau du sol au point de prélèvement et à la durée de mise en dépression des bougies poreuses.

Sur le terrain, nous avons limité la durée du prélèvement à cinq heures. Compte tenu du profil hydrique du sol, nous n'avons pas pu recueillir suffisamment d'eau pour mettre en oeuvre la nacelle à prélèvement.

Ce protocole a été conservé et le temps de prélèvement n'a pas été augmenté car les pertes par évaporation de la bougie ne sont pas quantifiables. Par contre, celles liées à la remontée de l'eau à la surface le sont (cf. annexe 2).

Au cours de la préparation des échantillons de sol (transport et tamisage), on peut craindre une perte importante de composés volatils. Les précautions suivantes ont été prises : dès la réception des échantillons de sol au laboratoire, des mesures de leur teneur en eau ont été réalisées. Ces teneurs en eau sont comparables aux teneurs en eau relevées à la sonde à neutron, sur le terrain, le jour du prélèvement de sol. Il n'y a donc pas eu de dessèchement des échantillons de sol au cours de leur transport. Les échantillons ont ensuite été tamisés par petites quantités et immédiatement conditionnés pour être dosés.

Le type de canne à prélèvement utilisé avait préalablement été mis en oeuvre pour prélever les gaz majeurs du sol (oxygène, gaz carbonique). C'est la première fois qu'un tel dispositif était utilisé pour prélever des composés organohalogénés volatils.

Quelles que soient les réserves que l'on peut émettre à l'égard des dispositifs de prélèvement utilisés, force est de constater que les résultats obtenus sont cohérents. L'eau prélevée par les bougies poreuses, l'eau prélevée directement dans les piézomètres, les différents échantillons de gaz et de sol ne contenaient pas de quantités détectables de trichloroéthylène, de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme.

2.3.2. - INJECTION D'UNE TROP PETITE QUANTITE DE COMPOSES ORGANOHALOGENES VOLATILS

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature un protocole d'épandage de composés organohalogénés volatils. Les concentrations épandues ont été calculées, d'après un modèle simple (cf. annexe 8) pour que les teneurs des échantillons prélevés soit suffisamment significatives du point de vue analytique, sans pour cela entraîner de risques de pollution pour la nappe phréatique et les élevages piscicoles situés à proximité du site.

Les pertes par évaporation étant difficilement quantifiables, nous n'en avons pas tenu compte. Une surévaluation de ce facteur aurait entraîné l'injection d'une quantité trop importante de composés organohalogénés volatils et par la même un risque de pollution. Nous savons désormais qu'il est nécessaire d'injecter une quantité de micropolluant supérieure à celle qui a été injecté.

Le volume de terrain situé au droit de chaque parcelle expérimentale peut être divisé en trois composants : solide, eau et gaz (cf. annexe 6).

En multipliant le volume de chaque composant par la limite de détection de la méthode mise en oeuvre, on estime la quantité de polluant non détectable qui peut être présente dans la zone étudiée. Si cette quantité est supérieure aux apports effectués lors de l'épandage, on peut expliquer l'absence de résultats analytiques (cf. annexe 10).

En fait, il n'y a pas une répartition instantanée du polluant épandu mais un pic de concentration qui se déplace, principalement selon la verticale. On surestime donc la quantité limite détectable.

Le modèle de boîte noire permet d'interpréter l'absence de résultats analytiques pour le trichloroéthylène. Par contre, il faut, pour le chloroforme et le tétrachlorure de carbone émettre des hypothèses complémentaires.

2.3.3. - REPRISE EVAPORATOIRE DES COMPOSES EPANDUS

L'épandage a été réalisé le 16 octobre 1986.

Il n'y a pas eu de précipitation significative du 24 septembre au 15 octobre.

Les teneurs en eau volumétrique, relevées avec la sonde à neutron le 13 octobre 1986, sont très faibles en surface (de l'ordre de 6 %).

Les profils tensiométriques du 13 octobre 1986 sont des profils d'infiltration ; néanmoins, on ne possède pas de données sur les premiers décimètres du sol puisque les tensiomètres les plus superficiels sont implantés à cinquante centimètres de profondeur. En surface, le profil hydrique est sans doute un profil d'évaporation.

Compte tenu de ces données locales et de la volatilité importante des composés épandus, les premiers décimètres du sol ont pu être le siège d'une reprise évaporatoire marquée. Le départ vers l'atmosphère des composés organohalogénés volatils serait à l'origine d'une diminution de la quantité de polluant pouvant atteindre les premiers capteurs (cannes à prélèvement de gaz, bougies poreuses) implantés à cinquante centimètres de profondeur. Dans de telles conditions, le flux de contaminant aurait eu des concentrations inférieures aux limites de détection des différentes méthodes de dosage mises en oeuvre.

CONCLUSION

Compte tenu des résultats obtenus et des problèmes rencontrés, la poursuite de cette étude ne peut être envisagée qu'en réalisant de façon complémentaire mais non simultanée des expérimentations en laboratoire et sur site

Dans une première phase, nous proposons des expériences en systèmes clos ou "batch" puis sur colonnes non saturées, afin de mieux définir la partition des composés organohalogénés dans la zone non saturée et d'affiner les méthodes de prélèvements et de dosages. Dans une deuxième phase, les résultats obtenus en laboratoire seront vérifiés sur le terrain. On opérera d'abord sur un site pollué afin d'éviter les problèmes posés par l'épandage. Une étude méthodologique des différents dispositifs de prélèvement sera, à cette occasion, parallèlement réalisée. Enfin, des expérimentations seront menées sur un site vierge, tel que le site de Balloy.

A N N E X E S

ANNEXE 1 : PRELEVEMENT D'EAU DANS LA ZONE NON SATUREE

- A) *Le prélèvement de sol*
- B) *Récupération de l'eau de drainage*
- C) *Les bougies poreuses*

ANNEXE 2 : TEST DES BOUGIES POREUSES

- A) *Matériel et méthodes*
- B) *Protocoles expérimentaux*
- C) *Résultats et discussion*

ANNEXE 3 : MODELISATION

ANNEXE 4 : MODELES PHYSIQUES

- A) *Principe*
- B) *Matériel et méthodes d'analyse*
- C) *Protocole expérimental*
- D) *Résultats et discussion*

ANNEXE 5 : CONDITIONNEMENT DU GAZ PRELEVE

- A) *Seringues avec valves étanches*
- B) *Flaconnage*

ANNEXE 6 : DOSAGE DES COMPOSES ORGANOHALOGENES VOLATILS DANS LES SOLS

- A) *Extraction au méthanol avec passage aux ultrasons*
- B) *Méthode d'espace de tête statique appliquée au dosage
dans les sols*
- C) *Bibliographie*

.../...

ANNEXE 7 : PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES COMPOSES EPANDUS

LE TRICHLOROETHANE

LE TRICHLOROMETHANE

LE TETRACHLORURE DE CARBONE

**ANNEXE 8 : ESTIMATION DES VOLUMES ET DES CONCENTRATIONS
DES SOLUTIONS A EPANDRE**

ANNEXE 9 : CARACTERISATION DU SOL DE BALLOY

ANNEXE 10 : RESULTATS OBTENUS

- 1) CALENDRIER DES PRELEVEMENTS ET DES ANALYSES EFFECTUES
- 2) PROFILS HYDRIQUE
- 3) PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE
- 4) RELEVES DE TEMPERATURES
- 5) PLUVIOMETRIE

ANNEXE 11 : MODELE DE BOITE NOIRE

- 1) QUANTITES LIMITES DETECTABLES DANS LA PHASE SOLIDE
- 2) QUANTITES LIMITES DETECTABLES DANS LA PHASE AQUEUSE
- 3) QUANTITES LIMITES DETECTABLES DANS LA PHASE GAZEUSE
- 4) APPORTS DU COURS DE L'EPANDAGE
- 5) BILAN

FIGURES EN ANNEXES

FIGURE 1 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX : ADSORPTION - DESORPTION

FIGURE 1': PROTOCOLES EXPERIMENTAUX : POMPAGE

FIGURE 2 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL : FLACON TYPE PENICILLINE

FIGURE 3 : PARTITION DU TRICHLOROETHYLENE DANS UN SYSTEME TRIPHASIQUE ($CE_0 = 25 \text{ UG/L}$)

FIGURE 4 : PARTITION DU TRICHLOROETHYLENE DANS UN SYSTEME TRIPHASIQUE ($CE_0 = 50 \text{ UG/L}$)

FIGURE 5 : PARTITION DU TRICHLOROETHYLENE DANS UN SYSTEME TRIPHASIQUE ($QE_0 = 1.8 \text{ UG}$)

FIGURE 6 : CALIBRATION (500 UL INJECTES DANS UN FLACON JAUGE DE 2 ML)

FIGURE 7 : PROFIL HYDRIQUE (PARCELLE A)

FIGURE 8 : PROFIL HYDRIQUE (PARCELLE B)

FIGURE 9 : PROFIL HYDRIQUE (PARCELLE T)

FIGURE 10 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE A)

FIGURE 11 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE B)

FIGURE 12 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE T)

FIGURE 13 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE A)

FIGURE 14 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE B)

FIGURE 15 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE T)

FIGURE 16 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE A)

FIGURE 17 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE B)

FIGURE 18 : PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE T)

FIGURE 19 : PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (PARCELLE A)

FIGURE 20 : PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (PARCELLE B)

FIGURE 21 : PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (PARCELLE T)

FIGURE 22 : PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (PARCELLE A)

FIGURE 23 : PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (PARCELLE B)

FIGURE 24 : PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (PARCELLE T)

ANNEXE 1 : PRELEVEMENT D'EAU DANS LA ZONE NON SATURÉE

Dans la zone non saturée, l'eau est liée, par les forces de capillarité, à la phase solide ; ceci est à l'origine des problèmes méthodologiques posés par le prélèvement de l'eau dans ce milieu. En effet, il faut séparer l'eau de la matrice en exerçant des forces supérieures à celles qui la lient au solide, ce qui, selon les techniques utilisées, occasionne des pertes plus ou moins importantes de composés volatils. On dispose à l'heure actuelle de trois méthodes :

- 1 - Les prélèvements de sol
- 2 - La récupération de l'eau de drainage dans des cases lysimétriques
- 3 - Les bougies poreuses

A) Le prélèvement de sol

L'échantillon de sol est centrifugé afin de séparer l'eau de la matrice. Cette technique de préparation des échantillons entraîne des pertes importantes de composés volatils.

L'échantillon de sol peut aussi être lessivé (percolation d'eau à travers l'échantillon de sol intact).

Le nombre et le type de composés que l'on peut analyser ainsi sont limités.

B) Récupération de l'eau de drainage

Dans la plupart des cases lysimétriques, seule l'eau de drainage peut être récupérée. La fréquence de l'échantillonnage ainsi que le volume des prélèvements sont étroitement liés aux conditions climatiques, ce qui ne permet pas un suivi régulier sur un cycle annuel du devenir des polluants.

La mise au contact du sol et de l'atmosphère au niveau des parois de la case lysimétrique risque de fortement perturber la partition des composés volatils entre les différents compartiments de la zone non saturée (solide-eau-gaz interstitiel).

C) Les bougies poreuses

C'est la méthode la plus utilisée car c'est une méthode non destructive et qui permet un prélèvement in situ de l'eau en milieu non saturé ; de plus, ce procédé s'avère peu coûteux. Ce dispositif est constitué d'une bougie en céramique poreuse prolongée par un tube et fermée hermétiquement par un bouchon. Pour prélever l'eau, il faut créer à l'intérieur de la bougie une dépression supérieure à la succion qui existe dans le terrain. Le volume prélevé dépend de la différence de succion entre le terrain et la bougie, de la durée de prélèvement, de la perméabilité du terrain et de la qualité du contact entre la bougie et le terrain. Une fois la bougie poreuse saturée d'eau, la pression d'entrée d'air dans les pores est suffisamment élevée pour permettre de faire le vide à l'intérieur de la bougie.

Mais nous devons émettre des réserves quant à la représentativité des échantillons prélevés :

- les interactions avec la céramique constitutive des bougies poreuses peuvent modifier le chimisme de l'eau prélevée (adsorption, relarguage de composés adsorbés, effet d'écran de la paroi de la bougie poreuse) ;

- la mise en dépression des bougies peut induire une perte significative de composés volatils ;

- le prélèvement n'est pas continu (sauf si un vide constant est appliqué) ; ainsi nous risquons de ne pas observer des composés très mobiles qui sont rapidement éliminés après une pluie ou un épandage ;

- compte-tenu du volume d'eau nécessaire à certaines analyses, le temps de prélèvement peut atteindre deux à trois semaines. Le dosage effectué sur l'eau prélevée est alors une moyenne sur un temps assez long. De plus, l'eau contenue dans la bougie est susceptible d'évoluer différemment de l'eau du sol (ex : perte par évaporation de composés volatils) ;

- la bougie en céramique poreuse est prolongée par un tube de même diamètre, ce qui permet de faire des prélèvements à la profondeur désirée. La colle utilisée pour assembler la bougie en céramique et le tube, ainsi que le matériau constitutif du tube, peuvent éventuellement polluer l'eau prélevée ;

- il est admis que la concentration de l'eau dans le terrain est variable suivant le diamètre des pores dans lesquels elle se trouve. Ceci est encore plus vrai dans le cas de phénomènes transitoires comme la propagation d'un front de pollution. En principe, tant qu'il existe dans un sol la continuité du film liquide, la succion est la même partout ; toute l'eau est accessible et l'eau prélevée est un mélange provenant des différents pores. Il est évident que la part de l'eau la plus mobile en provenance des gros pores est prépondérante. Dans le cas de la propagation d'un front de pollution, l'eau prélevée peut avoir une concentration moyenne et cela peut amener à surestimer la concentration réelle de l'eau dans le terrain.

Néanmoins, les bougies poreuses restent le dispositif de prélèvement d'eau dans la zone non saturée le plus performant, disponible à l'heure actuelle.

ANNEXE 2 : TEST DES BOUGIES POREUSES

Nous avons déterminé dans quelle mesure les composés organohalogénés sont adsorbés (et éventuellement relargués) par la paroi de la bougie poreuse.

De plus, nous avons évalué la perte par volatilisation de ces composés au cours de la remontée à la surface de l'eau prélevée.

A) Matériel et méthodes

- . bougies poreuses (9 x 3 cm) prolongées par un tube en verre
- . flacon de cinq litres
- . capillaire en téflon (diamètre de 0,4 cm)
- . pompe à vide
- . eau minérale de référence exempte de composés organohalogénés volatils
- . solutions étalon de trichloroéthylène dans le méthanol
- . chromatographe en phase gazeuse, à détecteur à capture d'électrons, à colonne remplie, à gaz vecteur d'argon-méthane, P = 1,5 atm, T = 150°C.

B) Protocoles expérimentaux

B-a) adsorption - désorption (fig.1)

La bougie est placée dans un flacon de cinq litres contenant une solution de concentration donnée en trichloroéthylène (50 µg/l et 100 µg/l).

A plusieurs reprises (5 à 10 fois), on met la bougie en dépression et l'on récupère l'eau prélevée à chaque fois. La même bougie est ensuite placée dans de l'eau pure et mise en dépression à plusieurs reprises (2 à 5 fois) ; on récupère l'eau prélevée à chaque fois.

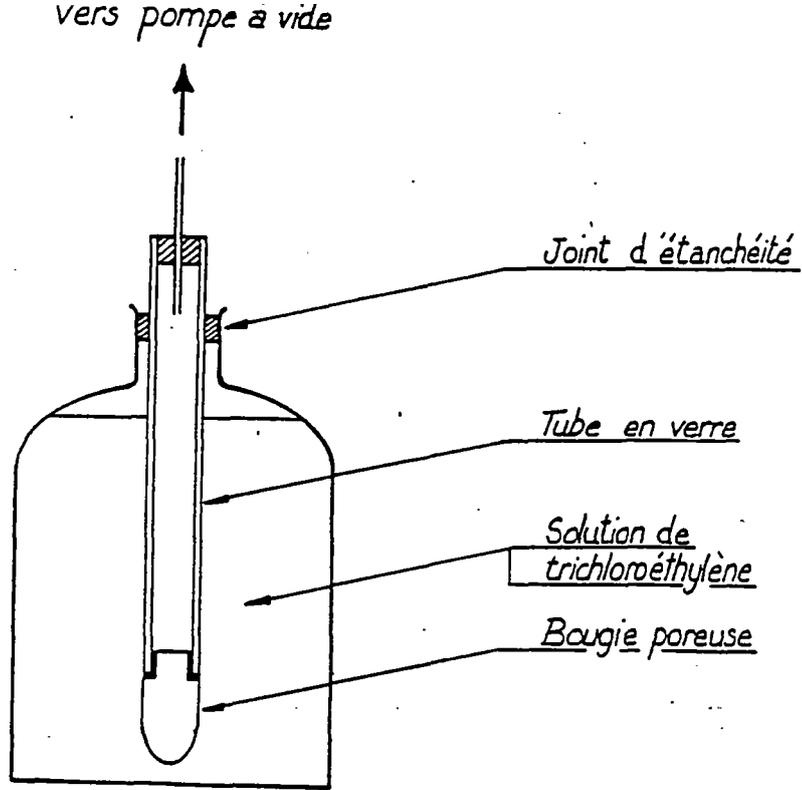


FIG I

B-b) pompage (fig.1')

Un flacon de cinq litres est rempli d'une solution de concentration donnée en trichloroéthylène (50 $\mu\text{g/l}$ et 100 $\mu\text{g/l}$). On pompe sur une hauteur de deux mètres, dans un capillaire en téflon (matériau inerte), l'eau du flacon ; on récupère, dans une fiole à vide, l'eau ainsi prélevée.

