

# KIT DE DIAGNOSTIC RAPIDE DE LA CONTAMINATION DES SOLS PAR LES HAP PRINCIPE, MISE EN ŒUVRE ET ÉVALUATION

Evelyne Touraud, Olivier Cloarec, Magalie Crône, Olivier Thomas

École des Mines d'Alès

**Le diagnostic des sols contaminés, le contrôle des procédés de traitement et le suivi environnemental des sols contaminés traités nécessitent le screening d'un grand nombre d'échantillons. Dans ce contexte, un kit de diagnostic rapide des HAP a été développé. La procédure inclut un pré-traitement de l'échantillon de sol suivi d'une extraction à l'acétonitrile. L'extrait organique est alors analysé par spectrophotométrie UV (analyseur portable). Ainsi, sur site et en une vingtaine de minutes, une estimation globale de la concentration en HAP, en référence aux 16 HAP de la liste EPA, est fournie. La limite de détection de la méthode est de 20 mg.kg-1. De plus, un indice de traitabilité biologique du sol est également donné. Il renseigne sur l'aptitude du sol contaminé à évoluer dans des conditions environnementales naturelles.**

**Investigation of contaminated soils, assessment of treatment processes and environmental monitoring of remediated soils require screening many samples. Laboratory analyses (gas or liquid chromatography) are expensive and time consuming. Moreover, the procedures are not suited to field conditions. In this context, a new field kit for PAH diagnosis has been developed. Based on the UV spectrophotometric analysis of a soil organic extract, the total PAH estimation, in reference to the 16 PAHs included in the US Environmental Protection Agency Priority Pollutants List, can be obtained on site within 20 minutes. Moreover, a "treatability index", informing on the potential degradation of pollutants which may occur into the soil, is given. This last is connected with the proportion of PAH including two or three cycles in their structure ("light PAHs") which are known to be more readily biodegradable. A validation on several contaminated soil samples, from different origins, has been carried out.**

**This tool allows to give a rapid diagnosis of total PAHs concentration in a contaminated soil and to point out the most polluted areas on an industrial site. The proposed kit is well fitted for the monitoring of a treatment process and the survey of natural attenuation into a PAH contaminated soil.**

## INTRODUCTION

La contamination des sols est un problème environnemental majeur, particulièrement dans les pays industrialisés. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont considérés comme des polluants prioritaires résultant de combustions incomplètes ou de procédés de pyrolyse à haute température. Ils sont souvent présents en fortes concentrations sur d'anciens sites de production de gaz et de coke. Il est bien connu que les HAP présentent un caractère toxique, particulièrement ceux contenant entre 4 et 6 cycles qui sont suspectés d'être cancérogènes et/ou mutagènes [1]. De part leur impact environnemental, la caractérisation des sols contaminés par des HAP apparaît essentielle.

Le diagnostic des sols potentiellement pollués est souvent difficile de par le manque de kits de terrain et le schéma de traitement doit être défini et mis en œuvre en accord avec les caractéristiques du sol et son usage ultérieur. Avant de présenter un nouveau kit de diagnostic rapide de la concentration globale en HAP, les solutions existantes doivent être étudiées. En premier lieu, l'approche classique incluant l'échantillonnage et l'analyse en laboratoire par chromatographie liquide ou gazeuse d'extraits organiques [2, 3] conduit à une bonne sélectivité mais à une répétabilité médiocre. Les sources d'erreur, imputables en particulier à l'opération d'échantillonnage, expliquent des ratios pouvant atteindre un facteur 10 et plus. Dans ce contexte, l'utilisation de kits de terrain ou de méthodes alternatives plus simples à mettre en œuvre que les précédentes et souvent plus rapides apparaît intéressante, autorisant, le cas échéant, à multiplier le nombre de prélèvements de sol. Parmi celles existantes, les tests immuno-enzymatiques et les techniques spectrales peuvent être envisagées. Cependant, la qualité des résultats correspondants dépend fortement de procédures de calibration lourdes car basées sur la détermination sélective de quelques HAP, l'estimation globale étant, elle, estimée à partir d'étude de corrélation. C'est la raison pour laquelle, compte tenu de l'intérêt de l'utilisation de la spectrophotométrie UV pour le contrôle environnemental [4-7], un nouveau kit a été développé incluant une simple étape d'extraction et un détecteur portable. Le but de cet article est de présenter le principe, les caractéristiques et les performances du kit HAP.

