



PHYTOCARB

*Couplage phytoscreening –
appareils de mesure terrain et
développement de méthodes pour
la détection des HAP et HC lourds*



Solutions innovantes *in situ* de Diagnostic et de Monitoring
Gestions des sites et sols pollués

9 et 10 novembre 2022



1. Contexte

Phytoscreening

Certains arbres **prélèvent les composés** présents dans les sols comme **polluants** lorsqu'ils y sont exposés. Ils peuvent être utilisés comme **bio-indicateurs** pour connaître la distribution spatiale des polluants du milieu souterrain.



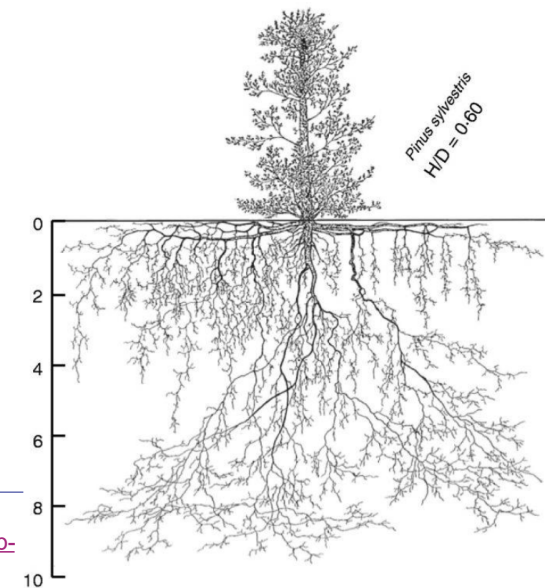
Les racines, Face cachée des arbres, Christophe Drénou 2006



Echantillonnage des arbres

Avantages :

- application **rapide et peu couteuse**;
- accès à des **zones d'accès difficile**;
- utilisation d'**équipement réduit et manuel**;



<https://www.botany.one/2016/10/deep-roots-functions-ecosystems/>

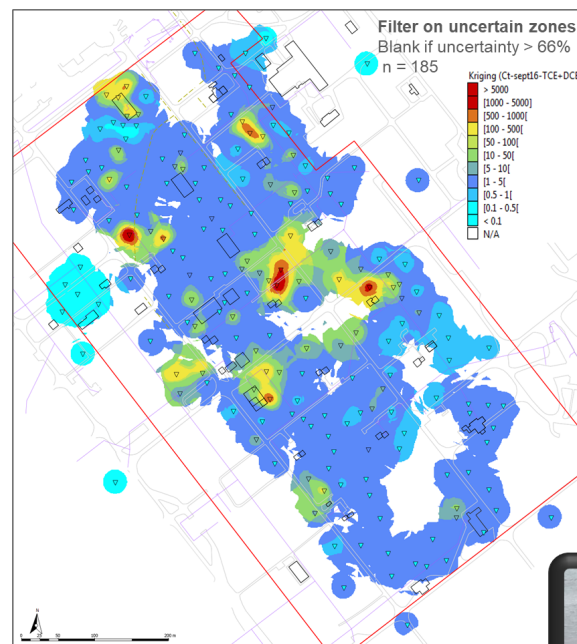
1. Contexte

Expériences consolidées sur les METAUX et les COV (solvants chlorés, voire BTEX)