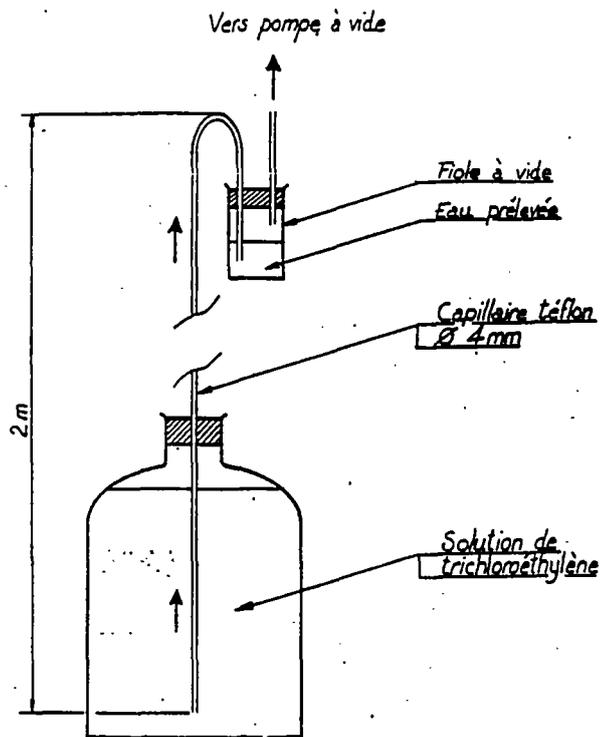


FIG I'

C) Résultats et discussion

Au départ, le flacon est presque entièrement rempli d'eau ; au cours de l'expérience du fait des prélèvements, le volume d'eau diminue ; nous pouvons donc craindre des pertes de trichloroéthylène par transfert dans la phase gazeuse. Des comparaisons des concentrations initiales et finales de l'eau du flacon ont montré que les pertes par volatilisation étaient négligeables. Nous pouvons donc considérer qu'au cours de l'expérience, la concentration de l'eau est constante. La concentration de l'eau prélevée est égale à la concentration de l'eau du flacon. Il n'y a ni adsorption ni désorption significatives de trichloroéthylène sur la paroi de la bougie poreuse.

Par contre, nous constatons une perte de l'ordre de 30 % du trichloroéthylène lorsque la solution est pompée dans un capillaire en téflon sur une hauteur de deux mètres. Nous avons donc mis au point une nacelle qui permet de descendre dans le corps de la bougie un flacon à prélèvement. Lors de la remontée du flacon, les pertes par évaporation sont négligeables.

ANNEXE 3 : MODELISATION

La zone non saturée est composée de trois phases : la matrice solide, l'eau et l'air interstitiel. L'air n'est jamais en contact direct avec le solide, une fine pellicule d'eau, retenue par les forces de capillarité enveloppe toujours les grains.

Les échanges entre la phase solide et l'eau (adsorption-desorption) peuvent être caractérisés par un coefficient de partage K_p , dont la valeur dépend de la nature du sol et des propriétés chimiques du composé étudié. A l'équilibre la concentration dans le solide est proportionnelle à la concentration dans l'eau :

$$\underline{C_s(i) = K_p(i) \times C_e(i)}$$

où $C_s(i)$ = concentration du composé i dans la phase solide

$C_e(i)$ = concentration du composé i dans l'eau

$K_p(i)$ = coefficient de partage adsorbant/eau du composé i

Les échanges entre l'eau et l'air interstitiel sont régis par la loi de Henry. A une température donnée, la concentration d'un composé dans l'air interstitiel est proportionnelle à sa concentration dans l'eau :

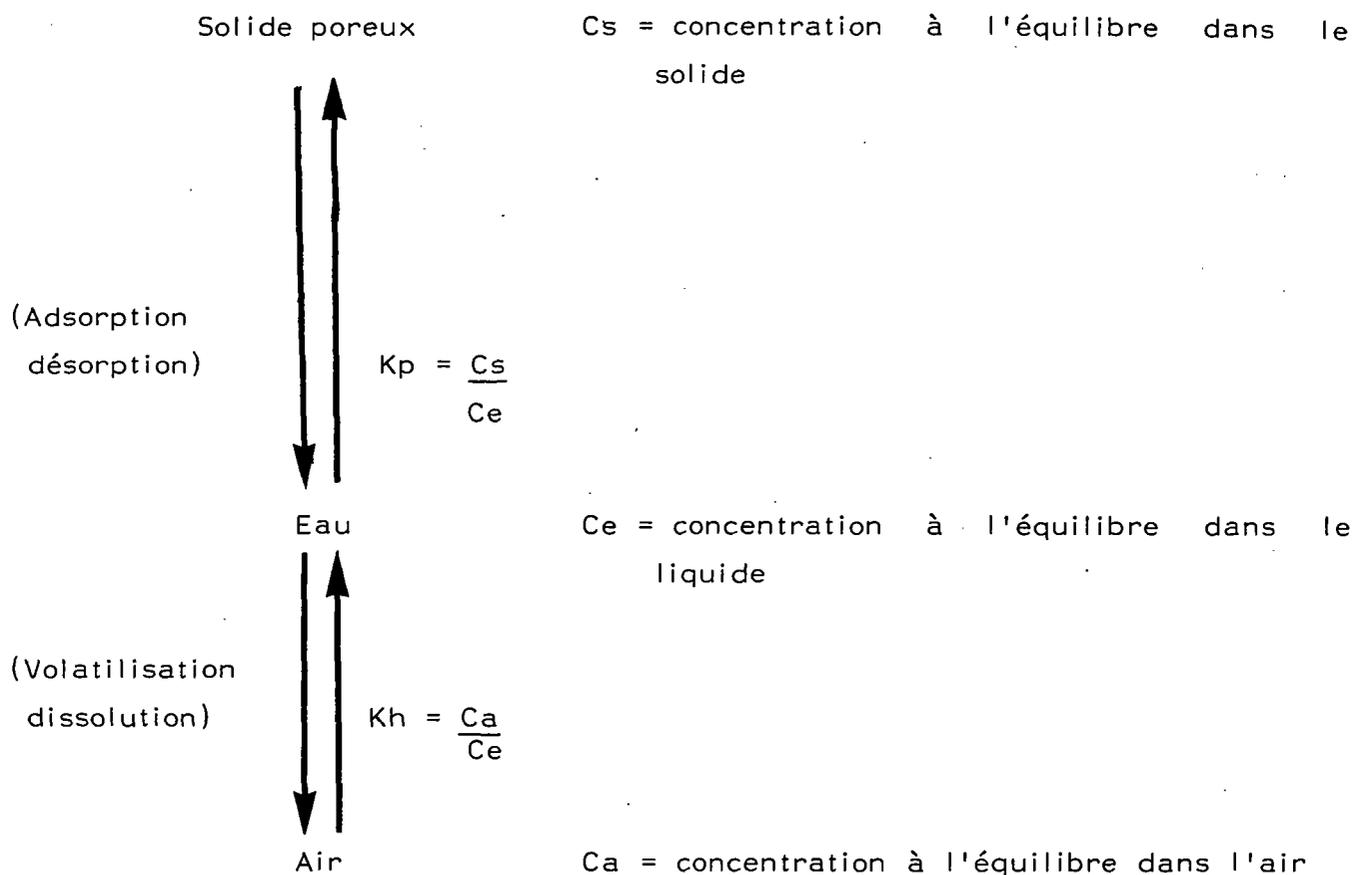
$$\underline{K_h(i) \times C_e(i) = C_a(i)}$$

où $C_e(i)$ = concentration du composé i dans l'eau

$C_a(i)$ = concentration du composé i dans l'air interstitiel

$K_h(i)$ = constante de Henry

On émet l'hypothèse que d'un point de vue chimique, localement les trois phases constituant la zone non saturée sont à l'équilibre. Il s'agit donc d'un modèle à l'équilibre et non pas d'un modèle dynamique.



$V_T =$ volume total du système

$V_s =$ volume occupé par le solide (porosité. volume apparent = volume du solide)

$V_a =$ volume occupé par l'air

$V_e =$ volume occupé par l'eau

$$\underline{V_s + V_e + V_a = V_T \quad (1)}$$

à t = 0

Cso = concentration initiale du solide

Ceo = concentration initiale de l'eau

Cao = concentration initiale de l'air

Qso = quantité initiale adsorbée sur le solide

Qeo = quantité initiale dissoute dans l'eau

Qao = quantité initiale en phase gazeuse

Qt = quantité totale dans le système

et

$$\underline{Q_T = Q_{so} + Q_{eo} + Q_{ao}} \quad (2)$$

$$Q_{so} = C_{so} \cdot V_s \quad (3)$$

$$Q_{eo} = C_{eo} \cdot V_e \quad (4)$$

$$Q_{ao} = C_{ao} \cdot V_a \quad (5)$$

D'après (2), (3), (4) et (5)

$$\underline{Q_T = C_{so} \cdot V_s + C_{eo} \cdot V_e + C_{ao} \cdot V_a} \quad (6)$$

à l'équilibre

Qs = quantité adsorbée à l'équilibre sur le solide

Qe = quantité dissoute à l'équilibre dans l'eau

Qa = quantité en phase gazeuse à l'équilibre

Cs = concentration à l'équilibre dans le solide

Ce = concentration à l'équilibre dans l'eau

Ca = concentration à l'équilibre dans l'air

$$Q_s = C_s \cdot V_s \quad (7)$$

$$Q_e = C_e \cdot V_e \quad (8)$$

$$Q_a = C_a \cdot V_a \quad (9)$$

et

$$Q_T = Q_s + Q_e + Q_a \quad (10)$$

or

$$K_H = \frac{C_a}{C_e}$$

D'après (8) et (9)

$$KH = \frac{Qa}{Va} \cdot \frac{Ve}{Qe}$$

d'où $Qe = Qa \times \frac{Ve}{Va \cdot KH}$ (11)

or $Kp = \frac{Cs}{Ce}$

d'après (7) et (8)

$$Kp = \frac{Qs}{Vs} \cdot \frac{Ve}{Qe}$$

$$Qs = Kp \cdot \frac{Vs}{Ve} \cdot Qe$$

d'après (11)

$$Qs = Qa \times \frac{Kp \cdot Vs}{Kh \cdot Va}$$
 (12)

d'après (10), (11) et (12)

$$Qa = \frac{QT}{1 + \frac{Ve}{Va \cdot Kh} + \frac{Kp \cdot Vs}{Kh \cdot Va}}$$
 (14)

d'après (6), (7), (8), (9) et (14)

$$Ca = \frac{Cso \cdot Vo + Ceo \cdot Ve + Cao \cdot Va}{Va + \frac{Ve}{KH} + \frac{Kp \cdot Vs}{KH}}$$
 (15)

$$C_e = \frac{C_a}{K_h} \quad (16)$$

$$C_s = \frac{K_p}{K_h} \cdot C_a \quad (17)$$

ANNEXE 4 : MODELES PHYSIQUES

La validité du modèle mathématique a été vérifiée sur des modèles physiques.

A) Principe

Pour un composé donné, le coefficient de partage sol-eau (K_p) est une caractéristique du sol étudié. Il est nécessaire de choisir un solide de référence. Ce solide de référence doit avoir une structure équivalente à celle d'un sol et être inerte vis-à-vis de la solution aqueuse.

L'adsorption des composés organohalogénés volatils sur les sols est essentiellement un phénomène de partition entre la phase organique du sol et l'eau. La phase minérale n'entre pas en jeu. Un sable siliceux lavé a donc été choisi comme solide de référence.

Dans un flacon hermétiquement clos, on place un volume (V_s) de solide de référence et un volume (V_e) d'eau de concentration (C_e) en trichloroéthylène. Le système étudié est un milieu non saturé. Le volume d'eau (V_e) est donc inférieur à la porosité du solide de référence. Lorsque l'équilibre entre les différentes phases s'est établi, le gaz interstitiel est prélevé et dosé en chromatographie gazeuse (C_a).

B) Matériel et méthodes d'analyse

Le matériel utilisé est le suivant :

- flacons type pénicilline (≈ 65 ml) fermés par des capsules en caoutchouc, sertis par des bagues métalliques.
- sable siliceux lavé (type Sable de Fontainebleau)
- eau minérale de référence exempte de composés organohalogénés.
- solution d'étalonnage (trichloroéthylène)
- chromatographe à colonne remplie, détecteur à capture d'électrons, ($P = 1,5$ atmosphère, $T = 150^\circ\text{C}$)

C) Protocole expérimental

Les flacons type pénicilline sont remplis de 84 g de sable (fig. 2). Ce volume de sable a été choisi afin de minimiser le volume mort situé au-dessus du solide.

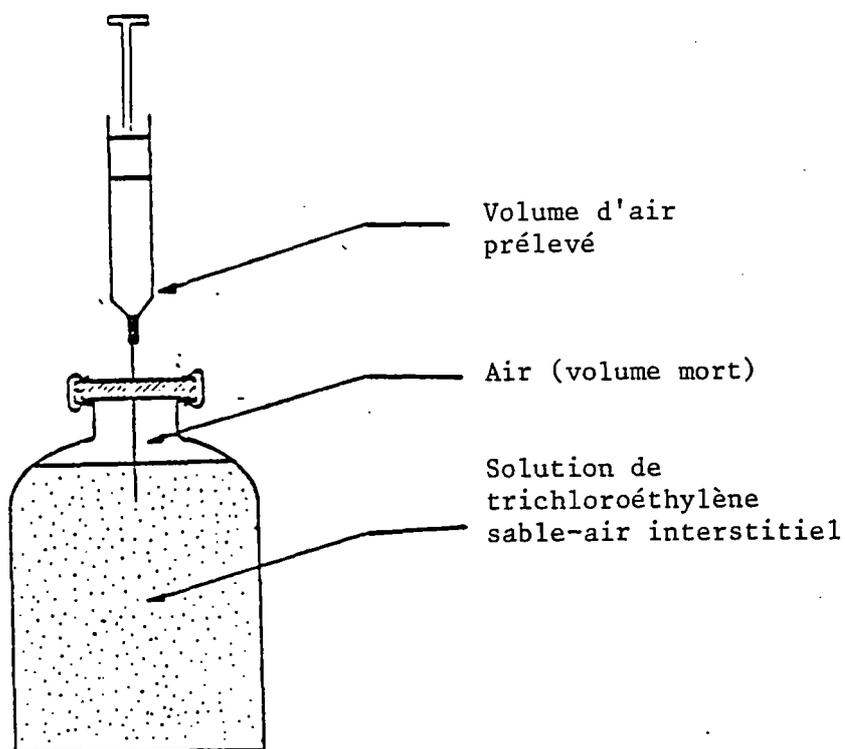


FIG. 2

Les différents essais qui ont permis de choisir le mode d'injection des solutions de trichloroéthylène dans les flacons sont décrits en annexe III.

Après injection de la solution de trichloroéthylène, ces flacons sont laissés 12 h à température ambiante afin que, par le jeu des forces de capillarité, l'eau se répartisse de manière homogène dans le sable et que la phase aqueuse et la phase gazeuse soient à l'équilibre.

Nous avons vérifié l'homogénéité des échantillons ainsi préparés, en mesurant la teneur en eau du sable à différents niveaux dans le flacon. La teneur en eau a été déterminée en faisant la différence entre le poids du sable humide et le poids sec après passage à l'étuve, pendant un temps donné. Après 12 heures, l'eau est également répartie dans le sable.

Le gaz interstitiel est prélevé à la seringue dans le flacon (150 μ l) et est directement injecté dans le chromatographe.

Nous avons vérifié l'homogénéité de la phase gazeuse en prélevant le gaz interstitiel à différents niveaux dans le flacon.

Dans une première série de mesure, la concentration (C_e) de la solution était constante. Les volumes injectés (V_e) variaient.

Dans une deuxième série de mesures, la quantité de polluant (Q_e) apportée au système était constante. Les concentrations (C_e) et les volumes (V_e) des solutions injectées variaient.

Toutes les données sont des moyennes faites sur deux mesures.

D) Résultats et discussion

Les pentes des droites expérimentales :

$$C_a = f(V_e) \text{ à } C_e \text{ constant}$$

et $C_a = f(V_e) \text{ à } Q_e \text{ constant}$

sont identiques à celles des droites théoriques établies d'après le modèle mathématique (fig. 3, 4 et 5)* ceci confirme les hypothèses émises dans le modèle mathématique.

*
Remarque : le volume d'air (V_a) pris en compte dans le calcul est la somme du volume de l'air interstitiel et du volume mort situé au-dessus du sable.

