

Laboratoire Central

38, rue du Président Wilson
78230 Le Pecq
Tél. (1) 39.76.64.10
Télex 696 287 F



M739-2

LE PECQ, LE 13 NOVEMBRE 1986

RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS BENZENIQUES DANS LES EAUX
SOUTERRAINES DES COMMUNES D'ILLZACH ET KINGERSHEIM

C. ANSELME
G. FILIPPI

Mots clés :

Eaux souterraines du Haut-Rhin, Sogest, micropolluants organiques, chloro et nitrobenzènes, chloro et nitro anilines, goûts et odeurs.

Résumé :

De nombreux composés organiques chlorés et azotés dérivant du benzène ou de l'aniline ont été identifiés dans des piezomètres et des puits sur les communes d'Illzach et Kingersheim à des concentrations supérieures au milligramme par litre. L'arrivée de cette pollution dans le champ captant d'Illzach a conduit à entreprendre des essais de traitement de ces eaux par couplages d'oxydants (ozone, UV, eau oxygénée). Les premiers résultats semblent encourageants et seront détaillés dans un prochain rapport.

RECHERCHE DE MICROPOLLUANTS BENZENIQUES DANS LES EAUX
SOUTERRAINES DES COMMUNES D'ILLZACH ET KINGERSHEIM

Les eaux souterraines alimentant les champs captants d'Illzach et Kingersheim sont fortement polluées par des dérivés benzéniques chlorés et azotés (chloro benzène, chloro aniline, chloro nitro benzène...). L'évolution de cette pollution a été suivie régulièrement (1 à 2 fois par an) depuis 1984. La campagne d'analyse du 23-27 juin 1986 avait mis en évidence un déplacement de la pollution vers le champ captant de Kingersheim, accompagné d'une augmentation des concentrations de ces divers polluants. Le champ captant d'Illzach était alors encore exempt de toute pollution importante mais celle-ci commençait à apparaître à l'état de trace (moins de 100 ng/l) dans le puits A du champ captant d'Illzach. Ceci laissait entrevoir l'arrivée prochaine du flot polluant.

Une étude de traitabilité de ces eaux et une nouvelle campagne d'analyses ont donc été entreprises par le Laboratoire Central de la Lyonnaise des Eaux dans le courant du mois d'octobre 1986.

1 - PRELEVEMENTS

Les puits 1, 2 et 3 de Kingersheim, les puits A et H d'Illzach et les piézomètres 1, 4, 20 (à 70 mètres de profondeur) ont été échantillonnés le 07/10/86 pour être soumis à une recherche de micropolluants.

Le potentiel redox par rapport à une électrode de référence de chlorure d'Argent a été mesuré au moment du prélèvement sur les 8 points.

2 - ANALYSES

Le Carbone Organique Total (COT), l'absorbance U.V. à 254 nm (UV 254), les formes de l'azote (Nitrates, Nitrites, ammoniacque), le Fer et le Manganèse ont été mesurés sur les 8 points d'analyse concernant la pollution Illzach/Kingersheim.

Pour l'analyse des micropolluants, 1 litre d'eau a été extrait à pH = 2 par 100 ml de dichlorométhane en trois volumes (50 ml, 25 ml, 25 ml). Le solvant enrichi en micropolluants a été ensuite concentré à 1 ml (sauf piézomètre 20 = 4 ml) à l'aide d'un jeu de mini-colonnes de distillation (colonnes dufton) permettant la concentration des extraits en évitant la perte des produits les plus légers.

Un volume de 1 μ l de cet extrait est injecté "on column" sur une colonne capillaire OV 1701 de 50 mètres de longueur programmée de 30 °C à 220 °C à raison de 3 °C/min. La détection est assurée par un détecteur à

ionisation de flamme. 2 μ l sont injectés dans les mêmes conditions sur un couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse pour l'identification des composés détectés.

La quantification est réalisée par injection de concentrations étalons de certains des produits identifiés.