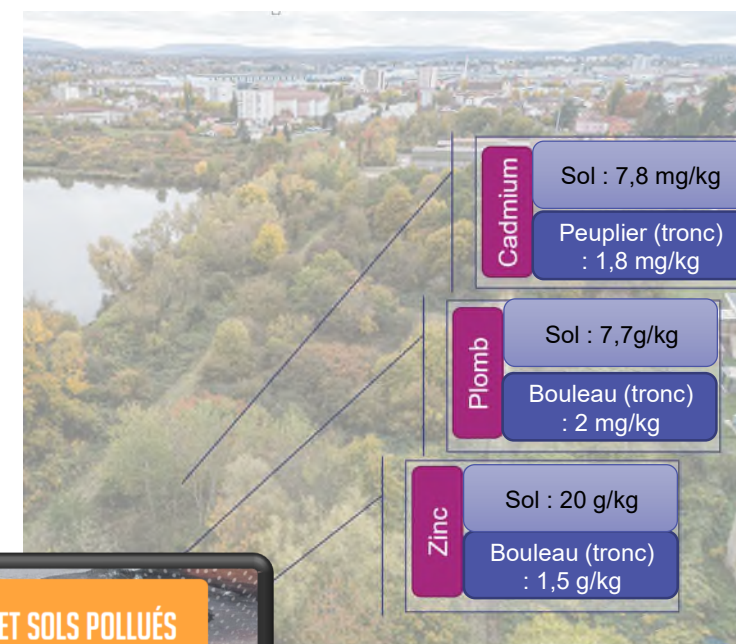
Projet ADEME PIT (2015)
Guide technique



Etude TAUW (2016)
Cartographie des panaches COHV
sur un site multi-sources de 30 hec.



Etude ChronoEnvironnement (2018)
Cartographie des impacts en METAUX sur
une friche industrielle



Fiche technique des méthodes innovantes :
LE PHYTOSCREENING, BRGM, 2021



2. Objectifs

Phytoforensie :

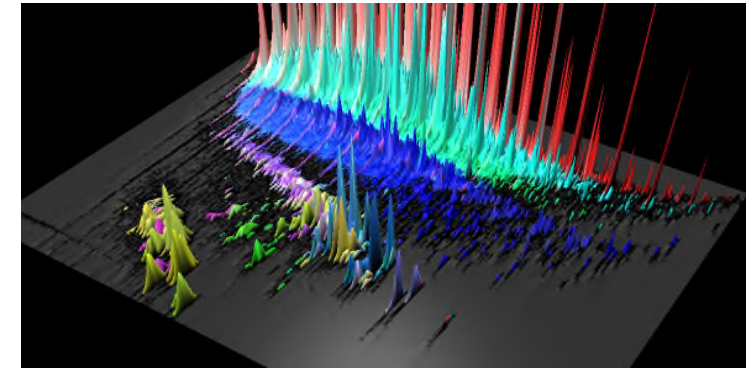
- Composés organiques volatils (**COV**) et **métaux** → Consolider les REX et coupler avec des méthodes terrain
- Hydrocarbures lourds (**HAP, HC>C10**) → Tester des méthodes analytiques et définir le périmètre d'application

Focus :

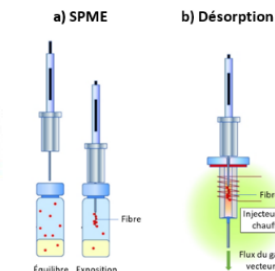
- Pertinence des **analyseurs de terrain** pour orienter / compléter la stratégie d'échantillonnage (Métaux, COV) : **XRF, LIBS, GC-MS de terrain**
- **Protocoles d'analyses** au laboratoire (HAP, HCT) : test de différents solvants d'extraction, du besoin de fractionnements avant analyse, différentes méthodes analytiques, **GC 1D vs. GC 2D**
- **Emergence d'une offre de prestation** commerciale complète « du prélèvement à l'analyse »



XRF



GC 2D



GC Torion® et technique de d'extraction des composés

3. Protocoles

Echantillonnage

- En fonction des polluants recherchés, **différentes essences d'arbre** sont à privilégier
- 1 échantillon = **quelques carottes prélevées dans le tronc** (cernes extérieurs, quelques grammes de bois)
- Prélèvements sur arbres sains, entre 50 et 1,2m de hauteur, orienté selon l'origine de la pollution. Selon les polluants recherchés, **certaines saisons sont à privilégier**
- L'arbre n'est pas endommagé par l'échantillonnage, **rebouchage avec une résine naturelle ou pâte de cicatrisation** après prélèvement