PARTITION DU TRICHLOROETHYLENE DANS
UN SYSTEME TRIPHASIQUE ($CE_0 = 25$ UG/L)

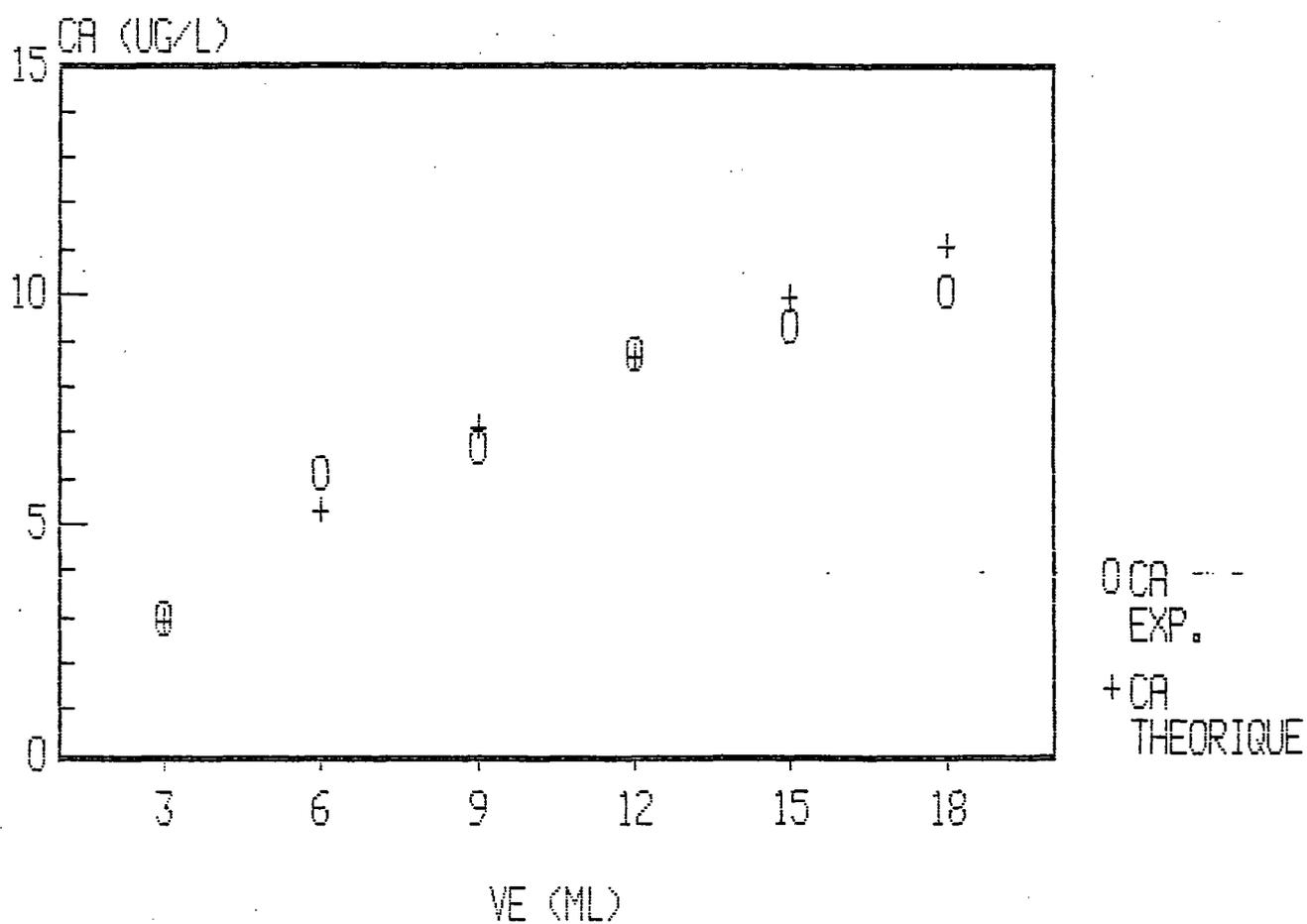


FIGURE 3

PARTITION DU TRICHLOROETHYLENE DANS
UN SYSTEME TRIPHASIQUE ($C_{E0} = 50$ UG/L)

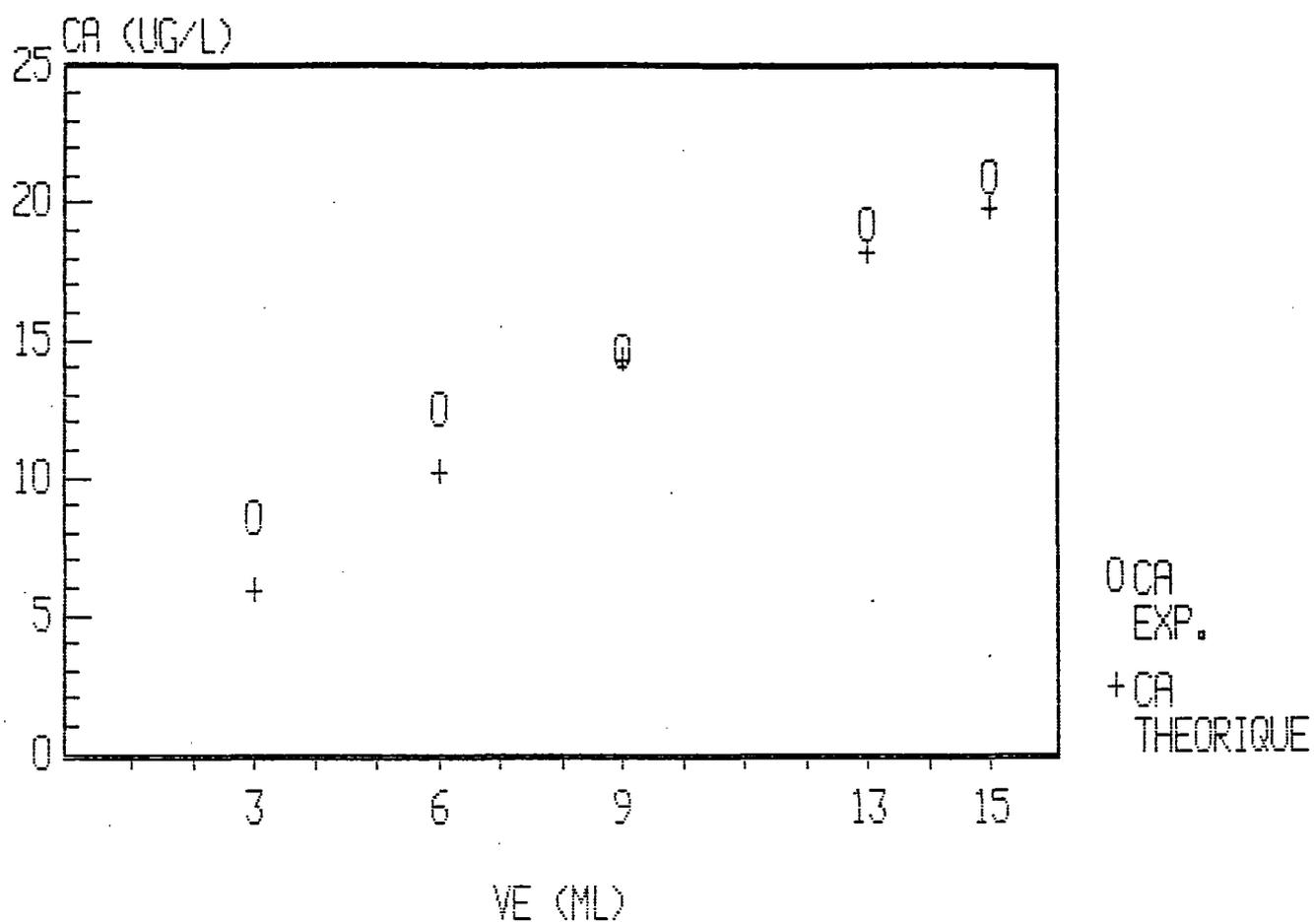


FIGURE 4

PARTITION DU TRICHLOROETHYLENE DANS
UN SYSTEME TRIPHASIQUE ($Q_{E0} = 1.8 \text{ UG}$)

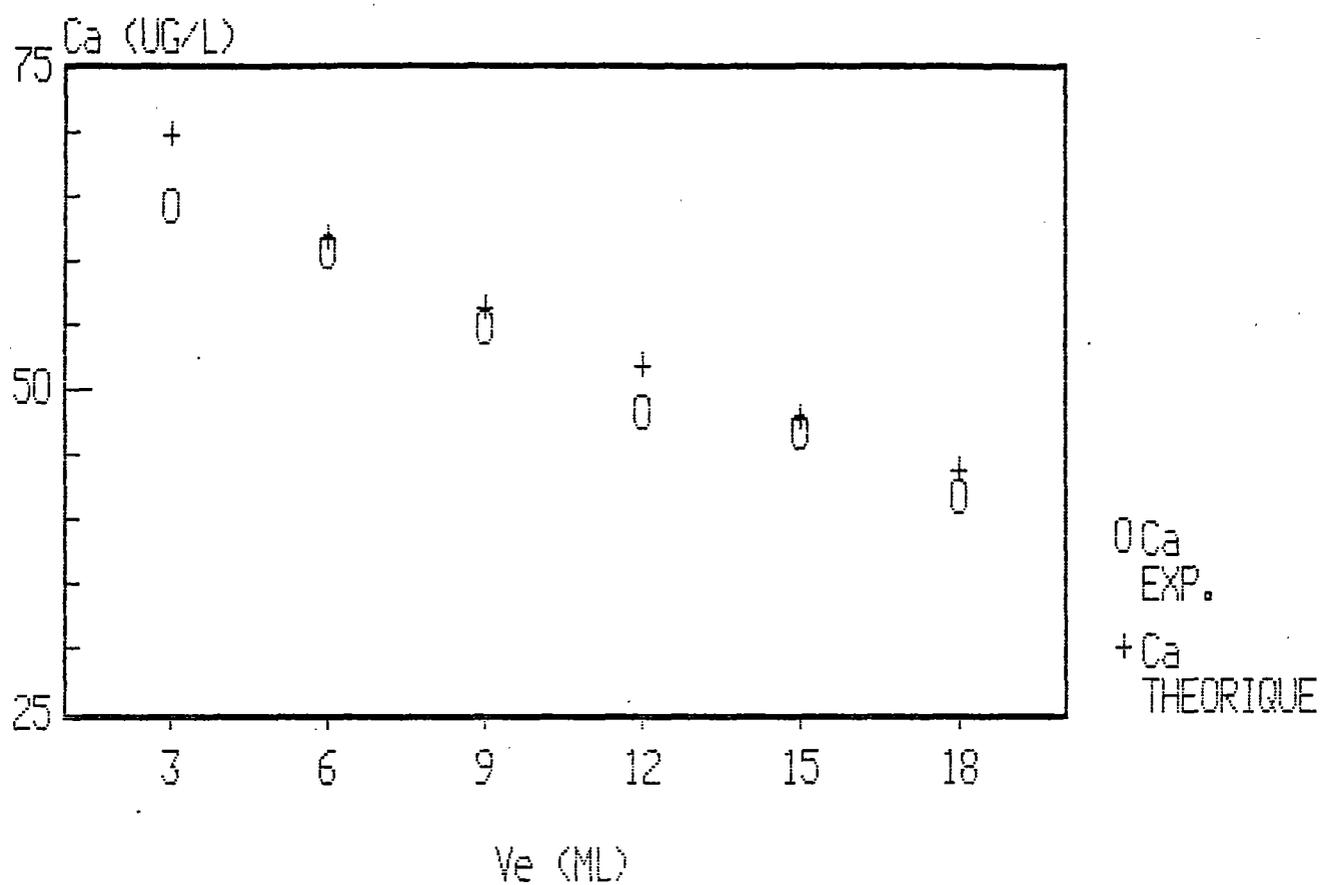


FIGURE 5

ANNEXE 5 : CONDITIONNEMENT DU GAZ PRELEVE

Lorsque le gaz a été prélevé, il faut le conditionner afin de pouvoir le transporter jusqu'au laboratoire où le dosage sera effectué.

A) Seringues avec valves étanches

Nous avons, dans un premier temps, choisi des seringues à valves, les valves étanches permettant, après avoir effectué le prélèvement, de fermer la seringue puis de la transporter jusqu'au laboratoire.

Il faut utiliser une seringue pour chaque prélèvement, ce qui rend la méthode coûteuse ; en revanche, il n'y a aucune manipulation du gaz prélevé puisque la même seringue est utilisée pour le prélèvement sur le terrain et pour l'injection dans le chromatographe.

Nous injectons dans le chromatographe 150 ml de gaz à analyser. Nous avons donc choisi des seringues de 500 ml afin de pouvoir faire trois injections avec un même prélèvement.

L'étanchéité des seringues a été testée au Service de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris.

Après un conditionnement d'une heure et demie, nous observons une perte de 40 % des composés volatils prélevés. Il a donc fallu opter pour un autre type de conditionnement.

B) Flaconnage

Nous avons utilisé des flacons à vis et septum, jaugés, de 2 ml. L'air est prélevé à la seringue dans la canne à prélèvement de gaz, puis injecté à travers le septum dans le flacon fermé.

En fonction du volume injecté dans le flacon, la dilution est plus ou moins importante. Il faut donc établir, au laboratoire, les courbes de réponse en chromatographie en fonction du volume injecté. Cette méthode est peu coûteuse puisqu'une seule seringue suffit pour faire tous les prélèvements.

Le volume des flacons doit être constant sinon le dosage est faussé. Nous avons donc, sur une série de quinze flacons, vérifié la reproductibilité du conditionnement. D'autre part, la courbe de calibration a été établie pour un volume de 500 μ l de gaz injecté dans le flacon (fig. 6).

En faisant varier le volume de gaz prélevé et injecté dans le flacon à vis et septum de 2 ml, on peut changer les facteurs de dilution. Si l'on injecte des volumes supérieurs à 500 μ l, on crée une surpression trop importante dans le flacon. Par contre, l'injection de volumes inférieurs à 500 μ l permettra d'élever la limite supérieure de la méthode de dosage.

CALIBRATION

(500 μ L INJECTES DANS UN
FLACON JAUGE DE 2 ML)

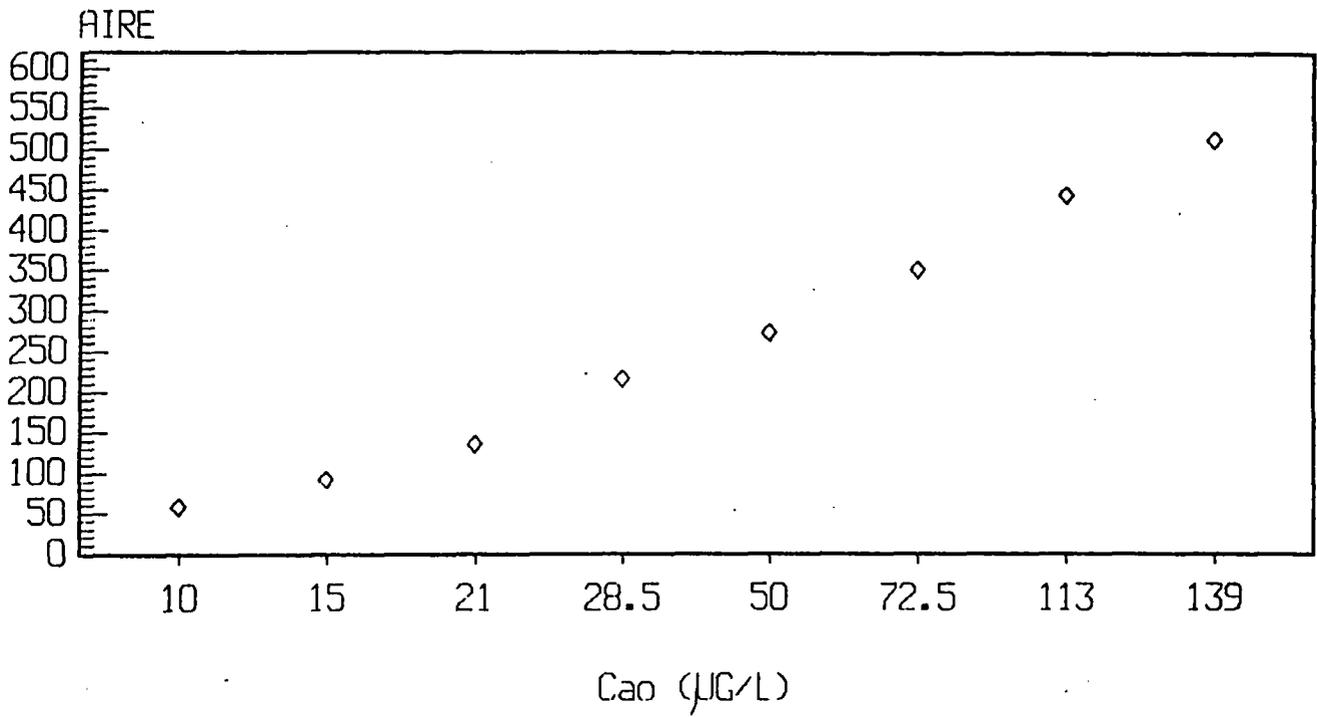
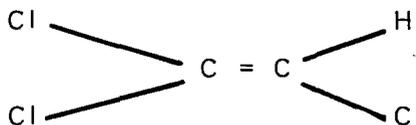


FIGURE 6

ANNEXE 7 : PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES COMPOSES EPANDUS

LE TRICHLOROETHYLENE

Formule développée :



Synonymes :

Trichlorethene	Trimar
Ethynyl trichlorure	Triline
Tri-Clene	Tri
Triclène	Westrosol
Trichloran	Chlorylen
Trichloren	Gemalgene
Algylen	Germaigene
Trichlorure d'acétylène	Perm-A-Clor
Blacosola	Petzinol
Circosola	Philex
Dax Tri	TCE
Flex-Flip	Threthylen
Lanidin	Tretylen
Pethurin	Trial
Nialk	Triad
Vestrol	Triasol
Vitran	Triclin
Trichlorure d'éthylène	Trichlorure d'acétylène

Poids moléculaire : 131,40 C = 18,28 % H = 0,77 % Cl = 80,95 %

Propriétés physiques : liquide incolore, ininflammable, à odeur de chloroforme et saveur sucrée.

Température de solidification : - 84,8°C

Température d'ébullition : - 86,7°C

Ce liquide est légèrement soluble dans l'eau : 1 070 mg/l

C'est un liquide plus lourd que l'eau : $d^{20} = 1,4649$
 $d^{15} = 1,4695$
 $d^4 = 1,4904$

Ses vapeurs sont 4,53 fois plus denses que l'eau. Il est soluble dans les solvants organiques, les huiles et les graisses.

Constante de Henry : 0,55 à 30°C

Logarithme du coefficient de partage octanol/eau : 2,29

ANNEXE 6 : DOSAGE DES COMPOSES ORGANOHALOGENES VOLATILS DANS LES SOLS

La modélisation de la partition des composés organohalogénés volatils dans un système composé de trois phases (solide, aqueuse et gazeuse), a permis la mise au point et l'amélioration des techniques et des protocoles décrits dans la littérature.

Des méthodes de dosage complémentaires ont été mises en oeuvre : l'extraction au méthanol, avec passage aux ultrasons, et l'extraction à l'eau, en système clos (application de la méthode d'espace de tête statique aux dosages dans les sols).

A) Extraction au méthanol avec passage aux ultrasons

Alben et Kaczmarcyk (1) ont mis au point une méthode d'extraction au méthanol avec passage aux ultrasons, des trihalométhanés adsorbés sur le charbon actif.

Nous avons adapté cette méthode de dosage à nos besoins.

L'échantillon à analyser (1 g humide de sol tamisé de diamètre de grains inférieur à 2 mm) est placé dans un flacon type pénicilline de 10 ml. Ce flacon est rempli de méthanol, scellé, puis passé aux ultrasons trente minutes. Les flacons sont laissés 24 heures à température ambiante, afin que les particules fines se déposent. Enfin, on prélève 1 ml de méthanol que l'on injecte directement dans la colonne du chromatographe. Le dosage est fait par rapport à une gamme étalon.

Les limites de détection sont de 0,015 $\mu\text{g/g}$ de sol pour le trichloroéthylène et le chloroforme et de 0,01 $\mu\text{g/g}$ pour le tétrachlorure de carbone.