**PRINCIPE, MISE EN ŒUVRE ET CARACTÉRISTIQUES DU KIT HAP**

Les HAP concernés sont les 16 HAP retenus par la liste de l'EPA dont la structure chimique est donnée dans le tableau I.

Compte tenu des caractéristiques physico-chimiques de la matrice étudiée (le sol) et des polluants recherchés (les HAP), les méthodes de diagnostic comportent en général trois étapes (en supposant résolu le problème d'échantillonnage) :

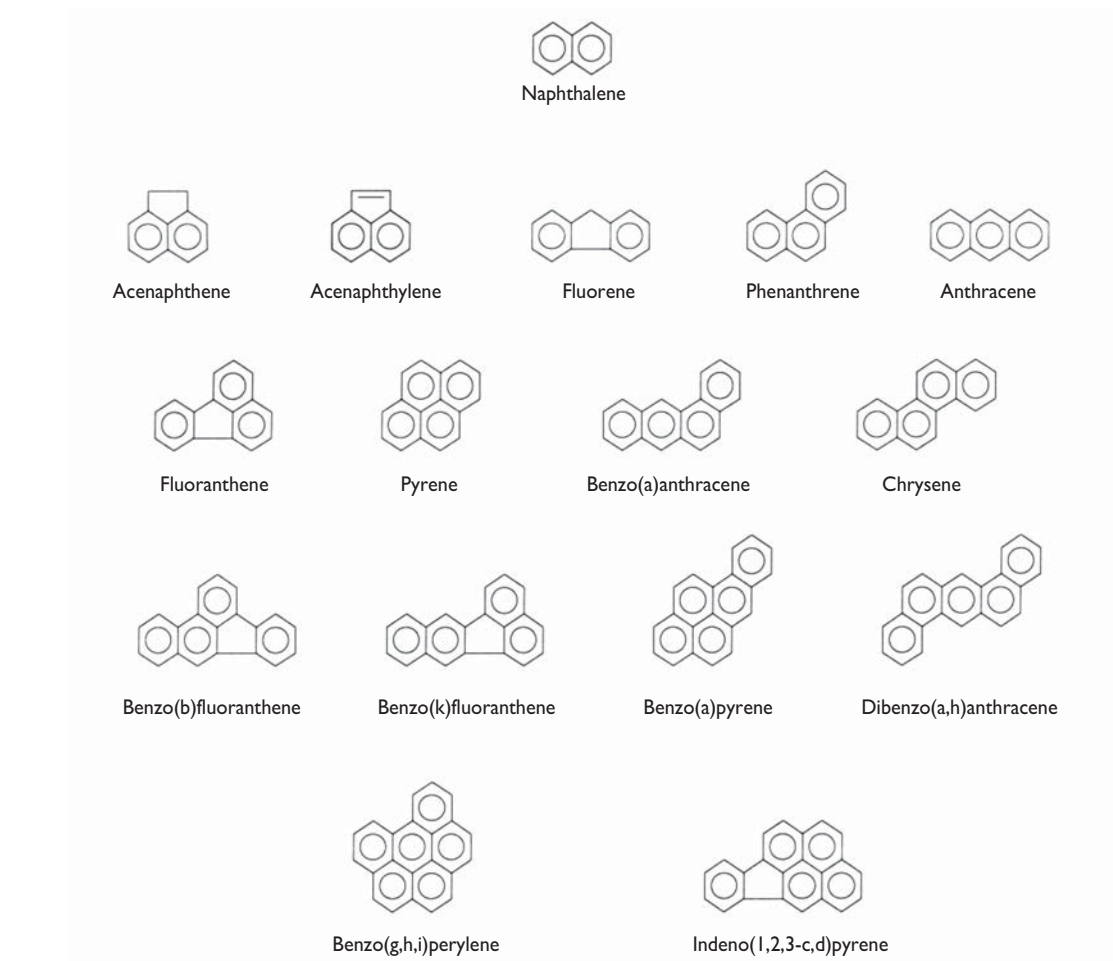
- un pré-traitement de l'échantillon (séchage, broyage...),
- une étape d'extraction par un solvant organique,
- une détection globale ou une détermination spécifique des HAP.