Ecorceur



Flacons en verre avec bouchon avec septum



Marteau sondeur



Echantillonnage des arbres



Arbre après échantillonnage et application d'une résine naturelle



3. Protocoles

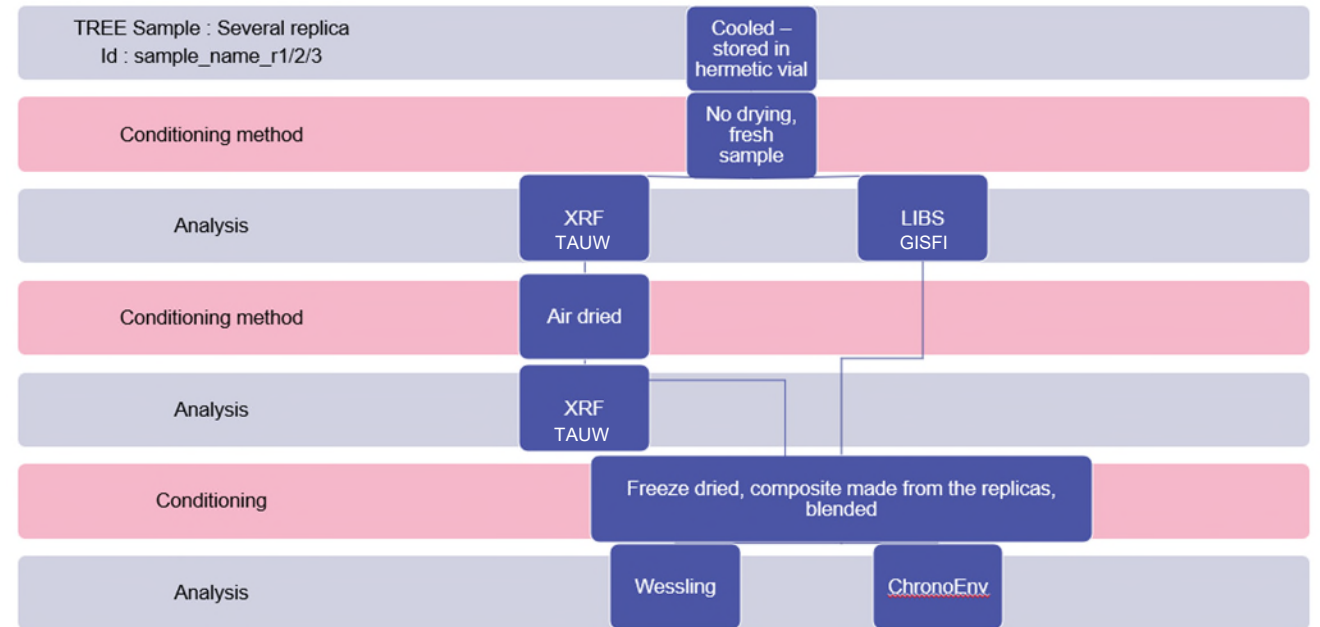
Analyses en métaux

Analyseurs de terrain :

- Spectrométrie de fluorescence des rayons X (**XRF**), TAUW
- Spectrométrie d'émission atomique de plasma induit pas laser (**LIBS**), GISFI

Analyses au laboratoire :

- Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (**ICP-MS**), ChronoEnvironnement



Logigramme des essais sur les métaux



XRF



LIBS

3. Protocoles

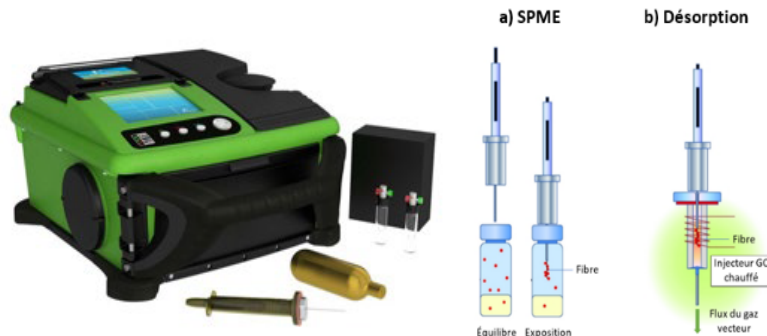
Analyses en COHV et BTEXN (voire Alcanes légers)

Analyseur de terrain (GISFI) :