B) Méthode d'espace de tête statique appliquée au dosage dans les sols :

Kiang et Grob ont mis au point une méthode de dosage en "espace de tête" statique (head-space) des composés organohalogénés volatils dans les sols. (2)

L'échantillon à analyser et de l'eau de référence exempte de composés organohalogénés volatils sont placés dans un flacon fermé hermétiquement. L'eau et le sol ne remplissent pas complètement le flacon. Une fraction des composés organiques volatils contenus dans le sol passe en phase aqueuse. Un autre équilibre s'établit entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. L'air, qui se trouve au-dessus de la suspension de sol, est prélevé puis dosé en chromatographie gazeuse. Pour un composé donné, sa concentration dans l'air est fonction de sa concentration initiale dans le sol, de la fraction organique, de la teneur en eau et de la nature du sol. En effet, les coefficients d'adsorption varient d'un sol à l'autre. Il est donc nécessaire de choisir un solide de référence sur lequel l'adsorption des composés organiques volatils soit négligeable et qui ait une structure comparable à celle d'un sol : un sable lavé à l'acide a été choisi.

On place dans un flacon du sable et une solution étalon (l'eau ayant des teneurs connues en différents composés organiques volatils). On fait de même avec le sol à analyser. Pour un composé donné, le rapport entre sa concentration dans l'air du flacon contenant le sol et sa concentration dans l'air du flacon contenant le sable, permet de calculer un facteur de réponse sol-sable. Ce facteur de réponse sera utilisé par la suite pour doser les composés organohalogénés volatils dans les échantillons de sol de la même provenance. Le dosage se fait par rapport à des flacons étalons (sable + solution étalon).

Nous avons modifié le protocole expérimental. La modélisation de la partition des composés organohalogénés volatils dans un système composé de trois phases (solide, aqueuse et gazeuse), nous permet en connaissant la concentration à l'équilibre dans l'air, d'en déduire la concentration initiale dans le sol. Ainsi, le calcul empirique d'un facteur de réponse sol-solide de référence n'est plus nécessaire. De plus, la durée de l'extraction a été augmentée (18 heures au lieu de 2 minutes) afin de s'assurer que l'équilibre entre la phase solide et la phase aqueuse est atteint. Enfin, des rapports sol/eau différents ont été choisis :

$$\text{a) } \frac{V_{\text{sol}}}{V_{\text{eau}}} \frac{1}{25}, \quad \text{b) } \frac{V_{\text{sol}}}{V_{\text{eau}}} \frac{1}{4}$$

L'échantillon à analyser (2 g pour le cas a, 12 g pour le cas b) de sol humide tamisé de diamètre de grains inférieur à 2 mm, est placé dans un flacon de type pénicilline de 65 ml contenant de l'eau de référence exempte de composés organohalogénés volatils (5 ml pour le cas a, 45 ml pour le cas b). Le flacon est scellé, agité continuellement pendant 18 heures, puis placé au bain-marie à 40°C pendant une heure. 150 ml d'air sont prélevés et dosés en chromatographie gazeuse.

Le dosage se fait par rapport à une gamme étalon.

La limite de détection est de 0,1 $\mu\text{g/g}$ de sol pour le trichloroéthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

C) BIBLIOGRAPHIE

(1) - Katherine T. Alben et Joan H. Kaczmarczyk.

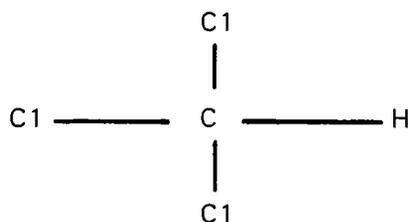
Ultrasonic solvent extraction of trihalomethanes from granular activated carbon. Anal. Chim, 1986, 58, 1817, 1822.

(2) - Patty H. Kiang et Robert L. Grob.

A headspace technique for the determination of volatile compounds in soil. J. environ. Sci. Health, A 21 (1), 71-100 (1986).

LE TRICHLOROMETHANE

Formule développée :



Synonymes :

chloroforme

trichlorure de formyl

Poids moléculaire : 119,39 C = 10,05 % H = 0,84 % Cl = 89,10 %

Propriétés physiques : liquide incolore, ininflammable, à odeur caractéristiques et au goût sucré.

Température de solidification : - 63,5°C

Température d'ébullition : - 61-62°C

Ce liquide est légèrement soluble dans l'eau : 8 000 mg/l

C'est un liquide plus dense que l'eau : $d = 1,484$

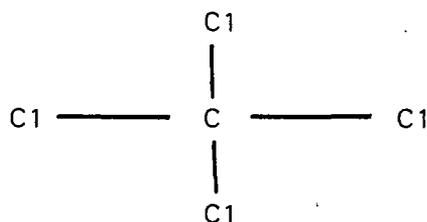
Il est soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, les alcanes, les autres solvants chlorés, le sulfure de carbone, les huiles et les graisses.

Constante de Henry : 0,17 à 30°C

Logarithme du coefficient de partage octanol/eau : 1,97

LE TETRACHLORURE DE CARBONE

Formule développée :



Synonymes :

tétrachlorométhane
méthane tétrachlorure
perchlorométhane
benzinoform
nécatarina

Poids moléculaire : 153,84 C = 7,81 % Cl = 92,19 %

Propriétés physiques : liquide incolore ininflammable, très dense, à odeur caractéristique et saveur sucrée.

Température de solidification : - 23°C
Température d'ébullition : - 76,7°C

Il est légèrement soluble dans l'eau : environ 785 mg/l. Il est soluble dans l'alcool, le benzène, les solvants chlorés, l'éther, le sulfure de carbone, les alcanes, les huiles et les graisses.

Densité : $d_4^4 = 1,594$ et $d_4^{25} = 1,589$

C'est un liquide très volatil : la tension de vapeur à 25°C est de 115,2 mm Hg.

Il est très lipophile : le logarithme du coefficient de partage octanol/eau est de 2,83.

Constante de Henry : 1,30 à 30°C

**ANNEXE 8 : ESTIMATION DES VOLUMES ET
DES CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS A EPANDRE**

Le but de cette estimation est de déterminer les volumes et les concentrations à épandre de manière à ce que les produits injectés soient à une teneur suffisante pour pouvoir être détectés analytiquement sans pour cela entraîner des risques de pollutions pour la nappe phréatique.

Nous avons donc été amenés à considérer que la quantité totale de polluant injecté dans le sol était instantanément dissoute dans l'eau de la zone non saturée pour calculer la concentration de l'eau interstitielle.

En fait, il n'y a pas de dissolution instantanée du polluant épandu dans toute l'eau contenue dans le terrain, mais un "pic" de concentration de ce produit qui se déplace principalement selon la verticale.

D'autre part, il y a des pertes par évaporation et par adsorption des composés organohalogénés volatils qui modifient aussi les quantités de polluant réellement injectées.

Sur le principe d'une dissolution instantanée dans le volume d'eau contenu dans le terrain, la concentration C devient :

$$C = \frac{C_e V_{e'}}{V_e + v_{e'}}$$

avec C_e : concentration de la solution épandue
 $V_{e'}$: volume de la solution épandue
 V_e : volume d'eau contenu dans le terrain

Valeurs prises en compte pour les calculs :

Superficie de la parcelle 2,5 x 2,5	= 6,25 m ²
Niveau de la nappe par rapport au sol	= 2 m
Volume de terrain au droit de la parcelle	= 12,5 m ³

Teneur en eau à saturation	= 25 %
Teneur en eau moyenne	= 13 %
Volume d'eau intéressé dans le terrain	= 1,625 m ³
Volume d'eau injecté (e = 6 mm)	= 36 litres

Le calcul effectué permet d'obtenir les valeurs suivantes que l'on pourra comparer aux seuils de détection analytique, aux valeurs de solubilité dans l'eau et aux concentrations "désirées" dans le sol :

COMPOSE	Seuil de détection analytique dans l'eau (µg/l)	Solubilité dans l'eau (µg/l)	Concentration "désirée" (µg/l)	Concentration "injectée" (µg/l)
Trichloroéthylène	1	1,1 10 ⁶	20	1 10 ³
Chloroforme	1	7,8 10 ⁶	20	6 10 ³
Tétrachlorure de carbone	0,1	0,8 10 ⁶	120	1 10 ³

ANNEXE 9 : CARACTERISATION DU SOL DE BALLOY

L'analyse d'échantillons de sols, prélevés à différentes profondeurs lors des travaux d'équipement du site, a permis de déterminer la granulométrie et la teneur en carbone organique des différents niveaux.

Teneurs en carbone organique

	C. org. %
Parcelle A (0 à 60 cm)	0,72
Parcelle B (0 à 60 cm)	0,92
Parcelle T (0 à 60 cm)	1,00
Parcelle A (60 à 180 cm)	0,10
Parcelle B (60 à 180 cm)	0,13
Parcelle T (60 à 180 cm)	0,10

Tableau 1

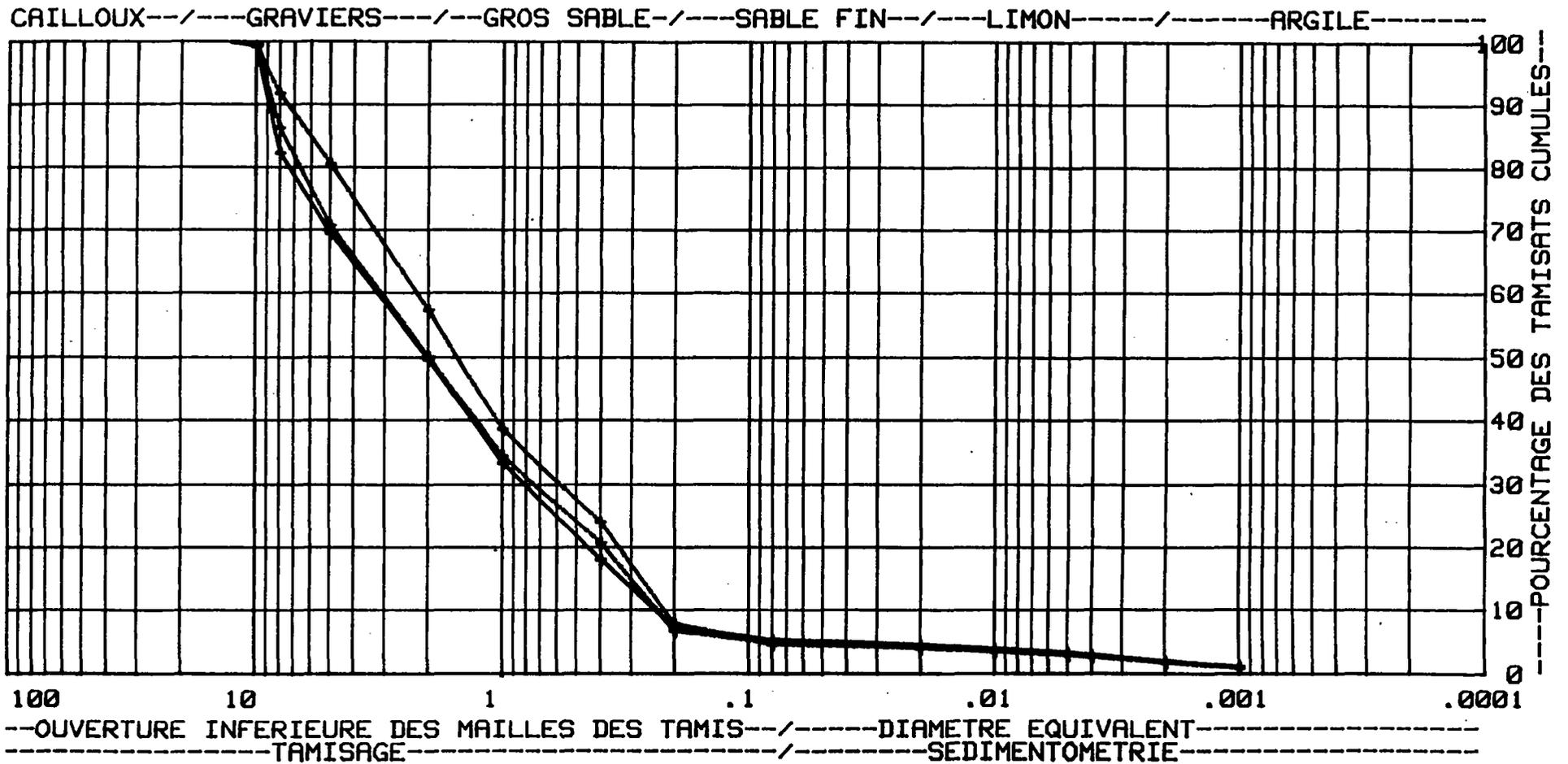
ANALYSE GRANULOMETRIQUE



ETUDE: BALLOY

NATURE: SABLES ET GRAVIERS

BRGM



	REFERENCE	d KN/m ³	W %	WL	WP	IP	ES	Valeur de bleu	Classifi. RTR	OBSERVATIONS
Echantillon 1 ———	1									
Echantillon 2 - - - -	2									
Echantillon 3 - - - -	3									

TABLEAU 2

ANNEXE 10 : RESULTATS OBTENUS

L'épandage a été réalisé le 16 octobre 1986, simultanément sur les trois parcelles, avec une solution de trichloroéthylène sur la parcelle A, avec une solution de trichloroéthylène, de chloroforme et de tétrachlorure de carbone sur la parcelle B, et avec une quantité équivalente d'eau de la nappe sous-jacente sur la parcelle témoin.

Des prélèvements et des analyses de gaz ont été effectués régulièrement à partir du 20 octobre 1986.

Certaines bougies poreuses étant défectueuses (mauvaise étanchéité), les prélèvements et les analyses d'eau ont débuté le 5 novembre 1986.

Lors de chaque campagne de prélèvement, on a effectué :

- un relevé des tensiomètres sur chaque parcelle
- un profil d'humiditrimétrie neutronique sur chaque parcelle
- un relevé de température (dans l'atmosphère, au sol, à 50 et 100 cm de profondeur)
- un relevé piézométrique

De plus, nous disposions sur le site d'un pluviographe et d'un barographe.

Le 19 novembre 1986, nous avons effectué un prélèvement de sol de 0 à 20 cm, de 20 à 60 cm, de 60 à 100 cm, de 100 à 140 cm, et de 140 à 180 cm de profondeur, sur les trois parcelles.

1) CALENDRIER DES PRELEVEMENTS ET DES ANALYSES EFFECTUEES

Date	Prélèvement de gaz	Prélèvement d'eau dans les bougies poreuses	Prélèvement d'eau dans les piézomètres	Prélèvement de sol
20.10.86	+			
24.10.86	+			
30.10.86	+			
05.11.86	+	+		
14.11.86	+	+	+	
19.11.86	+	+	+	+
27.11.86	+	+	+	
05.12.86	+	+	+	

Afin de suivre la migration dans la zone non saturée, des composés épandus, nous avons analysé 250 échantillons de gaz, d'eau ou de sol.

2 - PROFILS HYDRIQUES (Fig. 7 à 18)

L'équation de la droite d'étalonnage est :

$$\ominus = 0,05503 N + 1,07$$

3 - PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE NON SATUREE (Fig. 19 à 24)

4 - RELEVES DE TEMPERATURES (en °C)

DATE	ATMOSPHERE	SOL	- 50 cm	- 100 cm
24.10.86	-	12,8	12,6	13,6
5.11.86	8,5	8,8	9,7	11,5
14.11.86	17,3	15,7	9,8	10,7
19.11.86	11,6	11,5	10,1	10,8
27.11.86	7,5	7,9	9,0	10,0
5.12.86	8,7	3,1	5,9	8,1

PROFIL HYDRIQUE (PARCELLE A)

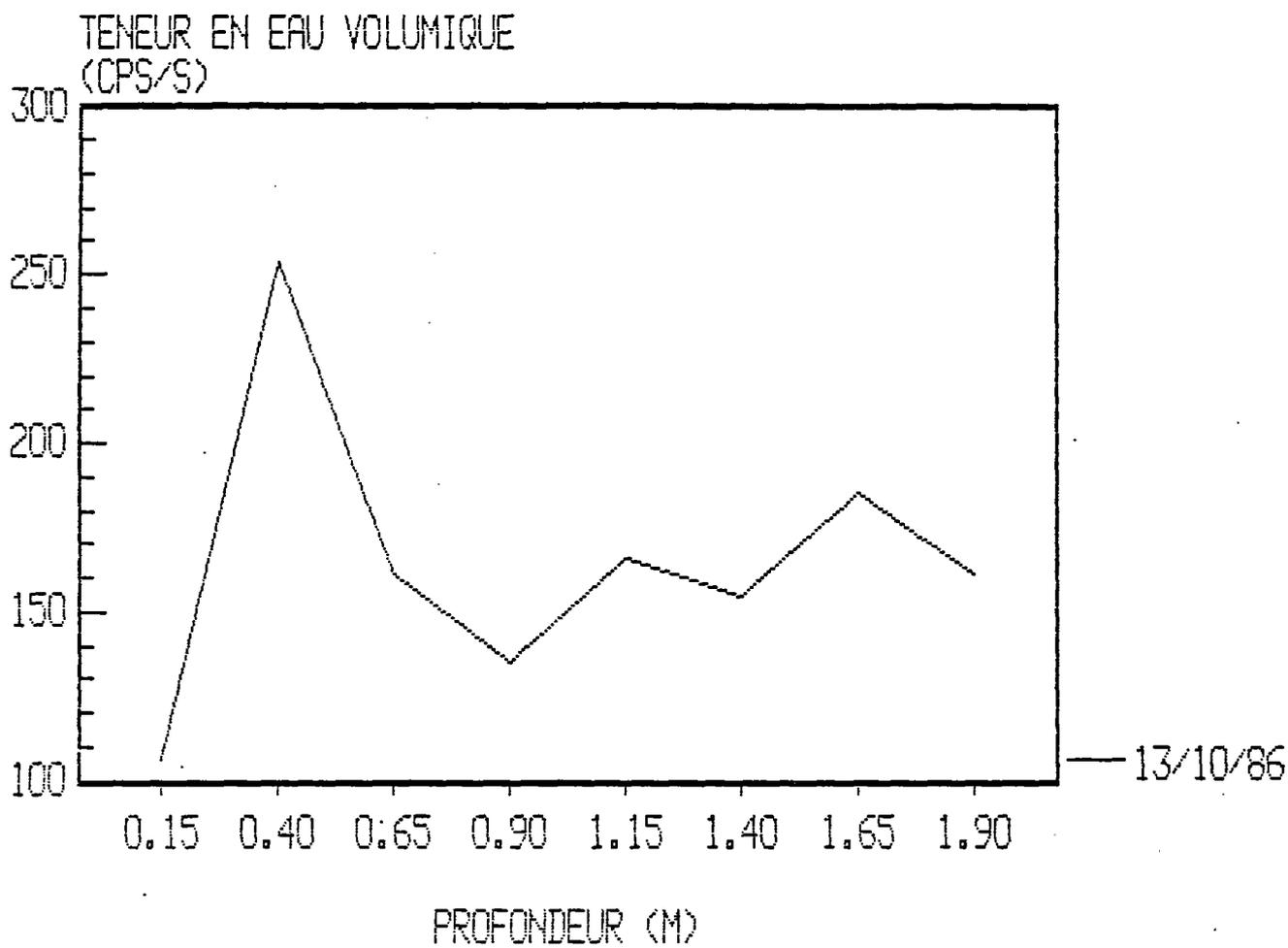


FIGURE 7

PROFIL HYDRIQUE (PARCELLE B)