Avant de procéder au pré-traitement, les matériaux grossiers (pierres, autres débris) sont éliminés du sol brut. Les échantillons de sol sont alors mélangés à un déshydratant, le sulfate de sodium anhydre, qui facilite par ailleurs l'étape

5 g de sol brut + 3 g de déséchant
Broyage et tamisage 0,5 mm
Obtention d'un mélange homogène et sec
1 g de mélange + 10 ml de solvant
Agitation 10 minutes
Filtration 2µ m et ajustement 20 ml
Dilution 10
Détection UV (Pastel UV portable)

**Figure I : Procédure de diagnostic de sols contaminés par des HAP**

**Tableau I : Les 16 HAP de la liste EPA**



de broyage. Concernant l'étape d'extraction, l'acétonitrile a été choisi en accord avec les résultats de la littérature [8, 9].

Le nouveau kit présenté ci-après est basé sur l'exploitation globale du spectre UV de l'extrait organique de sol. Celui-ci, obtenu à l'issue d'une procédure simple (figure 1), permet de disposer d'une solution concentrée et purifiée des HAP du sol. L'optimisation des différentes phases de cette procédure a été réalisée dans le cadre d'un travail de doctorat [10].

Après l'obtention de l'extrait, une détection UV est alors possible. Cependant, compte tenu de la complexité possible de la composition de l'extrait (rappelons qu'au moins 16 HAP sont concernés), le choix d'une méthode d'exploitation adaptée du spectre UV est capital. Le tableau 2 présente les solutions envisageables, parmi lesquelles, les méthodes de corrélation (mono ou multilongueurs d'onde) et les méthodes de décomposition (multicomposants et semi-déterministe). Cette dernière, implantée dans les systèmes UV de contrôle industriels existants, est reconnue comme très performante [4-7]. Cependant, nous ne l'avons retenue que pour l'analyse de laboratoire [10] et nous avons privilégié sur le terrain une méthode de corrélation simple intégrant une procédure d'autovalidation de la mesure.

Du point de vue matériel, le kit comporte, d'une part l'ensemble du matériel permettant d'obtenir un extrait organique à partir de l'échantillon (balance, mortier et pilon, tamis, verrerie, solvant, ...) et, d'autre part, le système de détection globale (spectrophotomètre UV portable, Pastel UV de Secomam). Ce dernier permet l'acquisition du spectre UV et le traitement du signal. Il travaille sur une fenêtre de longueurs d'onde comprises entre 200 et 320 nm. Le pas de mesure, de l'ordre de 10 nm, est lié à l'intégration d'un détecteur à barrette de diodes. La cuve en quartz offre la possibilité d'utiliser 2 trajets optiques (5 et 10 mm) automatiquement reconnus. Le Pastel UV est robuste et possède une autonomie permettant de réaliser une centaine de mesures. La programmation de l'appareil permet d'avoir accès directement à la concentration totale en HAP (en  $\text{mg.kg}^{-1}$  de sol brut) à partir de l'absorbance à 254 nm. Si la concentration est trop forte, l'appareil demande à l'utilisateur d'effectuer une dilution supplémentaire dont le calcul tiendra compte. La valeur d'un indice de traitabilité biologique (obtenu à partir des absorbances à 254 et 288 nm) est également affichée. Une procédure d'autovalidation contrôle la qualité des résultats délivrés.