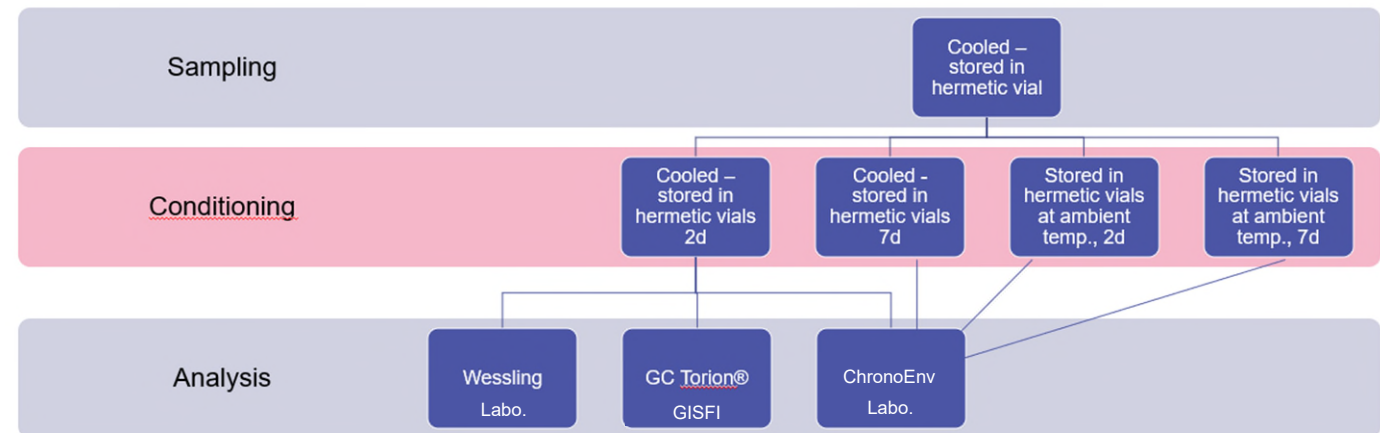
- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse Torion® (**GC-MS Torion®**)

Analyses au laboratoire (WESSLING, ChronoEnvironnement):

- GC-MS et détection par ionisation de flamme (**GC-MS/FID**)



GC Torion® et technique de d'extraction des composés



Logigramme des essais sur les COV

Tests sur l'influence des conditions de transport (froid / ambiant) et des délais d'analyse (2 / 7 jours)

3. Protocoles

Analyses en HAP et HC lourds

Analyseurs :

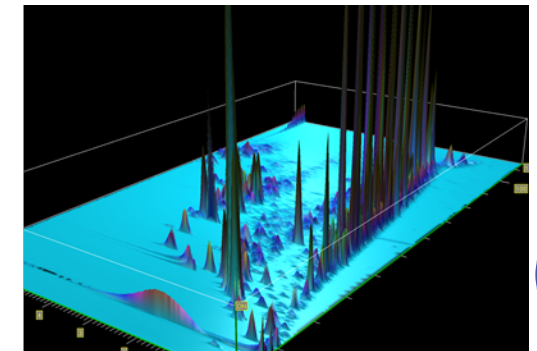
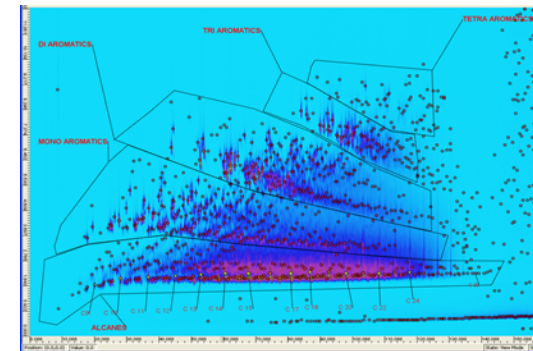
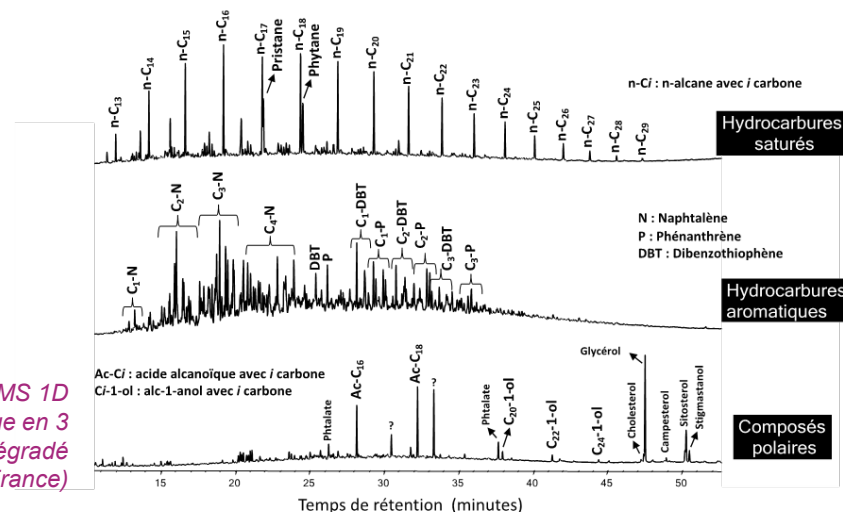
- **GC-MS Torion®** (GISFI)
- **GC-MS FID** (GISFI, WESSLING)
- **GCxGC/ToF MS** (IRCELYON)