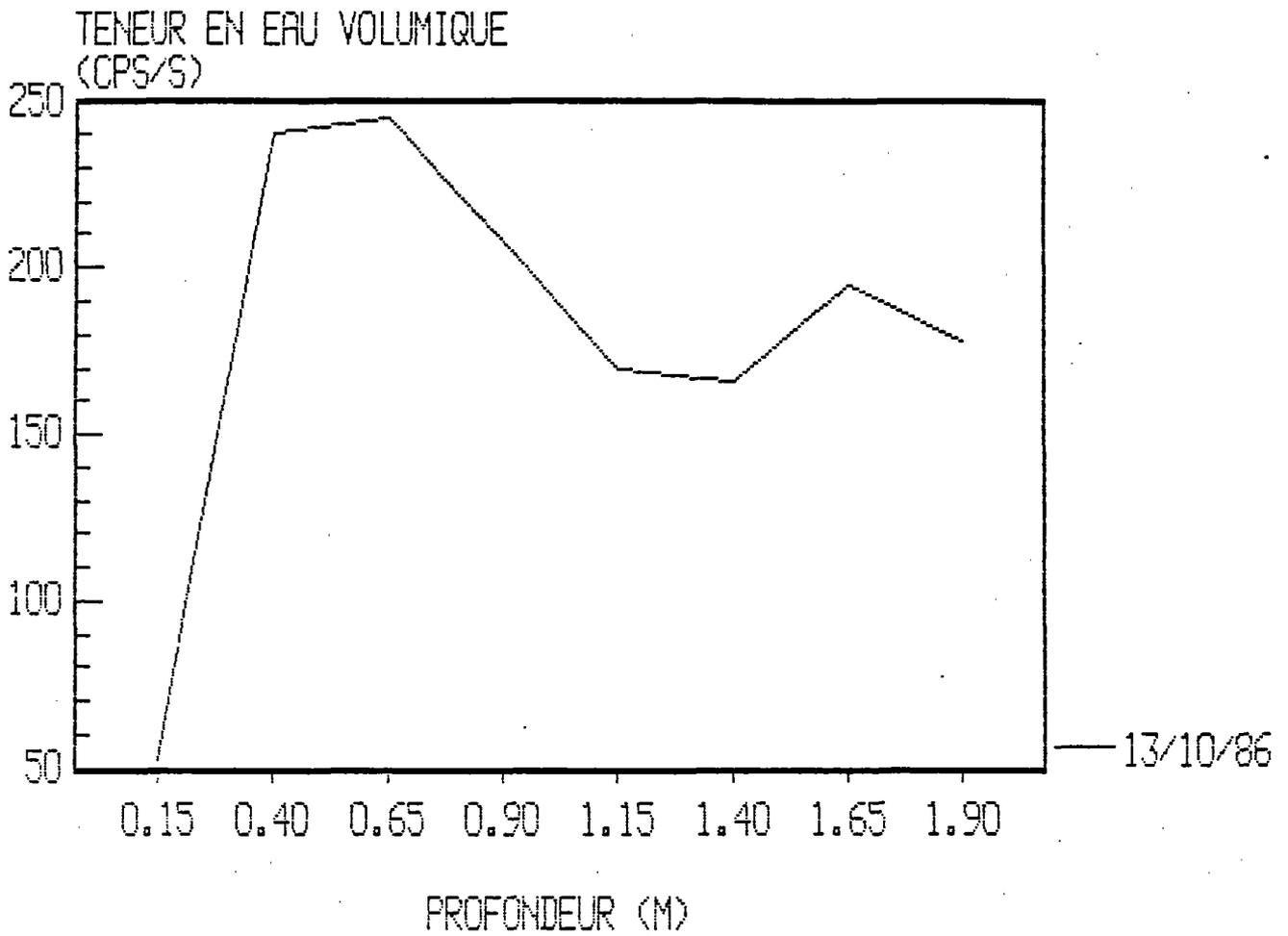


FIGURE 8

PROFIL HYDRIQUE (PARCELLE T)

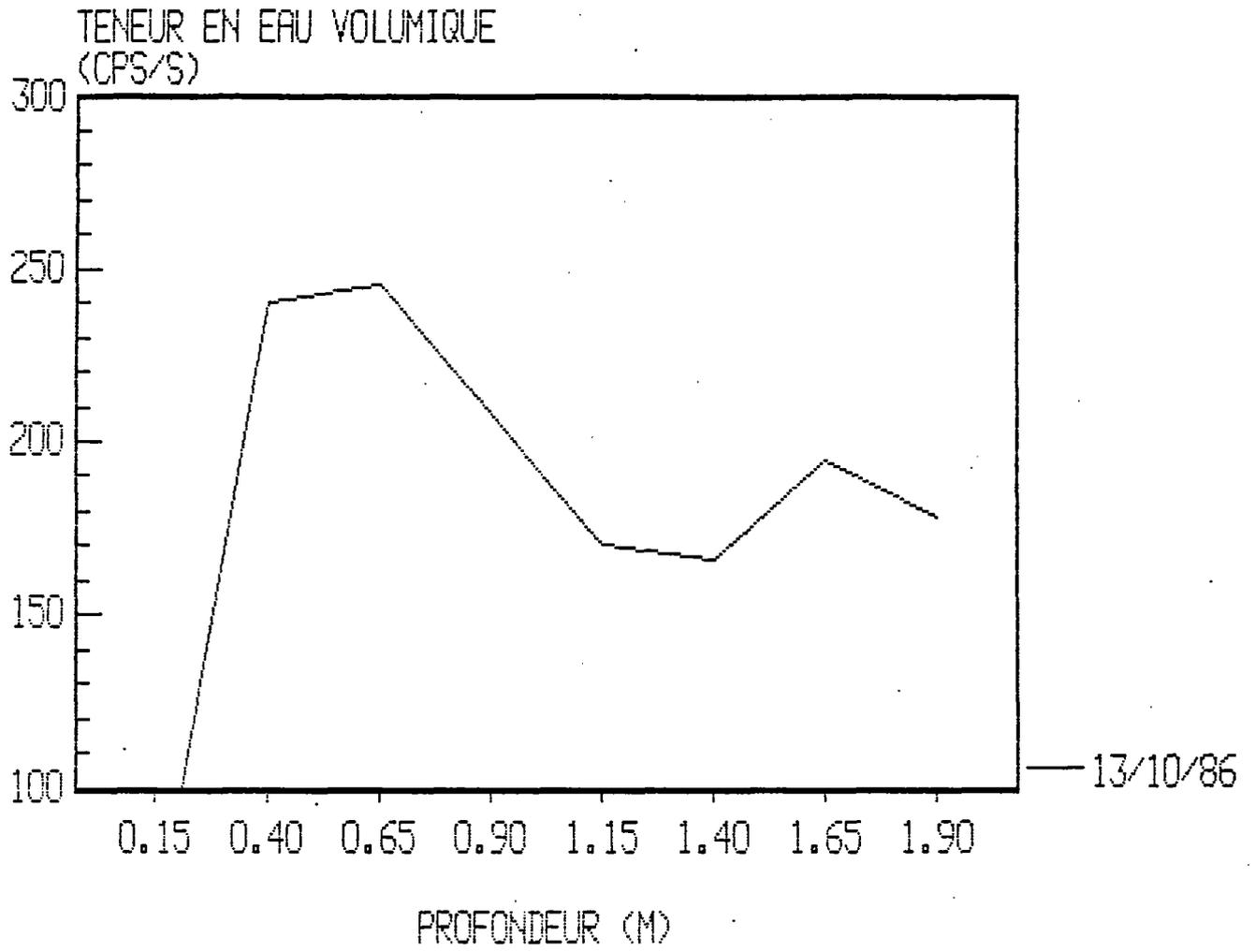


FIGURE 9

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE A)

TENEUR EN EAU VOLUMIQUE
(CPS/S)

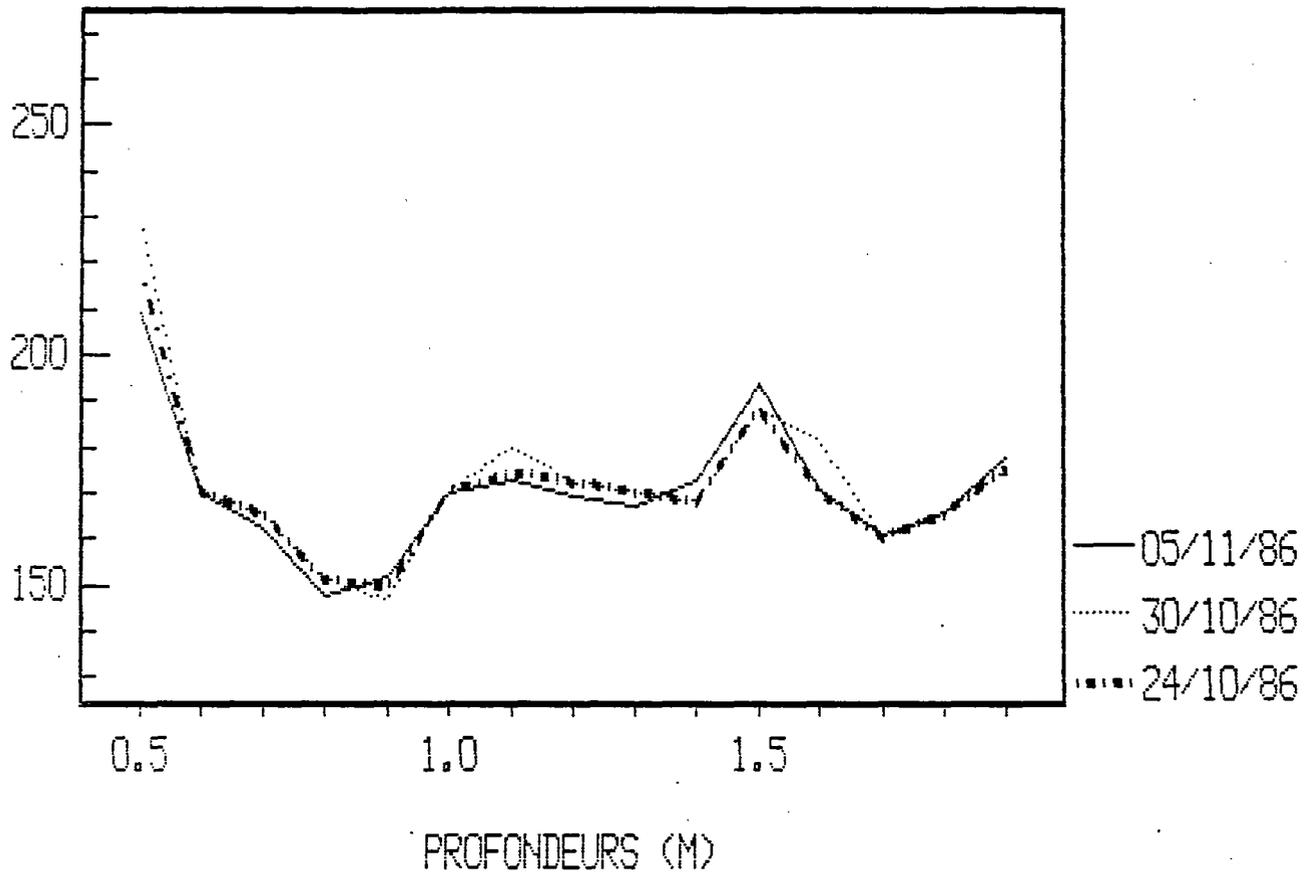


FIGURE 10

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE B)

TENEUR EN EAU VOLUMIQUE
(CPS/S)

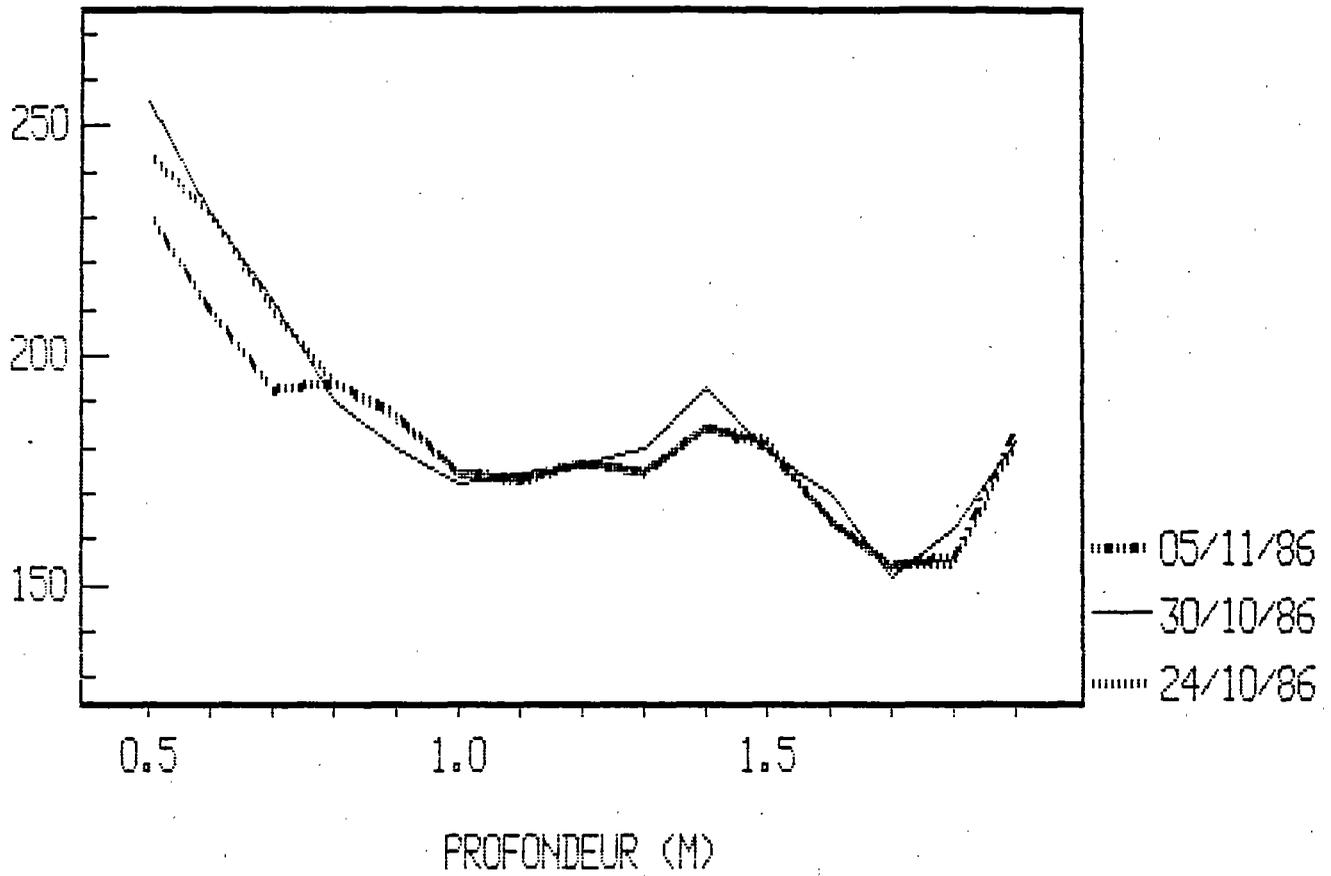


FIGURE 11

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE T)

TENEUR EN EAU VOLUMIQUE
(CPS/S)