Les caractéristiques du kit sont les suivantes :

- durée de l'analyse : 20 minutes (incluant la détection finale),
- limite de détection :  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $20 \text{ mg.kg}^{-1}$  si l'étape de dilution par 10 est supprimée),

**Tableau 2 : Méthodes d'exploitation des spectres UV**

Méthodes d'exploitation	Principe (relation) $A = \text{absorbance} / S = \text{spectre}$	Avantages	Limites
Corrélation simple	$C = f(A_{\lambda})$	Modèle simple, utilisable sur le terrain	Calibration lourde sauf si détection autovalidante
Corrélation multiple	$C = f(A_{\lambda,1}, A_{\lambda,2}, \dots, A_{\lambda,n})$	Modèle assez simple	Calibration lourde pour résultats acceptables
Multicomposants	$C = g(S_1, S_2, \dots, S_p)$		Inadaptée, trop de composants
Semi-déterministe*	$C = g'(S_1, \dots, S_q, S'_1, \dots, S'_r)$	Intégration interférences	Trop de composants
Autres	Dérivées, PLS, ...		Inadaptée, matrice trop complexe

\*S correspond à un spectre de produit pur, S' à celui d'un état caractéristique du milieu

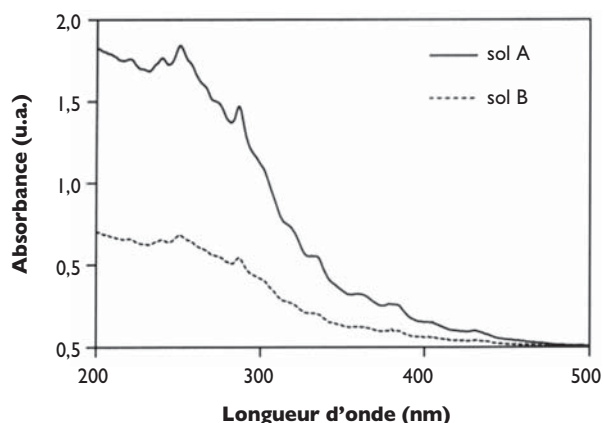
- domaine d'utilisation :  $0-2000 \text{ mg.kg}^{-1}$  sans dilution supplémentaire,
- poids du kit : environ 5 kg.

## ÉVALUATION DU KIT

### Estimation de la concentration totale en HAP

D'une manière générale, l'ensemble des spectres UV-Visible des extraits obtenus présente une forme structurée avec quelques pics caractéristiques dont ceux situés à 254 et 288 nm. La figure 2 présente les spectres de deux extraits de sols (nommés A et B), de concentration totale en HAP différente (respectivement  $1600$  et  $600 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), mais de répartition en HAP similaire. Le profil obtenu est caractéristique de sols bruts non traités. D'autres profils peuvent être obtenus mais possédant toujours les mêmes principaux pics caractéristiques.

Une calibration initiale, réalisée sur 20 échantillons de sols prélevés sur d'anciens sites d'usines à gaz et préparés (séchés, broyés et tamisés) avant analyse, a permis d'établir la corrélation initiale  $\text{HAP} = f(A_{254})$ , cette dernière étant mesurée par le Pastel UV. La méthode de référence utilisée est la chromatographie en phase gazeuse (GC) après préparation d'un extrait organique (norme EPA 8100). La relation



**Figure 2 : Spectres UV-Visible d'extraits organiques de sols (spectrophotomètre Anthélie de Secomam, cuve de 10 mm)**

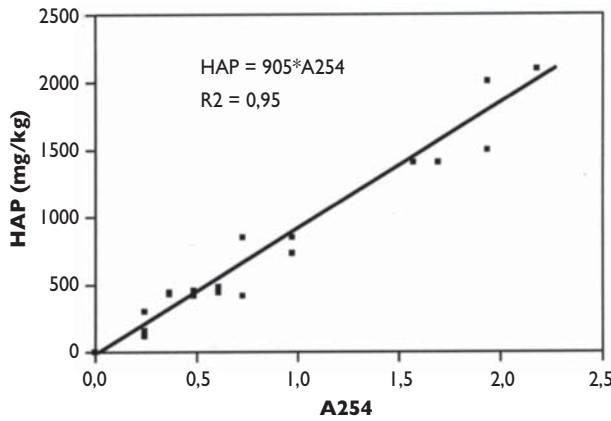


Figure 3 : Calibration initiale du kit

obtenue (figure 3) montre un bon ajustement linéaire dont l'équation de la droite de régression est ensuite utilisée dans le Pastel UV.