Protocoles d'extraction :

- **Protocole 1** : Extraction ASE Hexane/Toluène (GISFI)
- **Protocole 2** : Extraction ASE DCM (GISFI)
- **Protocole 3** : Extraction à l'éther pétrole (WESSLING)

Analyses directes des extraits par GCxGC-MS ToF

Analyses après fractionnement (aromatiques / saturés / polaires) des extraits par GC-MS FID



GC x GC FID d'un diesel (IRCELYON)

4. Pertinence des outils de terrain pour les métaux

Résultats :

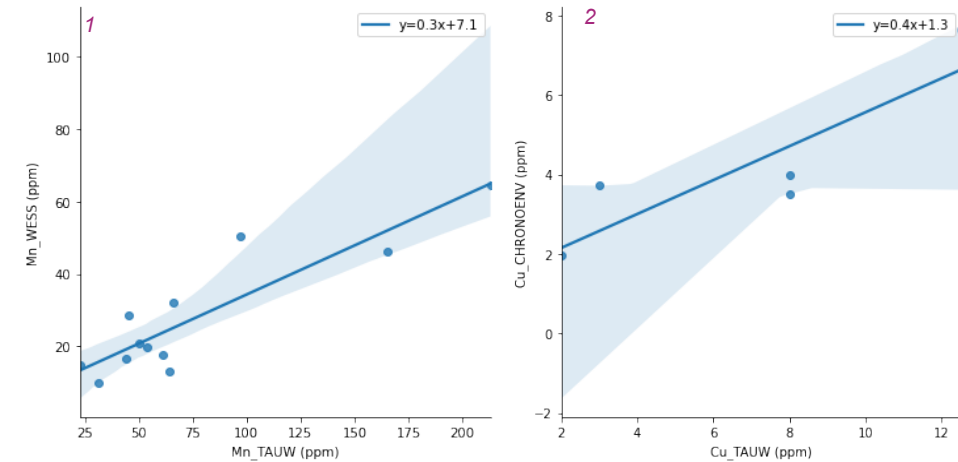
LIBS : rares signaux de métaux détectés.
Technique non adaptée.

XRF : bonne capacité de détection mais
variabilité importante entre les mesures.

XRF vs ICP-MS :

- Teneurs du même ordre et corrélation pour : Cu, Mn, Sr et Zn.
- Teneurs mesurées par ICP-MS inférieures à la LQ du XRF pour : Cd, Na, S, Sn et Pb.
- Disparité entre les teneurs pour : Ca, Fe, Mg et P.

Tous les métaux ne sont pas bio-accessibles ou transférables de la même manière !



Comparaison inter-techniques pour le Mn¹ et le Cu²

La mesure XRF permet une détection terrain de différents métaux (#25) pour :

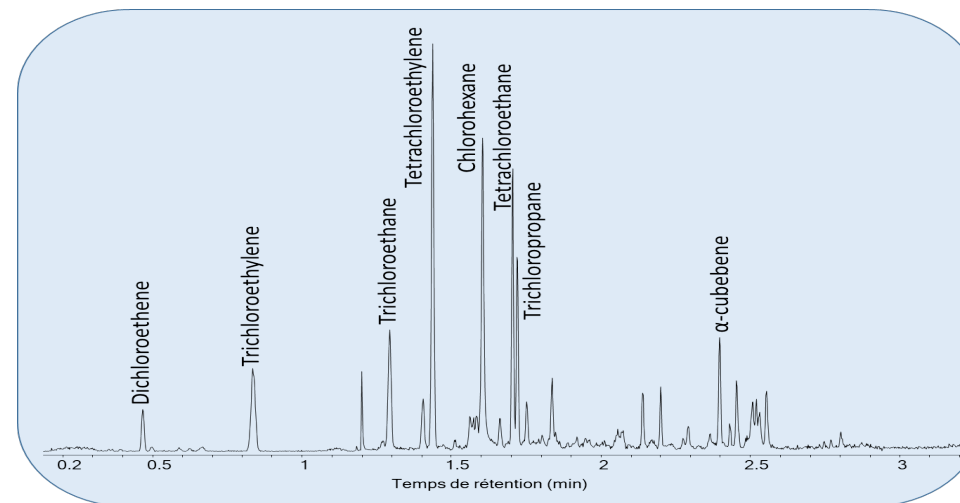
- 1) détecter des éléments non soupçonnés,
- 2) réorienter le programme d'échantillonnage,
- 3) sélectionner les échantillons à soumettre à l'analyse laboratoire.