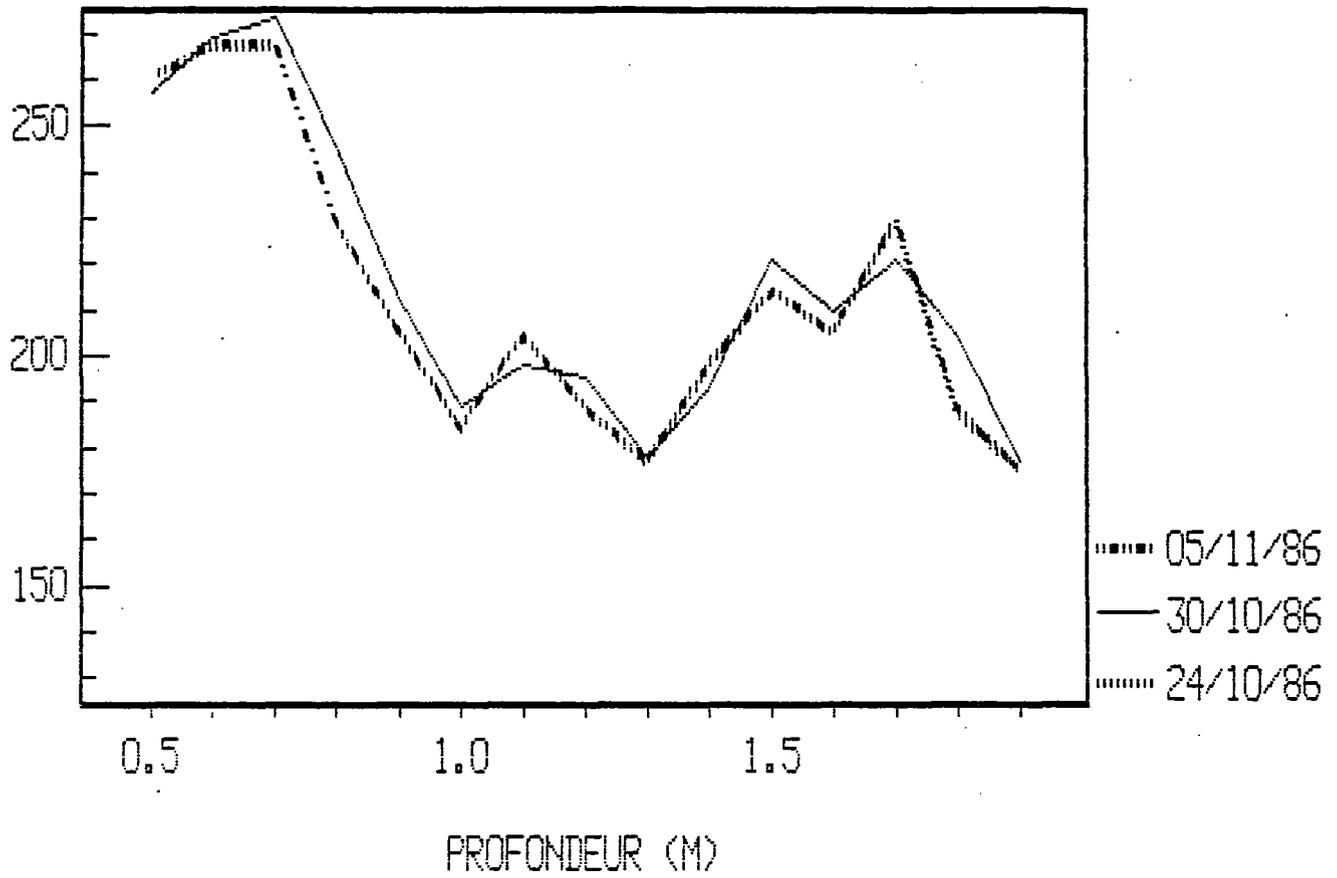


FIGURE 12

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE A)

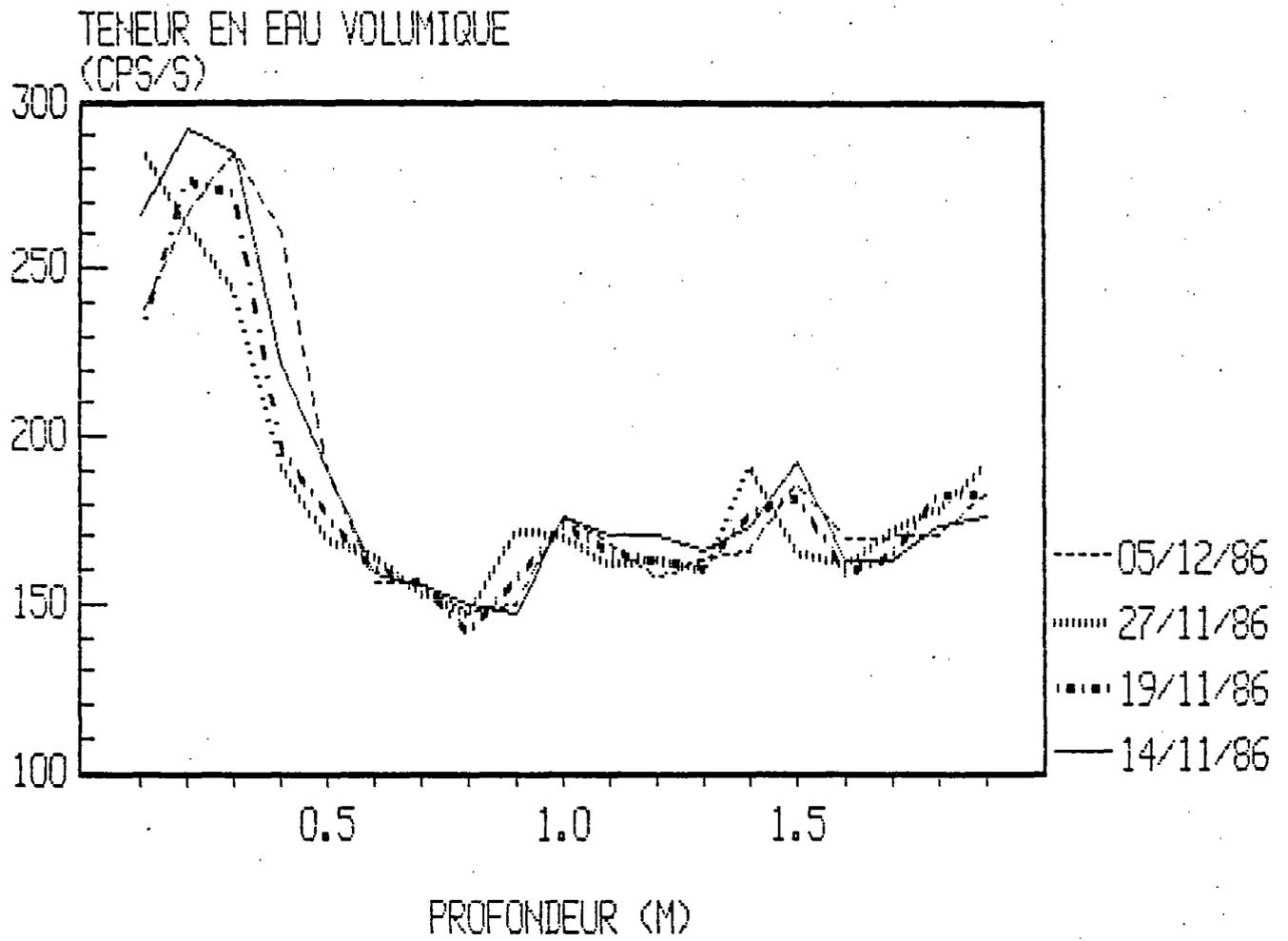


FIGURE 13

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE B)

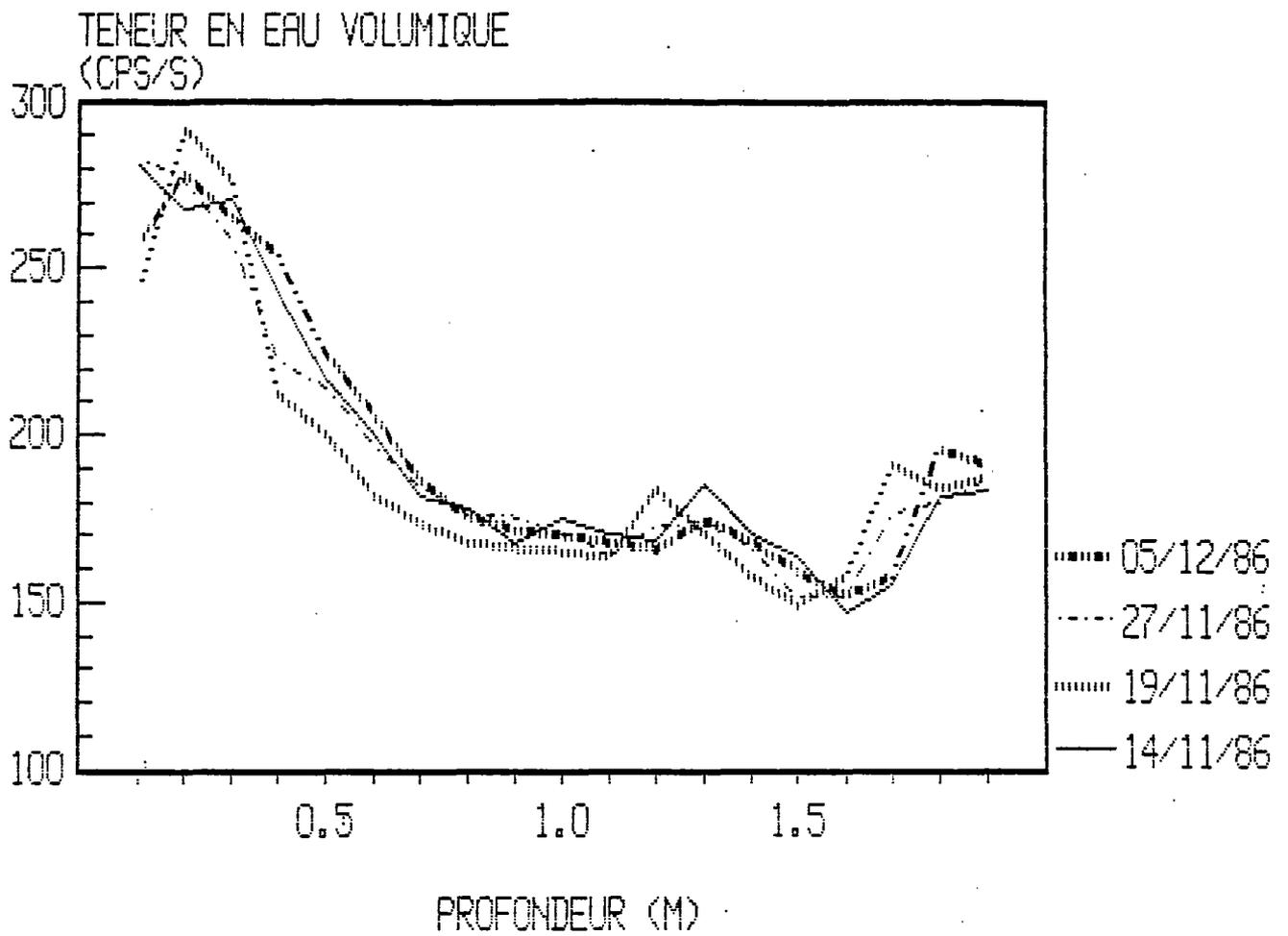


FIGURE 14

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE T)

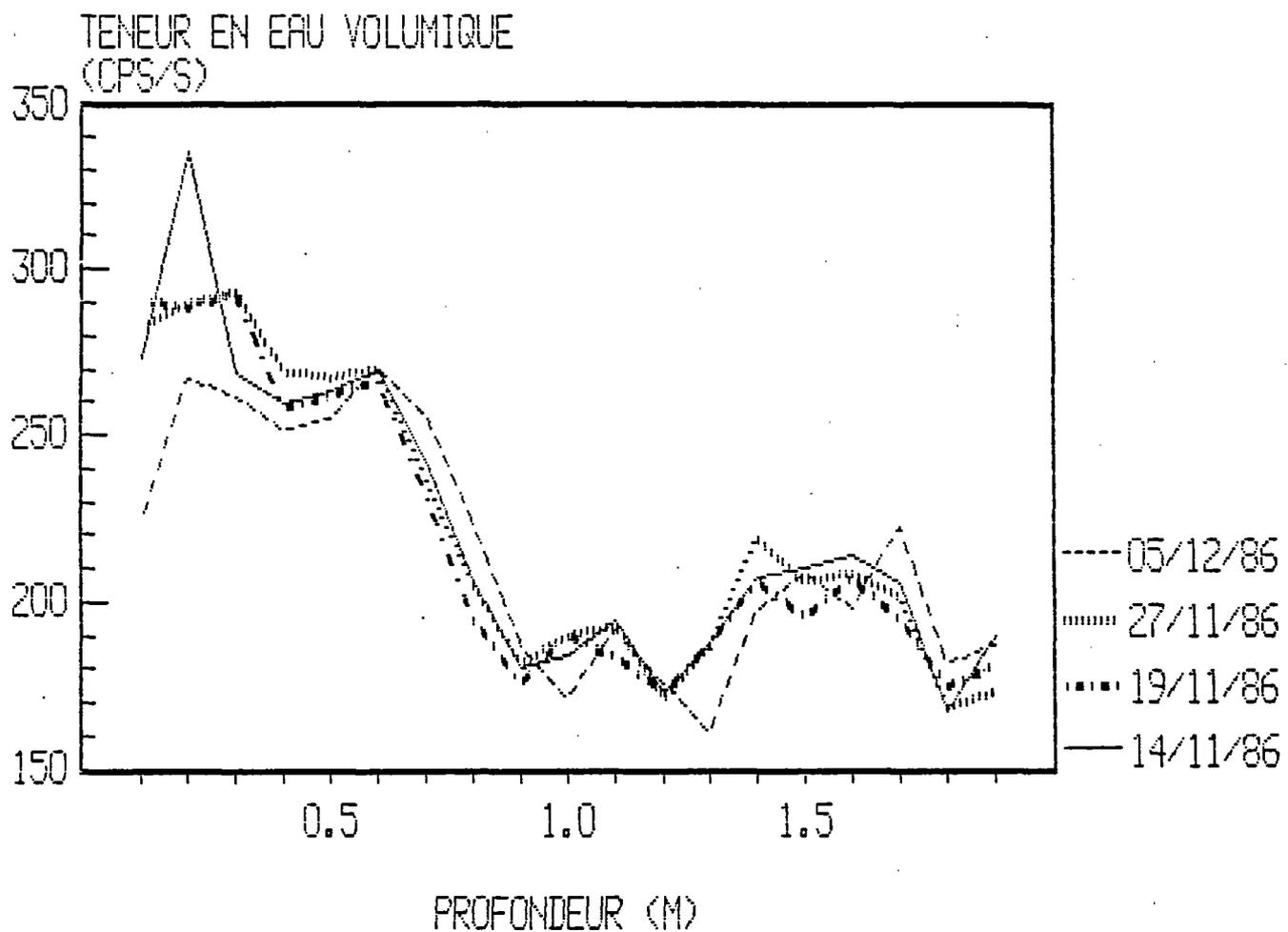


FIGURE 15

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE A)

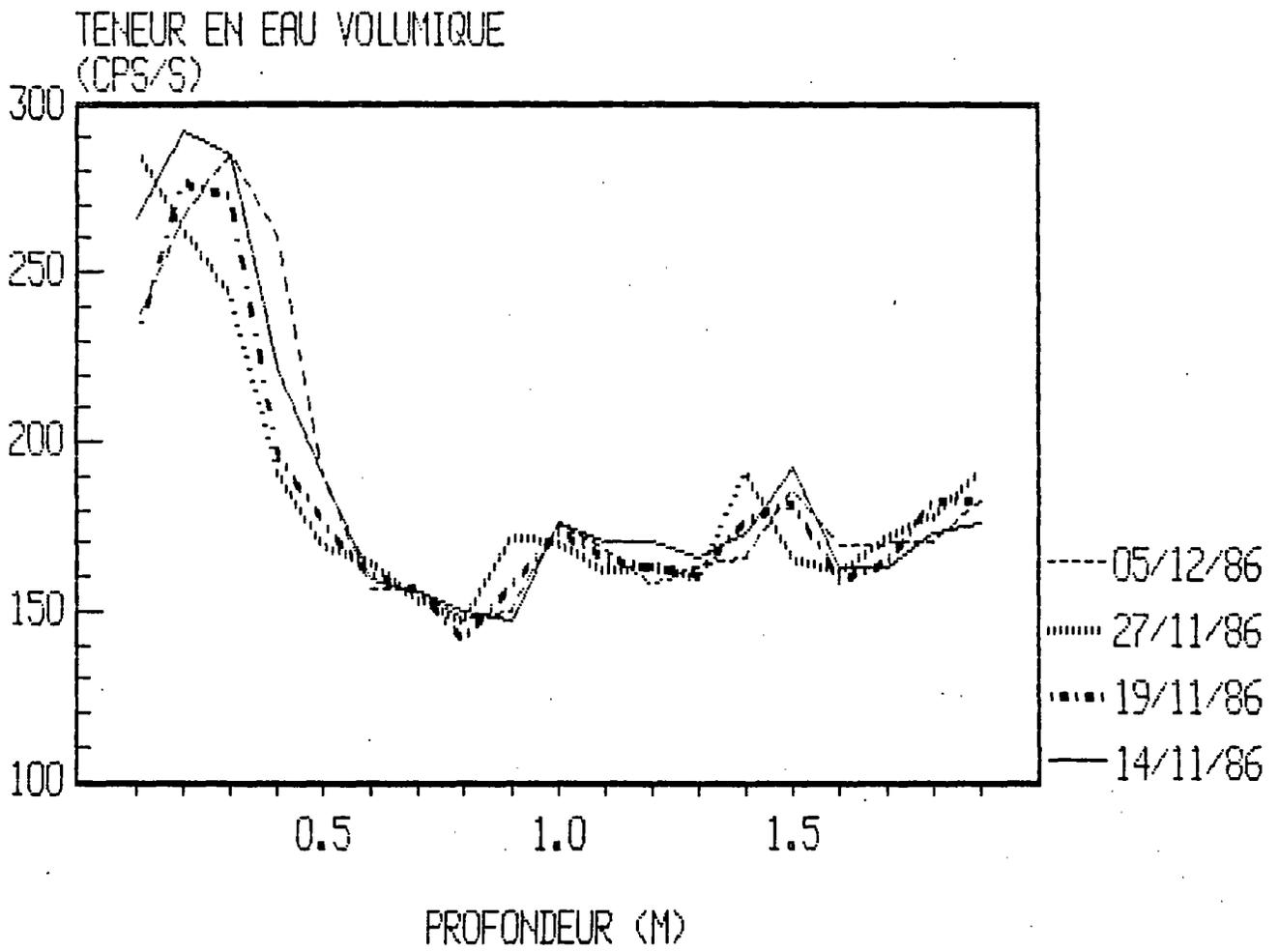


FIGURE 16

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE B)

