

ÉTUDE DE LA POLLUTION DES SOLS MOLDAVES PAR DES HYDROCARBURES : PRÉLÈVEMENT, EXTRACTION ET ANALYSES DU SOL DU DÉPÔT D'HUILE D'ORHEI

Diana Juc*, Gheorghe Duca* - Jean Carré** - Jean-Marie Blanchard*** - Serafim Andries****

* LCIE, Université d'État de Moldavie - **LTA Insa Lyon (Upres A 5079) - ***Laepsi Insa Lyon - ****Institut des sols N. Dimo Moldavie

L'étude de la pollution du sol du dépôt d'huile d'Orhei (Moldavie) a été effectuée à l'Insa de Lyon. Les conditions de prélèvement, extraction des polluants et analyse par chromatographie en phase gazeuse sont décrites. L'analyse des résultats est effectuée afin de tirer des conclusions sur l'impact de cette pollution.

The soil pollution study of a motor oil storage area (Orhei-Moldova) has been made at INSA Lyon. Conditions of sampling, pollutants extraction and gas chromatography analysis are described. The results are examined to obtain conclusions about the impact pollution.

INTRODUCTION

Nous avons entrepris dans le cadre de la coopération entre l'Insa de Lyon et l'Université d'État de Moldavie, l'étude de l'impact environnemental des dépôts pétroliers moldaves sur le sol.

Nous nous sommes donc intéressés, dans le cadre de ce travail, au dépôt d'huile d'Orhei.

Le dépôt d'Orhei est situé à cinquante kilomètres au nord de la capitale Chisinau sur un plateau dans une zone peuplée, avec un nombre important d'habitations à une altitude inférieure (fond de vallée). Ce dépôt créé il y a trente ans n'est plus utilisé depuis 1994.

Cette présence d'huile dans le sol constitue un risque potentiel de contamination de la nappe qui sert à l'alimentation humaine.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE PRÉLÈVEMENT, EXTRACTION ET ANALYSES

Prélèvement et transport des échantillons

Les huiles étant composées d'hydrocarbures peu volatils, les précautions pour éviter le détremement sont limitées. Pour pouvoir déceler la présence éventuelle de solvants légers, nous avons toutefois utilisé des récipients parfaite-

ment étanches avec joints en téflon (PTFE) et fermetures de type « SVL ».

Pour la même raison, le forage, effectué à l'aide d'une tarière à main est le plus rapide possible et la terre prélevée est stockée immédiatement dans le récipient en verre.

Des stockages entre chaque phase de transport dans des glacières (phase limitée au plus à 8 heures) ont lieu au congélateur à -18°C.

Extraction

Une extraction par solvant est nécessaire, car l'analyse est ensuite effectuée par chromatographie en phase gazeuse, technique disponible au laboratoire.

La norme Afnor X31.410 est parue en 1996 sur l'analyse des huiles minérales dans les sols¹. Les analyses préconisées sont à la fois par spectroscopie infra rouge et par chromatographie en phase gazeuse. L'extraction selon cette norme, est faite avec du Fréon 113, inactif en infra rouge, puis une nouvelle extraction à l'hexane (à partir de la solution précédente) pour chromatographie est effectuée par agitation des deux solutions organiques. Pour simplifier cette procédure lourde, nous avons effectué directement une extraction par sonication à chaud au chloroforme dans des tubes étanches à fermeture « SVL » avec les conditions suivantes définies par de nombreux essais préliminaires :

- masse de terre : environ 3 grammes,
- masse de chloroforme : environ 10 grammes,
- temps de sonication : 15 minutes,
- température de sonication : 50°C.

L'étanchéité des tubes « SVL » est vérifiée par pesée avant et après sonication et l'efficacité de l'extraction par l'absence d'hydrocarbures dans le solvant d'une deuxième extraction.

Analyse

Quelques analyses préliminaires effectuées par chromatographie en phase gazeuse selon des conditions établies pour l'étude de produits pétroliers plus légers (essence, gas oil)² nous ont montré l'absence d'hydrocarbures légers. Ce nombre d'analyses préliminaires a été limité, car la température maximale de la colonne alors utilisée (300°C) entraî-

ne de nombreuses injections de solvant pur pour éliminer l'effet « mémoire » de l'huile dans cette colonne.

Le matériel disponible au laboratoire ne nous permettant pas de respecter scrupuleusement la norme Afnor X31.410 (en particulier pas de possibilité de programmation de plusieurs paliers de température sur le four chromatographique), nous nous en sommes inspiré pour définir les conditions d'analyse suivantes :

- chromatographe Packard 438A,
- colonne capillaire Alltech, longueur : 10 m, diamètre : 0,25 mm, phase stationnaire : 0,2 mm de poly (diméthylsiloxane),
- température injecteur : 265°C,
- température détecteur : 325°C,
- programme de température du four : palier de 5 minutes à 50°C, rampe de température à 35°.mn⁻¹, palier de 15 minutes à 320°C,
- volume introduit 0,3 ml (toujours avec la même seringue),
- étalonnage externe.