4. Pertinence des outils de terrain pour les COHV

Résultats :

Torion® vs GC-MS/FID :

- Détection et identification par le GC-MS Torion® de la plupart des molécules quantifiées par GC-MS/FID.
- Cis-1,2-DCE : non spécifiquement détecté par le GC-MS Torion®. Peut-être dû à une **co-élution** avec un autre composé chloré en raison d'un **résolution chromatographique moins performante**.
- **Balayage** par le GC-MS Torion® permet de détecter des molécules non ciblées.
- Pas de **quantification** possible : paramètres difficilement contrôlables pour une bonne calibration.



Chromatogramme GC-MS Torion® : carotte de bois – site contaminé en COHV

Le Torion® permet de détecter des molécules non suspectées initialement et donc non ciblées lors des analyses au laboratoire. Il permet également de réorienter sur site le programme d'échantillonnage. La quantification paraît plus difficile sur site.

5. Détection de BTEXN et HC légers

Constats :

Difficulté de détection des Aromatiques légers et HC 5-10 dans les échantillons d'arbre :

- Tests sur 4 sites différents,
- Polluants variés (BTEX, Triméthyl-benzènes, Naphtalène, HC 5-10) et dans plusieurs matrices (sol, nappe, gaz du sol),
- Méthodes de terrain et de laboratoire
- **Non détection ou détection non significative** (similaire aux blancs, Toluène par ex.)

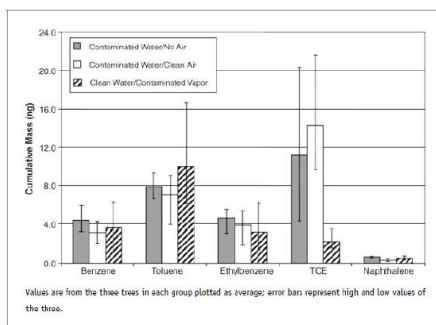


Figure 9. Average cumulative mass of each contaminant collected in the diffusion traps for the three groups: (1) contaminated water without air exchange, (2) contaminated water with air exchange and (3) clean water/contaminated water, from (Burken et al., 2009)

BTEXN analysés dans les arbres exposés en conditions de laboratoire (issu du guide PIT)

Limites / discussion :

Poursuivre les essais pour comprendre :

- Transformation ou perte de ces molécules lors du prélèvement / conditionnement ?

→ **Protocoles in situ à « durcir » ?**

- Transformation ou faible transfert de ces molécules lors de la translocation (sol → plantes)

→ **Réaliser des essais en conditions contrôlées (laboratoire) ?**

Des essais en chambres contrôlées ont été proposés lors du dépôt de projet Gesipol 2019 mais non retenus car jugés trop « amont »

→ **Instrumenter plus lourdement certains arbres in situ ?**

5. Détection des HAP et HC lourds

Constats actuels :

- Prélèvements réalisés sur des arbres de la forêt de Pechelbronn au **pied des mares de pétrole**
- Interprétation croisée des différents protocoles (3 modes d'extraction x 2 méthodes d'analyse) = **toujours en cours !**
- **Meilleure détection dans les extraits au DCM**, notamment la détection de composés polaires
- Résultats GCxGC : **difficulté de détecter les molécules recherchées** (HC pétroliers) au sein du signal naturel