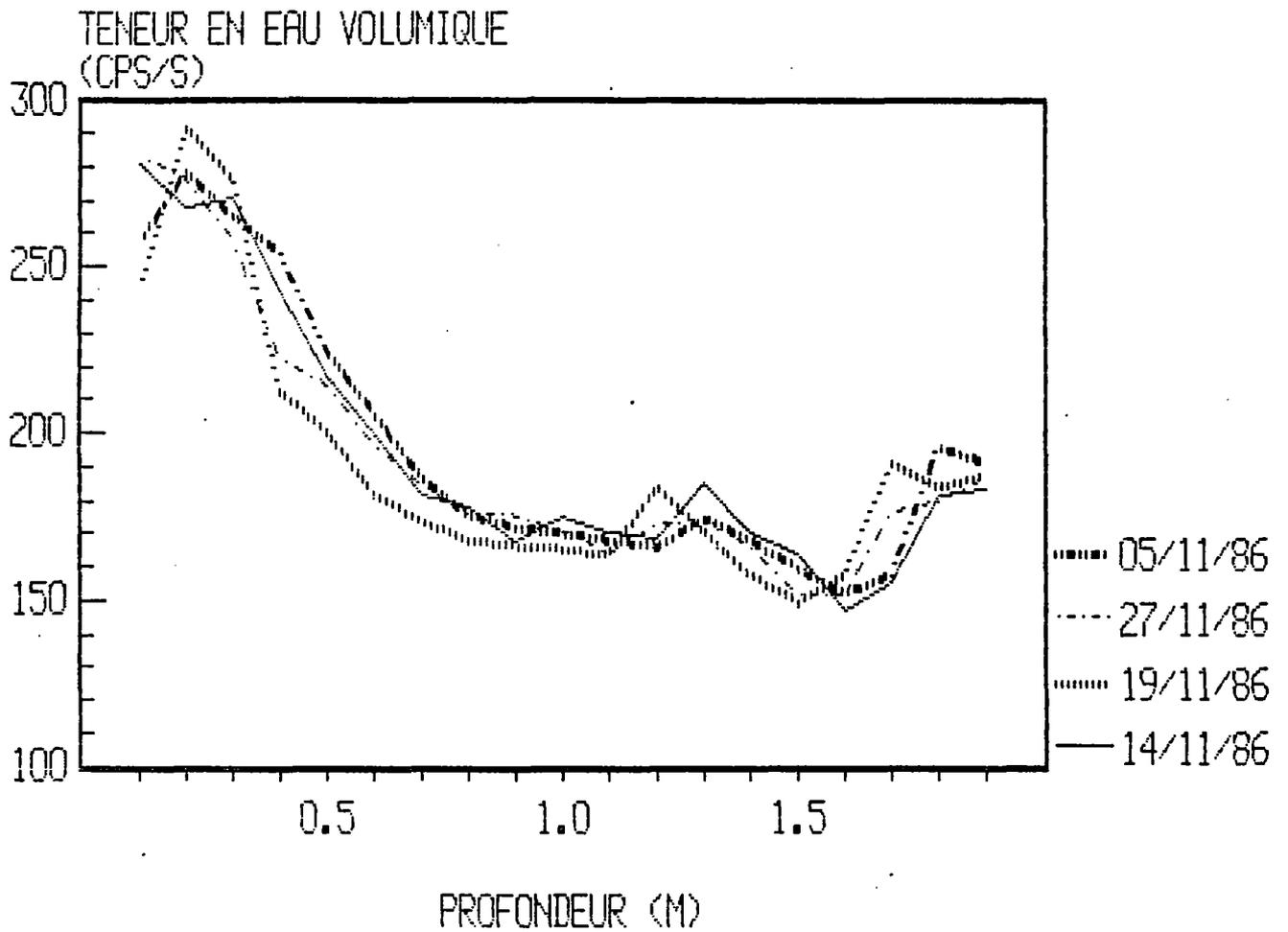


Fig. 2 FIGURE 17

PROFILS HYDRIQUES (PARCELLE T)

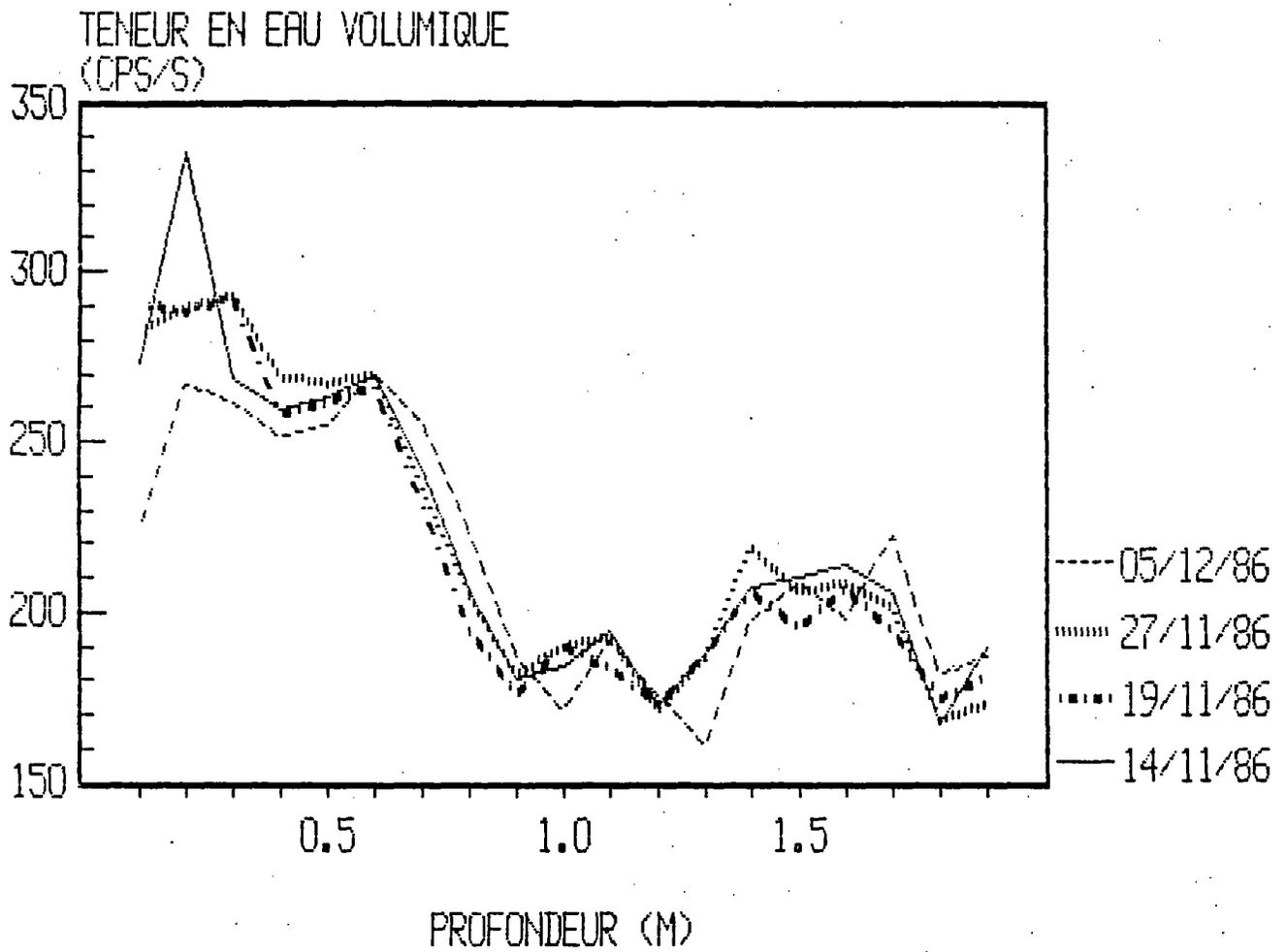


Fig. 3 FIGURE 18

PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE
NON SATURÉE (PARCELLE A)

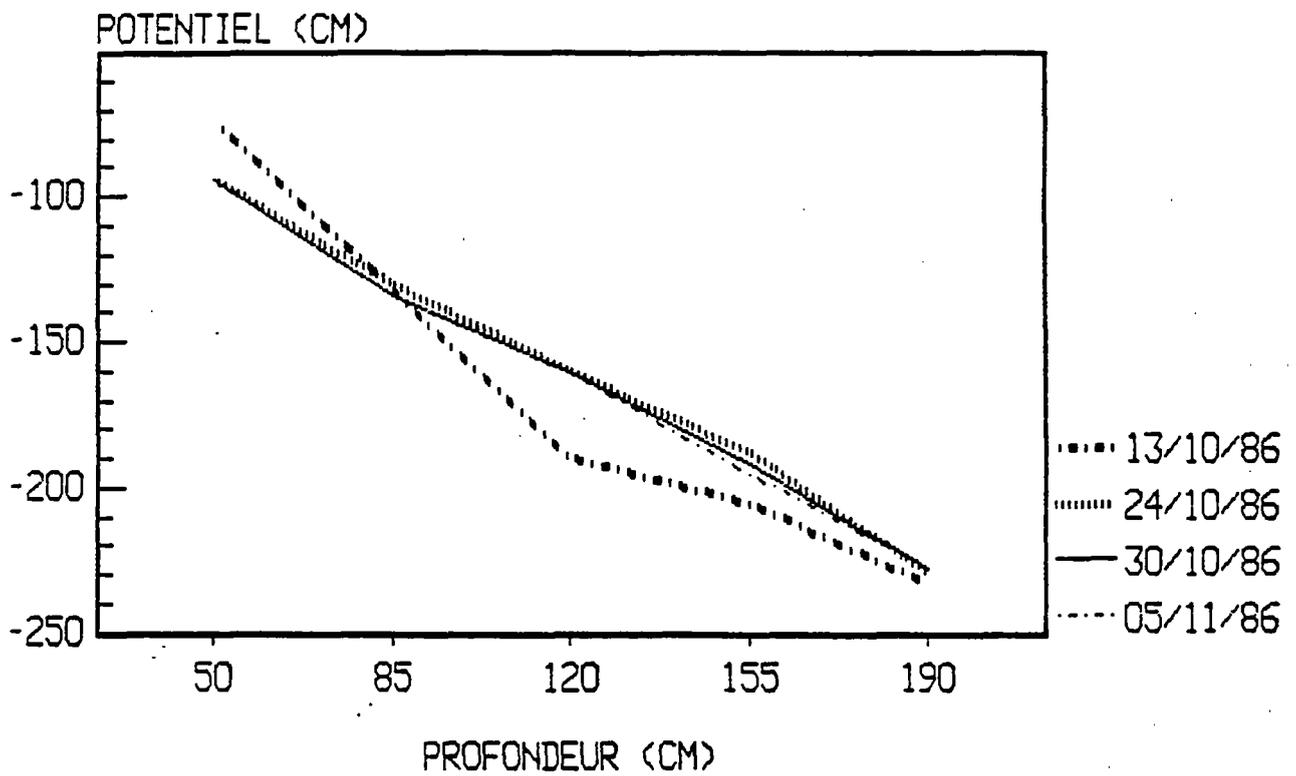


FIGURE 19

PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE
NON SATUREE (PARCELLE B)

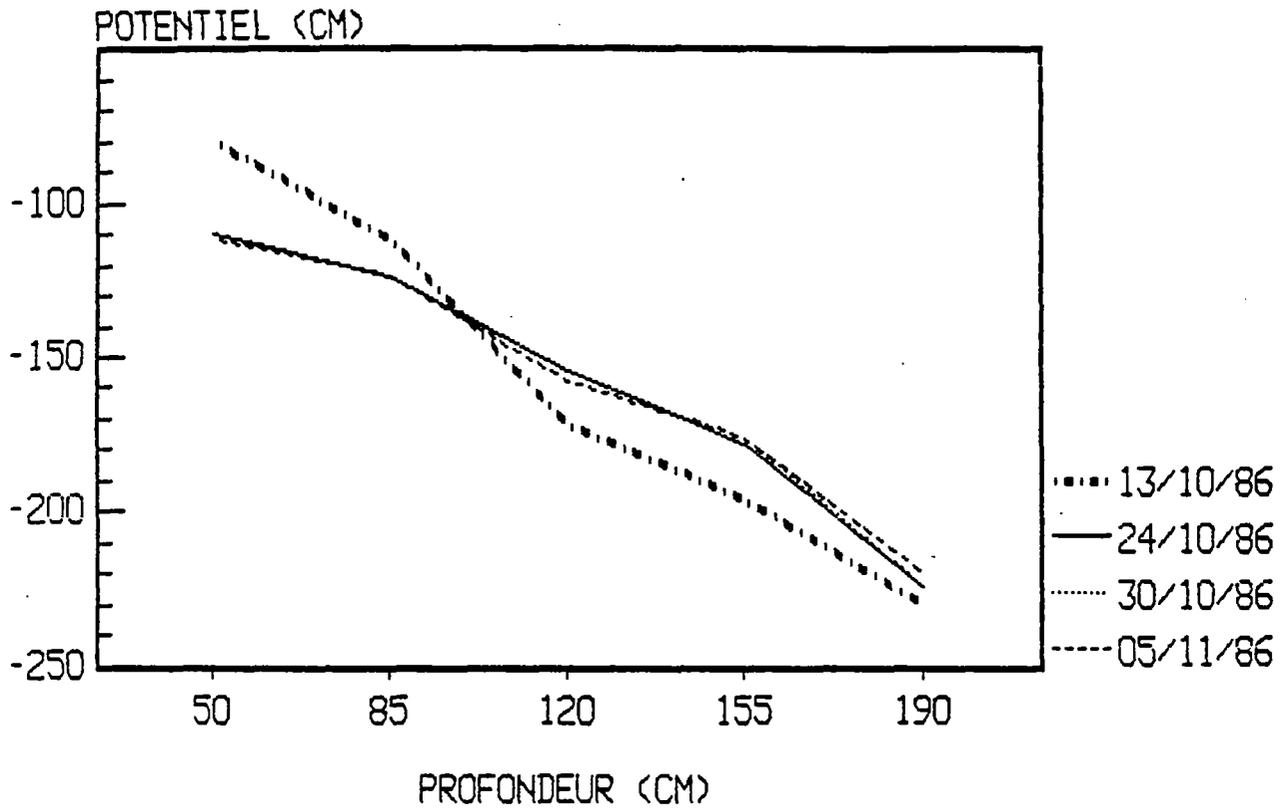


Fig. 5 FIGURE 20

PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE
NON SATUREE (PARCELLE T)

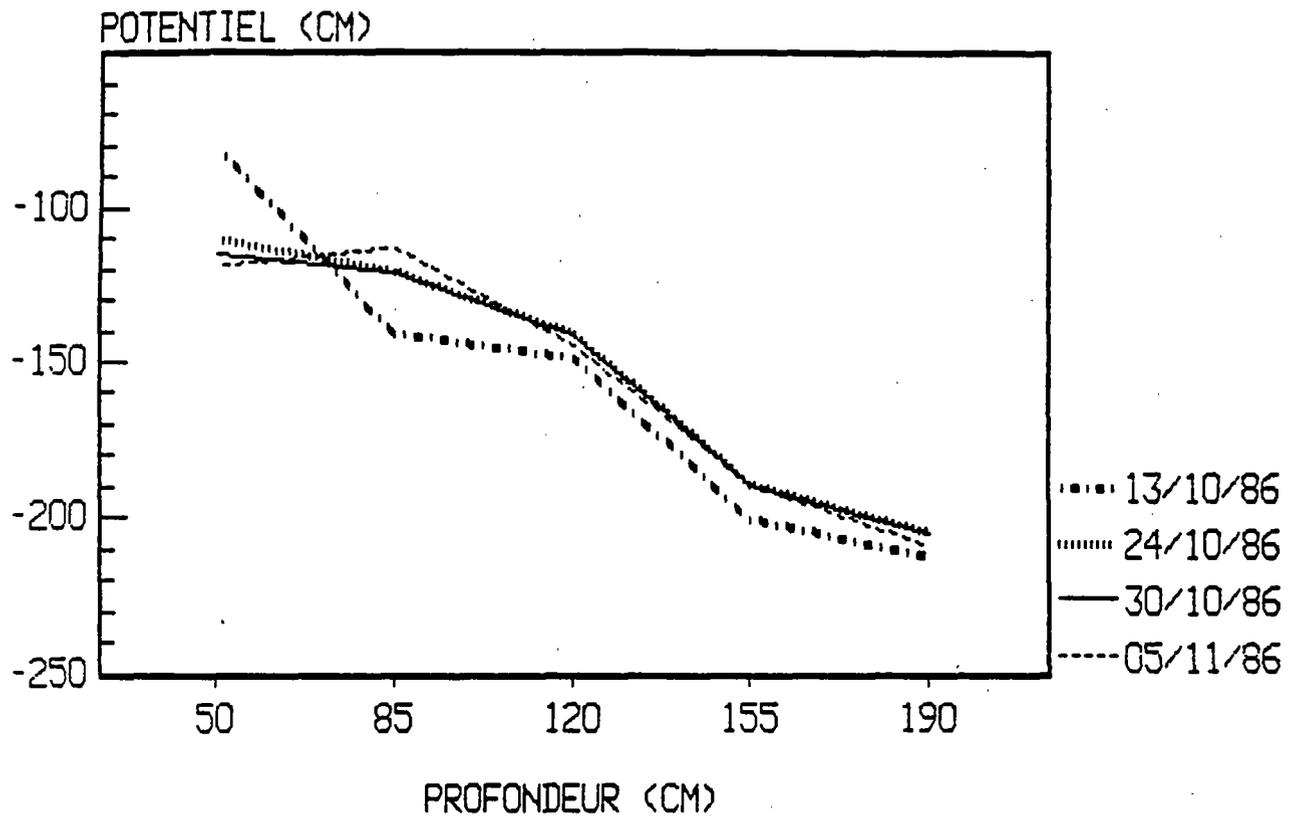


FIGURE 21

PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE
NON SATURÉE (PARCELLE A)