Ces conditions appellent les remarques suivantes :

- Ce travail faisant partie de l'étude de plusieurs sites, donc avec des analyses multiples, nous avons volontairement limité la durée d'analyse à 30 minutes, ce qui impose une vitesse de chauffe élevée de la colonne (35°. mn⁻¹). La séparation des composants de l'huile est moins bonne qu'avec une vitesse plus faible, mais ceci ne nuit pas à la qualité de l'analyse quantitative (voir résultats d'étalonnage).
- Toute dérive de la ligne de base est corrigée par la soustraction du diagramme obtenu dans les mêmes conditions opératoires par injection de solvant pur (méthode préconisée par la norme Afnor X31.410).

- Des mélanges d'hydrocarbures étant présents dans les sols des autres sites pollués, le très grand nombre de composés ne nous a pas permis de trouver un étalon interne compatible avec les conditions analytiques. Nous avons alors choisi d'effectuer l'ensemble de l'étude avec un étalonnage externe en prenant toutes les précautions possibles, en particulier le même volume introduit mesuré avec la même seringue.

Cet étalonnage a alors été effectué avec trois huiles différentes en solution dans le chloroforme, deux huiles de référence de l'Institut Français du pétrole³, l'une « AX00 » de type I 50N, d'un index de viscosité élevé, obtenue par raffinage, ne contenant pas de composés aromatiques, l'autre « AB00 », d'un faible index de viscosité, obtenue par hydroisomérisation de paraffines, ayant une teneur élevée en hydrocarbures aromatiques et une huile commerciale pour moteur automobile de station service moldave.

Les spectres d'analyse étant très voisins, les résultats quantitatifs sont comparables et sont reportés sur la figure 1. Nous avons tracé la surface S (en mV. s) en fonction de la fraction massique d'huile m (en mg.g⁻¹) de la solution étudiée. L'équation de la droite obtenue est S = k.m. avec k = 2,67.10⁵ = 1/0,375.10⁻⁵.

L'utilisation du coefficient 0,375.10⁻⁵ va nous permettre de connaître immédiatement la fraction massique d'une solu-

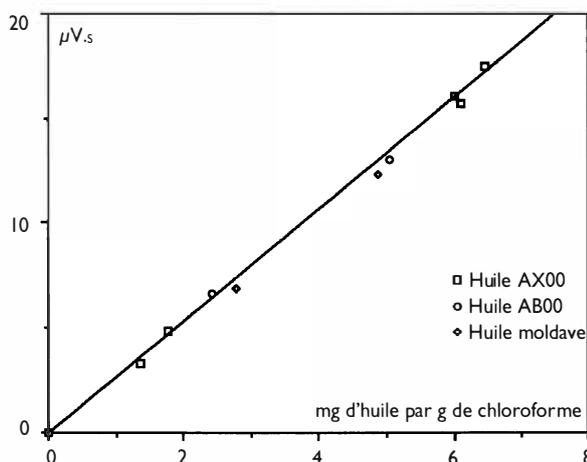


Figure 1 : Étalonage externe du chromatographe

tion inconnue et aussi immédiatement la teneur en mg.g⁻¹ d'une huile dans le sol en tenant compte des masses de solvant et de terre mises en jeu dans le processus de sonication.

Un traitement informatique des diagrammes obtenus avec des solutions contenant des traces d'huile montre une détection fiable à partir de 0,01 mg.g⁻¹ dans la solution analysée, soit une teneur dans le sol d'environ 0,03 mg.g⁻¹, soit 30 ppm, dans nos conditions opératoires d'extraction. Étant toutefois donné que pour une telle analyse de produits à masse molaire élevée, un effet « mémoire » existe sur la colonne, d'une part, nous effectuerons plusieurs cycles d'analyse avec du solvant pur entre chaque mesure, d'autre part, nous considérerons comme négatifs les résultats inférieurs à 100 ppm d'huile dans le sol (soit 0,1 mg.g⁻¹ de sol), ce qui est tout à fait compatible avec les teneurs élevées observées.

RÉSULTATS

Un croquis du site d'Orhei est présenté sur la figure 2 ci-dessous.