Une validation a ensuite été réalisée sur plus de 30 sols contaminés, d'origines diverses. Les mesures ont été réalisées à partir des échantillons de sols bruts, non préparés. La procédure de référence a été, dans ce cas, la méthode par HPLC après extraction. Le kit UV a été utilisé sans recalibration. Le tableau 3 présente la comparaison des deux séries de résultats et montre la bonne concordance des valeurs. L'équation de la droite de régression obtenue [HAP(HPLC) = 1,01\*HAP(UV)+ 0,02] témoigne de l'intérêt de considérer le kit proposé comme méthode alternative.

### Estimation de la traitabilité biologique du sol

La figure 4 montre différents spectres UV d'extraits de sols correspondant à différentes durées de traitement [10]. On observe un net abattement du spectre qui traduit une

diminution de la charge organique polluante. Après 130 jours de traitement, 56 % de la concentration initiale en HAP est éliminée. En fait, une différence d'évolution des HAP selon le nombre de cycles peut être observée. Wilson et al [11] ont souligné que la dégradation des HAP légers était plus importante que celle des HAP lourds au cours de traitements biologiques. L'indice de traitabilité biologique

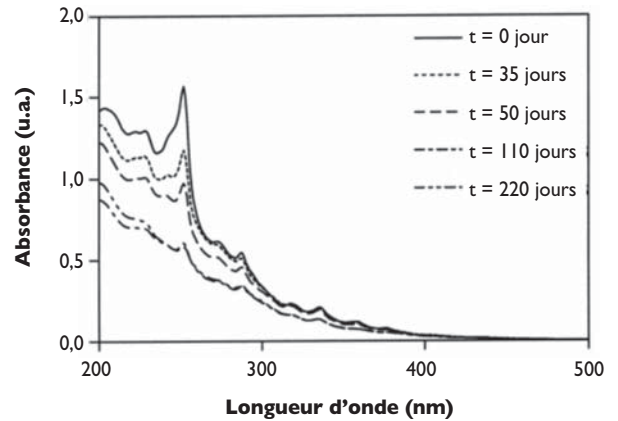


Figure 4 : Évolution des spectres UV-Visible (Anthélie) au cours d'un traitement biologique

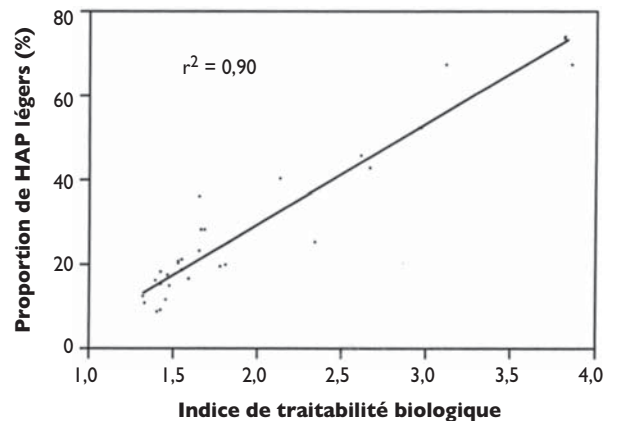


Figure 5 : Relation entre la proportion d'HAP légers (2-3 cycles) et l'indice de traitabilité biologique (A<sub>254</sub> / A<sub>288</sub>)