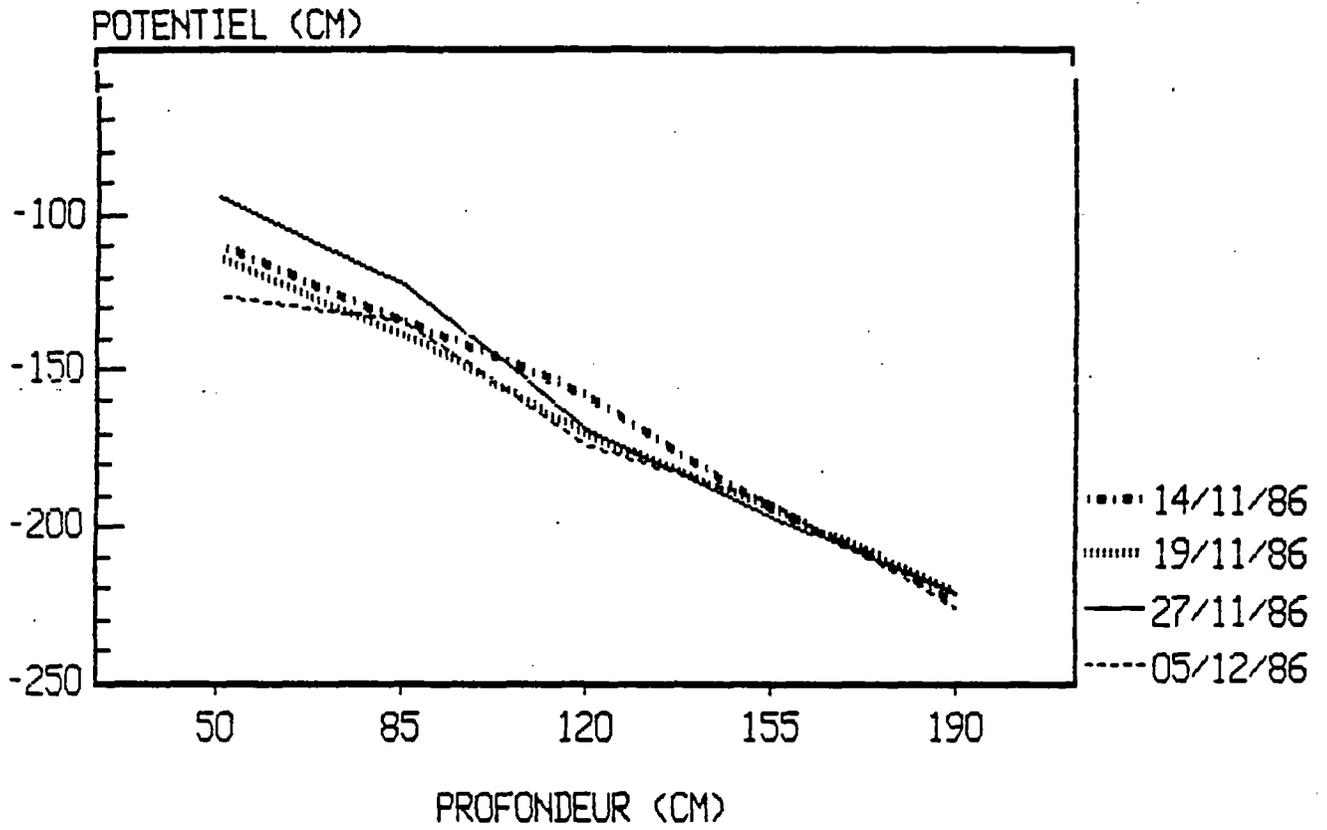


FIGURE 22

PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE
NON SATUREE (PARCELLE B)

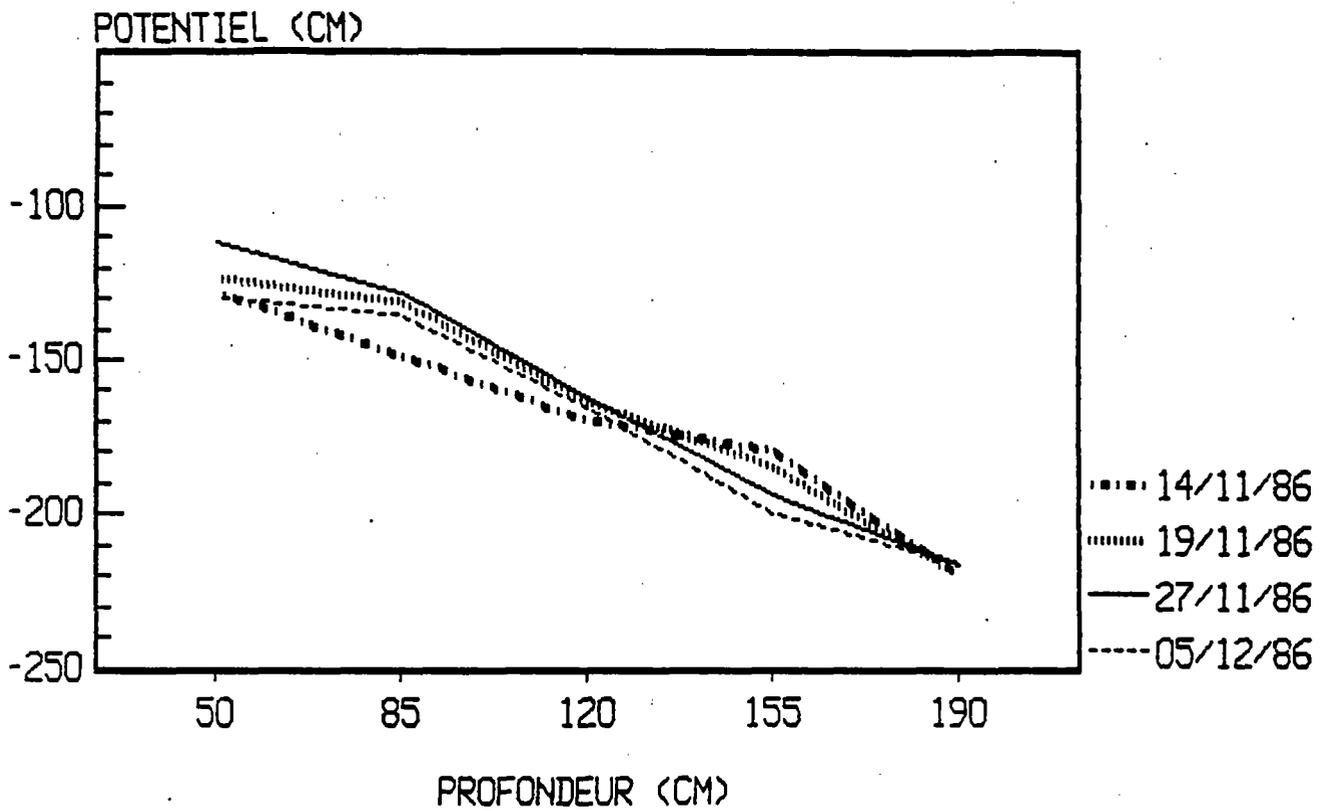


FIGURE 23

PROFILS DE POTENTIEL DANS LA ZONE
NON SATUREE (PARCELLE T)

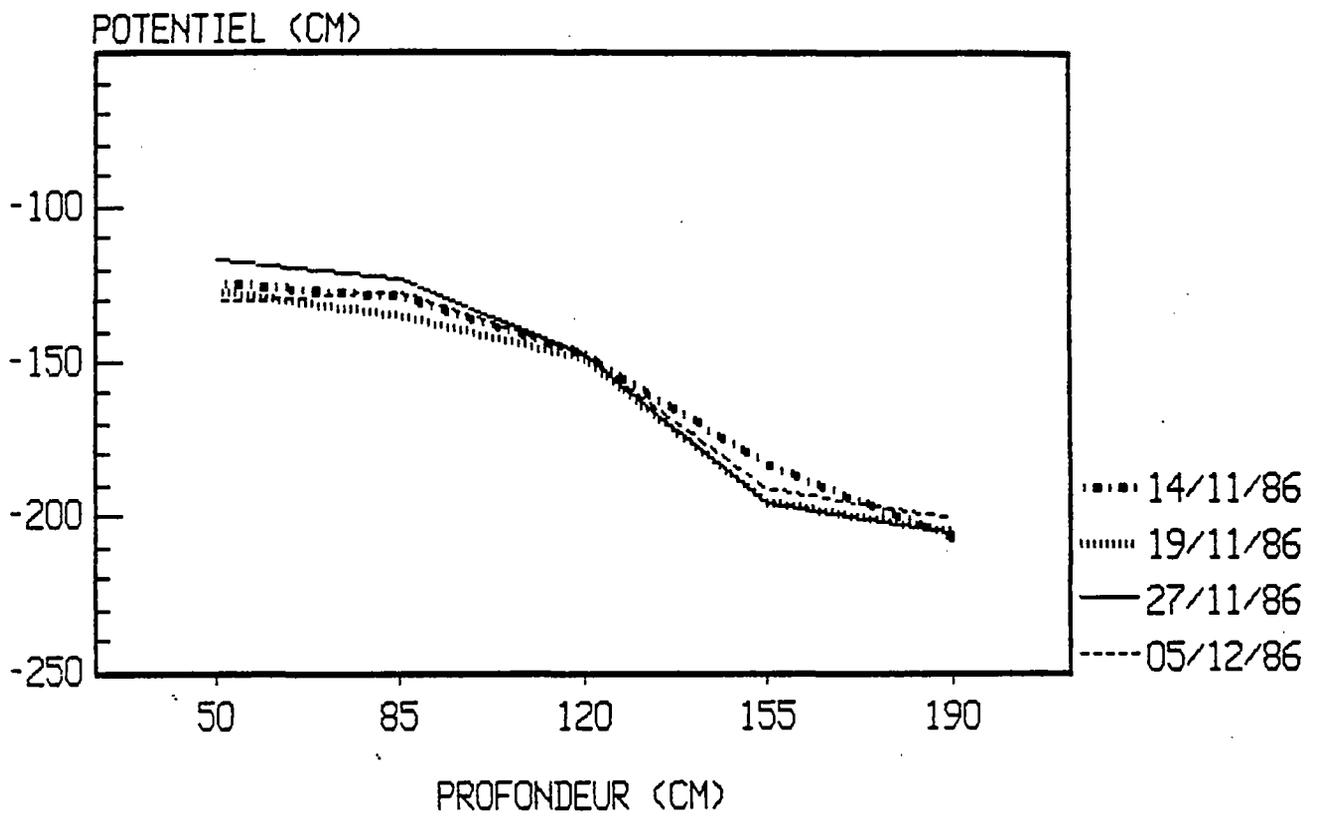


FIGURE 24

5 - PLUVIOMETRIE

Relevés de la météorologie nationale, station de Balloy.

Date	mm	Date	mm	Date	mm	Date	mm
1/9	0,3	25/9	-	19/10	5,7	11/11	-
2/9	-	26/9	-	20/10	4	12/11	-
3/9	0,2	27/9	-	21/10	6,3	13/11	6
4/9	-	28/9	-	22/10	32,2	14/11	0,2
5/9	-	30/9	-	23/10	2,2	15/11	0,1
6/9	-	1/10	-	24/10	1,3	16/11	-
7/9	-	2/10	-	25/10	4,2	17/11	0,1
8/9	-	3/10	-	26/10	0,3	18/11	0,4
10/9	-	4/10	-	27/10	1,3	19/11	7
11/9	4	5/10	-	28/10	3,4	20/11	0,3
12/9	33	6/10	-	29/10	-	21/11	6,5
13/9	2,5	7/10	-	30/10	0,5	22/11	0,2
14/9	1	8/10	-	31/10	4,3	23/11	0,6
15/9	6,2	9/10	-	1/11	5	24/11	0,7
16/9	19,7	10/10	-	2/11	-	25/11	0,3
17/9	0,3	11/10	-	3/11	0,1	26/11	0,1
18/9	-	12/10	-	4/11	0,2	27/11	-
19/9	-	13/10	-	5/11	0,4	28/11	-
20/9	-	14/10	-	6/11	0,6	29/11	-
21/9	-	15/10	-	7/11	-	30/11	-
22/9	-	16/10	9,6	8/11	0,9		
23/9	0,1	17/10	-	9/11	-		
24/9	5,8	18/10	2,2	10/11	-		

ANNEXE 11 : MODELE DE BOITE NOIRE

MODELE DE BOITE NOIRE

Le volume de terrain situé au droit de chaque parcelle expérimentale peut être divisé en trois compartiments : solide, eau et gaz.

En multipliant le volume de chaque compartiment par la limite de détection de la méthode de dosage mise en oeuvre, nous estimons la quantité de polluant qui peut être présente dans la zone étudiée sans être détectée. Si cette quantité est supérieure aux apports effectués lors de l'épandage, ceci peut expliquer l'absence de résultats analytiques.

Chaque parcelle expérimentale a une superficie de 6,25 m² (2,5.2,5 m).

Les capteurs les plus profonds sont implantés à 1,90 m de profondeur.

Le volume de terrain est donc :

$$\underline{VT = 6,25 \cdot 1,9 = 11,875 \text{ m}^3}$$

1 - QUANTITES LIMITES DETECTABLES DANS LA PHASE SOLIDE

Deux méthodes de dosage des composés organohalogénés volatils dans les sols ont été mises en oeuvre.

Les limites de détection pour l'extraction au méthanol avec passage aux ultrasons, sont de 0,015 µg/g pour le trichloroéthylène et le chloroforme et de 0,010 µg/g pour le tétrachlorure de carbone.

Les limites de détection pour l'extraction à l'eau sont de 0,1 µg/g pour les trois composés épandus.

La teneur en eau à saturation du terrain est de l'ordre de 25 %, la densité sèche est de 2. (cf. BARRES et SAUTER, rapport B.R.G.M. 85 SGN 093 EAU).

D'autre part, seule la fraction inférieure à 125 μm a des propriétés adsorbantes. D'après les analyses granulométriques effectuées (cf. annexe 9) la fraction inférieure à 125 μm représente 8 % du poids du solide.

La quantité limite détectable dans le compartiment solide est donc :

$$\underline{QLS (i) = V_T \cdot (1 - \epsilon) \cdot f \cdot l (i) \phi \cdot 10^3} \quad (\text{mg})$$

où

- V_T = volume de terrain étudié
- = porosité totale
- = fraction inférieure à 125 mm
- $l (i)$ = limite de détection du composé i dans le solide
- = densité sèche du terrain

Pour les trois composés épandus, en fonction de la méthode de dosage mise en oeuvre, nous avons calculé la quantité limite détectable dans le compartiment solide. Ces données figurent dans le tableau 1.

2 - QUANTITES LIMITES DETECTABLES DANS LA PHASE AQUEUSE

Les limites de détection dans l'eau sont pour le trichloroéthylène et le chloroforme de 1 $\mu\text{g/l}$ et pour le tétrachlorure de carbone de 0,1 $\mu\text{g/l}$.

Des profils de teneurs en eau volumique ont été relevés le 13 octobre 1986, trois jours avant l'épandage (fig.1)

La teneur en eau volumique moyenne est de l'ordre de 10 %.

La quantité limite détectable dans la phase aqueuse est donc :

$$\underline{QLE (i) = V_T \cdot \theta \cdot L (i)} \quad \text{mg}$$

où V_T = volume de terrain étudié
 θ = teneur en eau volumique
 $L(i)$ = limite de détection du composé i dans l'eau

Les quantités limites détectables dans la phase aqueuse, calculées pour les produits épandus, figurent dans le tableau II.

Fig.1 : Profils de teneurs en eau volumique relevés le 13.10.86.

Profondeur (cm)	PARCELLES		
	A	B	T
15	6,9 %	6,4 %	3,9 %
40	15,0 %	14,5 %	14,2 %
65	9,9 %	12,2 %	14,5 %
90	8,5 %	9,8 %	12,5 %
115	10,2 %	9,9 %	10,4 %
140	9,5 %	9,2 %	10,2 %
165	11,2 %	10,0 %	11,8 %
190	9,9 %	10,2 %	10,8 %

3 - QUANTITES LIMITES DETECTABLES DANS LA PHASE GAZEUSE

Les limites de détection dans le gaz sont pour le trichloroéthylène et le chloroforme de 5 $\mu\text{g/l}$ et pour le tétrachlorure de carbone de 0,5 $\mu\text{g/l}$.

La quantité limite détectable dans la phase gazeuse est :

$$QLG(i) = V_T \cdot (\epsilon - \theta) \cdot l(i)$$

où V_T = volume de terrain étudié

ϵ = porosité totale

θ = teneur en eau volumique

$l(i)$ = limite de détection du composé i dans le gaz.

Les quantités limites détectables dans la phase gazeuse, calculées pour les produits épandus, figurent dans le tableau 3.

4 - APPORTS AU COURS DE L'ÉPANDAGE

		Volume épandu l	Concentration de la solution mg/l	Quantité épandue mg
Parcelle A	Trichloroéthylène	36	0,820	29,5
Parcelle B	Trichloroéthylène	36	0,680	24,5
	Chloroforme	36	4,800	172,8
	Tétrachlorure de carbone	36	0,800	28,8

Fig. 2 : Apports au cours de l'épandage.

5 - BILAN

Si les apports effectués au cours de l'épandage sont inférieurs à la quantité totale détectable dans le terrain, ceci peut expliquer l'absence de résultats analytiques. Les différents termes du bilan figurent dans le tableau 4.

TABLEAU 1 : Quantités limites détectables dans la phase solide

	QLS (extraction au méthanol) mg	QLS' (extraction à l'eau) mg
Trichloroéthylène	21,4	142,5
Chloroforme	21,4	142,5
Tétrachlorure de carbone	14,2	142,5

TABLEAU 2 : Quantités limites détectables dans la phase aqueuse

	QLE (mg)
TRICHLOROETHYLENE	1,2
CHLOROFORME	1,2
TETRACHLORURE DE CARBONE	0,1

TABLEAU 3 : Quantités limites détectables dans la phase gazeuse

	QLG (mg)
TRICHLOROETHYLENE	8,9
CHLOROFORME	8,9
TETRACHLORURE DE CARBONE	0,9

TABLEAU 4 : Bilan

	Trichloro- éthylène	Chloroforme	Tétrachloru- ré de carbone
Quantité limite détectable dans la phase aqueuse (mg)	1,2	1,2	1
Quantité limite détectable dans la phase gazeuse (mg)	8,9	8,9	0,9
Quantité limite détectable dans la phase solide (mg)			
extraction au méthanol	21,4	21,4	14,2
extraction à l'eau	142,5	142,5	142,5
Quantité totale détectable			
extraction au méthanol	31,5	31,5	16,1
extraction à l'eau	152,6	152,6	144,4
Apports au cours de l'épandage			
- Parcelle A	29,5		
- Parcelle B	24,5	172,8	28,8