3 - RESULTATS

3-1 - Potentiels redox

Dans le tableau 1 sont consignées les valeurs des potentiels redox en millivolt.

TABLEAU 1

	E en mV
Illzach puits A	+ 355
Illzach puits H	+ 360
Kingershein puits 1	+ 325
Kingershein puits 2	+ 345
Kingershein puits 3	+ 355
Piézomètre 1	+ 325
Piézomètre 4	+ 355
Piézomètre 20	+ 335

Ces potentiels sont compris entre 325 mV et 360 mV dans la zone polluée, et comme on le verra dans la suite de ce rapport il n'existe pas de liaison logique entre la valeur du potentiel redox et l'intensité de la pollution.

3-2 - Analyses minérales

Dans le tableau 2 ont été reportés les résultats des différentes analyses réalisées.

TABLEAU 2

	NO ₃ ⁻ mg/l	NO ₂ ⁻ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l
Illzach puits A	34	0	0	< 10	< 10
Illzach puits H	20	0	0	20	50
Kingersheim puits 1	45	0	0	10	< 10
Kingersheim puits 2	49	0	0	40	10
Kingersheim puits 3	34	0,15	0	< 10	10
Piézomètre 1	24	0,30	0,1	350	30
Piézomètre 4	16	0	0,1	50	10
Piézomètre 20	3,5	0	0,6	4810	1190

Les concentrations en nitrates sont inférieures à la CMA (50 mg/l) dans l'ensemble de ces eaux mais parfois supérieures au niveau guide de la CEE (25 mg/l).

Les concentrations en nitrites sont supérieures à la CMA (0,1 mg/l) dans le puits 3 de Kingersheim et le piézomètre 1, ce qui pourrait être lié à l'intensité de la pollution en dérivés benzéniques puisque ces deux puits sont les plus pollués.

L'ammoniaque atteint la CMA (0,5 mg/l) dans le piézomètre 20.

3-3 - Micropolluants organiques

3-3-1 - COT et UV 254

Le tableau 3 donne les résultats obtenus.

	COT mg/l de carbone	UV 254 par mètre de trajet optique	UV 254 COT
Illzach puits A	0,9	1,7	1,89
Illzach puits H	1,1	1,9	1,73
Kingersheim puits 1	0,7	0,8	1,14
Kingersheim puits 2	0,7	1,1	1,57
Kingersheim puits 3	1,8	7,0	3,89
Piézomètre 1	2,4	11,4	4,75
Piézomètre 4	1,5	4,0	2,67
Piézomètre 20	3,5	12,1	3,46

Le COT d'une eau souterraine est généralement compris entre 0,7 et 1 mg/l (par exemple en région parisienne), les valeurs fortes trouvées sur les échantillons Kingersheim puits 3 et sur les 3 piézomètres indiquent donc une forte pollution.

L'absorbance UV à 254 nm est un paramètre global prenant en compte l'ensemble des matières organiques à liaison carbone - carbone insaturée, et notamment les molécules de nature aromatique.

Les polluants benzéniques recherchés dans le cadre de cette campagne sont donc détectables par ce type de mesure. On remarque ici que les 4 prélèvements à fort COT sont aussi caractérisés par une forte absorbance UV à 254 nm.

Le rapport UV 254 sur COT est donc une grandeur permettant de caractériser dans ce cas l'importance des dérivés benzéniques dans l'ensemble des matières organiques contenues par ces eaux. Un important UV254/COT (puits 3 de Kingersheim, piézomètres 1, 4, 20) indique une forte pollution par des dérivés benzéniques chlorés et azotés, un plus faible rapport (Illzach, Kingersheim puits 1 et 2) indique évidemment le contraire.

On peut donc classer la qualité de ces eaux en fonction de ce critère. On obtient :

piézo 1 > Kingersheim puits 3 > piézo 20 > piézo 4 > Illzach puits A > Illzach puit H > Kingersheim puits 2 > Kingersheim puits 1.

Ce qui indique que le champ captant d'Illzach et le puits 1 de Kingersheim sont encore assez peu pollués.