Tableau 3 : Validation du kit				
sol	HAP - HPLC	HAP - UV	sol	HAP - HPLC
	g.kg <sup>-1</sup>	g.kg <sup>-1</sup>		g.kg <sup>-1</sup>
E1	3.58	2.89	E16	4.01
E2	1.84	2.02	E17	0.30
E3	0.06	0.07	E18	3.66
E4	2.82	2.56	E19	0.38
E5	1.18	1.32	E20	0.11
E6	0.06	0.04	E21	1.57
E7	1.66	1.77	E22	0.07
E8	0.25	0.33	E23	1.02
E9*	38.1	36.0	E24	0.02
E10	0.61	0.63	E25	0.43
E11	1.14	1.07	E26	0.32
E12	5.25	5.29	E27	0.11
E13*	47.5	35.9	E28	0.59
E14	0.69	0.69	E29	0.36
E15	5.91	6.47		

\* non pris en compte dans la régression

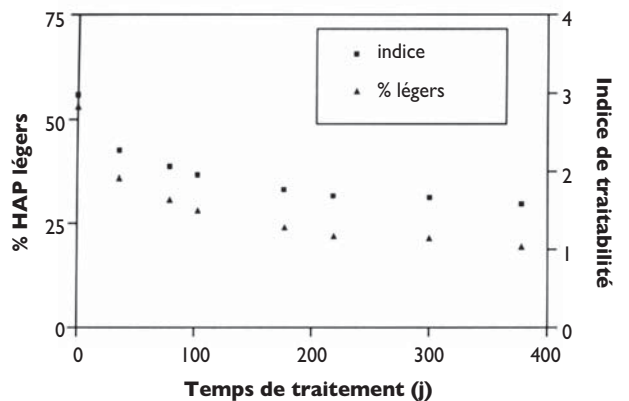


Figure 6 : Évolution des paramètres de traitabilité au cours d'un traitement biologique

**Tableau 4 : Diagnostic de 3 sols particuliers (concentration en mg.kg<sup>-1</sup>)**

Sols	G1	G2	G3
<b>HAP totaux mesurés</b>	<b>3230</b>	<b>1260</b>	<b>52</b>
<b>HAP totaux UV</b>	<b>5300</b>	<b>1600</b>	<b>120</b>
<b>Indice traitabilité</b>	<b>1.68</b>	<b>1.63</b>	<b>2.10</b>
<b>% HAP légers estimé*</b>	<b>22</b>	<b>21</b>	<b>32</b>
naphtalène	24	163	14
acénaphthylène	46	31	<1
acénaphtène	24	7	<1
fluorène	96	59	5
phénanthrène	317	207	11
anthracène	170	60	3.6
<b>% 3 cycles mesuré</b>	<b>21</b>	<b>29</b>	<b>38</b>
% 2+3 cycles mesuré*	21	31	64
fluoranthène	656	178	6.5
pyrène	590	141	5.3
chrysène	214	81	2.3
benzo[a]anthracène	243	55	1.0
benzo[b]fluoranthène + benzo[k]fluoranthène	376	104	1.0
benzo[a]pyrène	184	58	1.3
dibenzo[a,h]anthracène + indéno[1,2,3-c,d]pyrène	177	52	1.2
indéno[g,h,i]pyrène	96	27	<1

\* les écarts constatés pour les sols G2 et G3 sont liés à la forte proportion de naphtalène dont une partie peut être perdue par volatilisation.

que nous proposons traduit ce phénomène. Il correspond au rapport des absorbances caractéristiques mesurées à 254 et 288 nm sur le spectre de l'extrait organique de sol (figure 2). Il a été corrélé à la proportion de HAP légers (2 + 3 cycles) dans la matrice globale des HAP contenus dans le sol (figure 5). Ainsi, un indice élevé (de l'ordre de 3 à 4) traduit une forte potentialité de traitabilité biologique. A l'opposé, un indice voisin de 1.5 correspond à un sol dont la traitabilité sera limitée.