Trois lieux de prélèvement ont été choisis, deux (II et III) au voisinage des citernes d'huile, côté vannes et tuyauteries, le troisième (I) nettement à l'arrière des stockages dans une

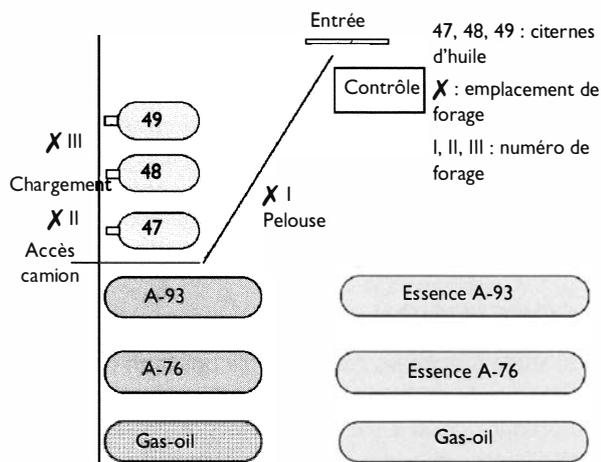


Figure 2

Tableau I : Résultats d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Références forage et pot	Profondeur (cm)	Pollution mg par g de sol
Forage I, pot 1	0 à 30	0
Forage I, pot 2	30 à 50	0
Forage I, pot 3	50 à 100	0,80
Forage II, pot 4	0 à 30	23,82
Forage II, pot 5	30 à 50	2,75
Forage II, pot 6	50 à 100	0
Forage III, pot 7	0 à 30	28,95
Forage III, pot 8	0 à 30	14,54
Forage III, pot 9	0 à 30	21,35
Forage III, pot 17	30 à 50	67,57
Forage III, pot 18	30 à 50	10,25
Forage III, pot 13	50 à 100	25,43
Forage III, pot 14	50 à 100	7,12
Forage III, pot 16	50 à 100	7,05

zone théoriquement vierge (choisie comme zone témoin). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

La zone présumée non polluée présente toutefois une pollution notable ($0,8 \text{ mg.g}^{-1}$) à un mètre de profondeur. Ceci est vraisemblablement dû à un élargissement rapide du cône de pollution dans le sol. Une étude hydrogéologique permettrait de valider cette hypothèse, mais elle sort du cadre du présent travail.

Les zones polluées le sont très fortement en surface et à proximité de celle-ci (68 mg.g^{-1} à 40 cm de profondeur). La zone III paraît toutefois beaucoup plus polluée à la fois en surface et à un mètre de profondeur, ce qui est logique, car elle est placée sous une vanne de chargement. Dans tous les cas, on note une très grande différence entre deux prélèvements voisins. Ceci est dû à la fois à la localisation de la pollution en surface (fuites ponctuelles d'huile), à la faible mobilité de l'huile dans le sol à cause de sa viscosité élevée, et à son cheminement préférentiel dans le sol dû à l'entraînement mécanique par les eaux de pluie. Cette hétérogénéité de pollution va rendre la mise en œuvre et le suivi d'un éventuel traitement réhabilitant difficile.

Ces huiles étant peu volatiles, la diminution de la teneur avec la profondeur est simplement due à l'élargissement de la zone polluée (cône de pollution). Ceci veut dire qu'avec le temps, la quasi totalité de la pollution déversée en surface va se retrouver dans les eaux souterraines : les analyses effectuées ici montrent, sans qu'une étude complémentaire soit nécessaire, que la pollution déversée en surface s'enfonce lentement dans le sol.

CONCLUSION

Cette étude précise les conditions de pollution du sol par le dépôt d'huile d'Orhei en Moldavie. Cette pollution doit faire prendre conscience de la nécessité de stopper les rejets d'hydrocarbures à la surface. Même si ces précautions sont respectées, la pollution fera sentir son effet pen-

dant de nombreuses années sur les eaux souterraines. Cette étude permet également de définir des forages plus profonds pour une étude plus vaste et pour définir les conditions d'un éventuel retraitement, la surface polluée étant très limitée.

Un autre aspect dégagé concerne l'adaptation de la norme Afnor X31.410. Un respect scrupuleux de celle-ci est un gage de fiabilité des résultats. Mais ceci nécessite des investissements incompatibles avec des analyses peu fréquentes dans notre laboratoire. Nous avons donc utilisé les possibilités du matériel présent au laboratoire, en vérifiant à chaque étape la validité de l'opération.

* Diana Juci, Gheorghe Ducai

LCIE, Université d'État de Moldavie - 60, rue Mateevici - BI 4 - 2009 Chisinau, Moldavie

** Jean Carré

LTA Insa Lyon (Upres A 5079) - Bâtiment 401 - 20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

*** Jean-Marie Blanchard

Laepsi Insa Lyon - Bâtiment 401 - 20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

**** Serafim Andries

Institut des sols N. Dimo Moldavie - 100, rue Ialoveni - 2070 Chisinau, Moldavie

Bibliographie

1. Qualité des sols. 3^{ème} édition. Environnement Afnor. Norme X31.410. *Dosage des huiles minérales par spectrométrie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse* (1996) 205.
2. D. Juc Thèse en cours. Soutenance prévue : Chisinau (Moldavie) (1998).
3. J.-C. Hipeaux, M. Born, J. P. Durand, P. CLaudy, J. M. Létouffé. *Lubrication Engineering*, à paraître.