3-3-2 - Chromatographie/spectrométrie de masse

Les figures 1, 2 et 3 représentent les chromatogrammes obtenus sur les différents échantillons.

Une simple comparaison visuelle permet de déterminer que la pollution est maximum et d'importance équivalente sur Kingersheim puits 3, piézomètres 1 et 20. Les puits H et 1 semblent être exempts de toute pollution, le puits A d'Illzach est par contre atteint de façon assez forte ce qui constitue le changement important par rapport à la campagne d'analyse précédente (juin 86).

Les tableaux 4 à 11 donnent la liste des composés identifiés dans les différents extraits et les concentrations détectées.

Tableau 12

Seuil de détection d'odeur dans l'eau en $\mu\text{g/l}$

Chlorobenzène	100
Chlorotoluène	10
Chloronitrobenzène	15 - 20
1,2 dichlorobenzène	10
1,3 dichlorobenzène	20
1,4 dichlorobenzène	0,3 - 30
Dichloronitrobenzène	200
Dichlorotoluène	20 - 80
Dinitrotoluène	50
Nitrobenzène	200
Nitrophénol	10000
2-Nitrotoluène	130
4-nitrotoluène	3

De nouvelles recherches bibliographiques nous ont permis de compléter nos données sur les seuils d'odeur de ces différentes molécules.

On notera par exemple que le seuil de goût du chloronitrobenzène (polluant majoritaire) est de 15-20 $\mu\text{g/l}$, et que l'on atteint dans certains échantillons (Puits 3 Kingersheim, Piezometre 1, Piezomètre 20) des concentrations de l'ordre du mg/l .

Dans le puits A d'Illzach, on détecte une concentration en chloronitrobenzène de 200 $\mu\text{g/l}$. soit 10 fois le seuil d'odeur de cette molécule.

4 - EVOLUTION DE LA POLLUTION

Les figures 4 à 8 et les tableaux 13 à 17 permettent d'évaluer l'évolution de la pollution de décembre 1984 à Octobre 1986.

On remarque que la pollution atteint plusieurs centaines de $\mu\text{g/l}$ dans le puits A d'Illzach, soit une augmentation d'un facteur 10.000 par rapport à Juin 1986.

Le puits H était encore exempt de toute pollution à la date des prélèvements, mais au vue de l'ensemble des résultats, il paraît nécessaire d'effectuer une campagne de mesure sur l'ensemble des puits d'Illzach, de façon à déterminer assez vite quels sont les puits encore utilisables.

L'échantillon le plus pollué est celui du piézomètre 1 (augmentation d'un facteur 7), alors qu'en Juin 86, il s'agissait du puits 3 de Kingersheim (augmentation d'un facteur 3 de Juin à octobre 86) ce qui prouve bien que la pollution avance vers le haut du champ captant d'Illzach.

En ce qui concerne l'origine de ces polluants, il est important de remarquer que le piézomètre 20 proche de l'usine SPCM est pollué de façon majoritaire par la chloraniline alors que les puits 3 de Kingersheim, A d'Illzach et le piézomètre 1 sont plutôt atteints majoritairement par le chloronitrobenzène (voir figures 5 et 6).

Ceci pourrait indiquer une pollution à double origine :

- dérivés de l'aniline ayant pour origine SPCM
- dérivés chlorés et azotés du benzène ayant une origine différente éventuellement plus récente.

5 - CONCLUSION

La pollution de la nappe souterraine alimentant les champs captants d'Illzach et Kingersheim augmente de façon importante.

Les puits 1 et 2 de Kingersheim et le puits H d'Illzach sont encore de bonne qualité, alors que le puits 3 de Kingersheim et le puits A d'Illzach sont contaminés par des concentrations excessivement importantes de dérivés chlorés et azotés du benzène.

Le laboratoire central de la Lyonnaise étudie en ce moment les possibilités de traitement par couplage d'oxydants (ozone, U.V, eau oxygénée).