Une première validation de cette approche peut être obtenue à partir de la figure 6, montrant l'évolution de ces paramètres au cours d'un traitement biologique (expérimentation de la figure 4). Les données des concentrations des HAP individuels confirment la pertinence de l'approche. A la fin de l'expérience, le pourcentage de HAP légers semble se stabiliser autour de 20%.

Un dernier exemple permet de confirmer les résultats précédents. Trois prélèvements de sols bruts, particulièrement hétérogènes et difficiles à échantillonner, ont été étudiés (tableau 4).

L'estimation UV de la concentration totale en HAP conduit à des résultats qui sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par chromatographie gazeuse. Les valeurs plus fortes obtenues par spectrophotométrie UV (particulièrement pour l'échantillon G1) peuvent s'expliquer par la prise en compte de HAP autres que les 16 HAP de l'EPA (dérivés méthylés...) présents dans le milieu et non analysés par

chromatographie gazeuse. Les estimations du pourcentage de HAP légers par les deux techniques sont en bon accord ce qui montre que la matrice HAP de ces sols est relativement peu biodégradable.

## CONCLUSION

Un nouveau kit de diagnostic rapide de la contamination des sols par les hydrocarbures aromatiques polycycliques a été développé et évalué. En une vingtaine de minutes, sur site, l'échantillon de sol est séché, broyé et un extrait organique est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV portable. Il donne une estimation de la teneur globale en HAP en référence aux 16 HAP de la liste EPA ainsi qu'un indice de traitabilité du sol par voie biologique.

Cet outil est adapté au suivi de l'évolution spatio-temporelle de la contamination d'un site et donc à l'estimation de l'atténuation naturelle. Il est susceptible de mettre en évidence les zones sensibles d'un point de vue environnemental et d'aider, dans ce contexte, à définir des priorités en terme de décontamination. Enfin, il peut permettre d'estimer l'efficacité d'un traitement.

**Evelyne Touraud, Olivier Cloarec, Magalie Crône, Olivier Thomas**

École des Mines d'Alès - 6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex - France - Tel/Fax : 33 (0)4 66 78 27 12/01 - Mèl : Evelyne.Touraud@ema.fr

### Remerciements :

Les auteurs souhaitent remercier la Société ELF pour l'aide financière apportée lors du développement du kit et pour les échantillons de sols contaminés fournis ainsi que la Société Geoclean pour les mesures de référence sur les échantillons fournis.

## Bibliographie

- [1] Grimmer G., ed, *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1983).
- [2] Afnor, norme NF ISO 138777, *Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques, méthode par chromatographie liquide haute performance*, Qualité du sol, (1995).
- [3] Baranowska I., Szeja W. and Wasilewski P., *The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in extracts by adsorption and reversed phase thin layer chromatography*, Journal of Planar Chromatography, 7, 137-141, (1994).
- [4] Pouly F., Touraud E., Buisson J.F. and Thomas O., *An alternative method for the measurement of mineral sulphide in wastewater*, Talanta, 50, 737-742, (1999).
- [5] Thomas O., Theraulaz F., Domeizel M. and Massiani C., *UV spectral deconvolution : a valuable tool for wastewater quality determination*, Environ.Technol., 14, 1187-1192, (1993).
- [6] Thomas O., Theraulaz F., Agnel C and Suryani S., *Advanced UV examination of wastewater*, Environ. Technol, 17, 251-261, (1996).
- [7] Thomas O., El Khorassani H., Touraud E. and Bitar H., *TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring*, Talanta, 50, 743-749, (1999).
- [8] Berset J.D., Ejem M., Holzer R. and Lischer P., *Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples*, Analytica Chimica Acta, 383, 263-275, (1999).
- [9] Chen C., Rao P.S.C. and Lee L.S., *Evaluation of extraction and detection methods for determining polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar contaminated soils*, Chemosphere, 32, 1123-1132, (1996).
- [10] Crône M., *Diagnostic de sols contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV*, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon (2000).
- [11] Wilson S.C. and Jones K.C., *Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review*, Environmental Pollution, 81, 229-149, (1993).