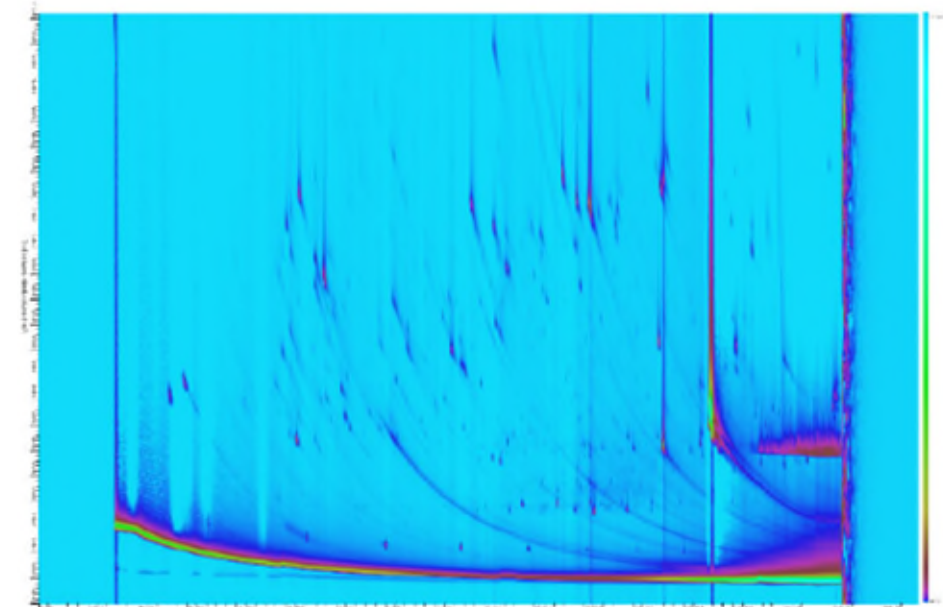
→ **Problème de LQ ? Besoin de fractionnement ?**

- Probable intervention sur un site pollué aux **HAP** pour nouveaux prélèvements.

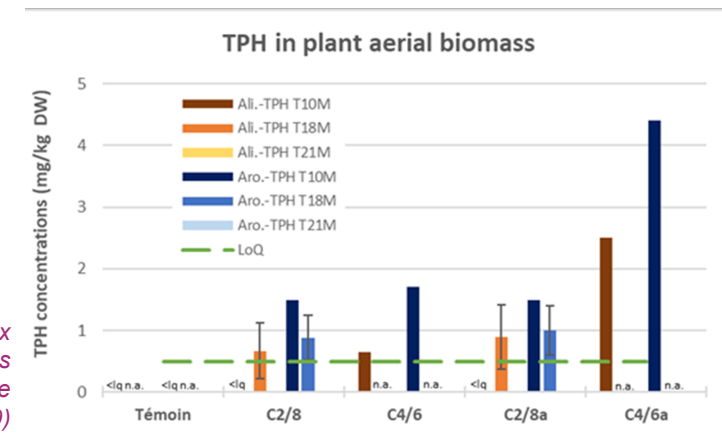
→ **Affaire à suivre !**

Faible transfert sol → arbres ? Certains HC– HAP transfèrent aux végétaux ... les essais en chambres contrôlées n'ont pas été retenus dans l'approche lors de la revue de projet

Hydrocarbures (C16-C28) analysés dans les végétaux (Luzerne) après récolte : comparaison entre les andains de sols pollués en diesel dégradé et végétalisés et le témoin non pollué sur le site (TAUW France, 2019)



Chromatogramme GCxGC de l'extrait au DCM d'un échantillon de bois



6. Suites du projet

COHV et métaux

- **Sélection de sites pollués pour consolider le REX** : 1) déployer les méthodes (terrain / labo), 2) comparer les résultats « arbres » aux analyses des autres matrices du site (sol, eau souterraine, gaz des sols), et 3) proposer une méthodologie pour chaque famille.

HC légers et lourds, BTEXN et HAP

1. **Finaliser les travaux** en cours pour identifier les axes d'amélioration
 - **HC légers et BTEXN** : durcir l'instrumentation in-situ pour définir l'origine des constats faits
 - **HC lourds** : consolider les comparaisons de méthodes pour valider les protocoles analytiques pertinents
 - **HAP** : choisir un site, échantillonner et comparer les mesures sur site et les protocoles analytiques de laboratoire
2. **Définir les étapes suivantes** : sélection de sites pour consolider les REX ou redéfinir des essais (in situ vs. chambres contrôlées) pour comprendre l'origine des constats



Nous sommes toujours à la recherche de sites d'expérimentation



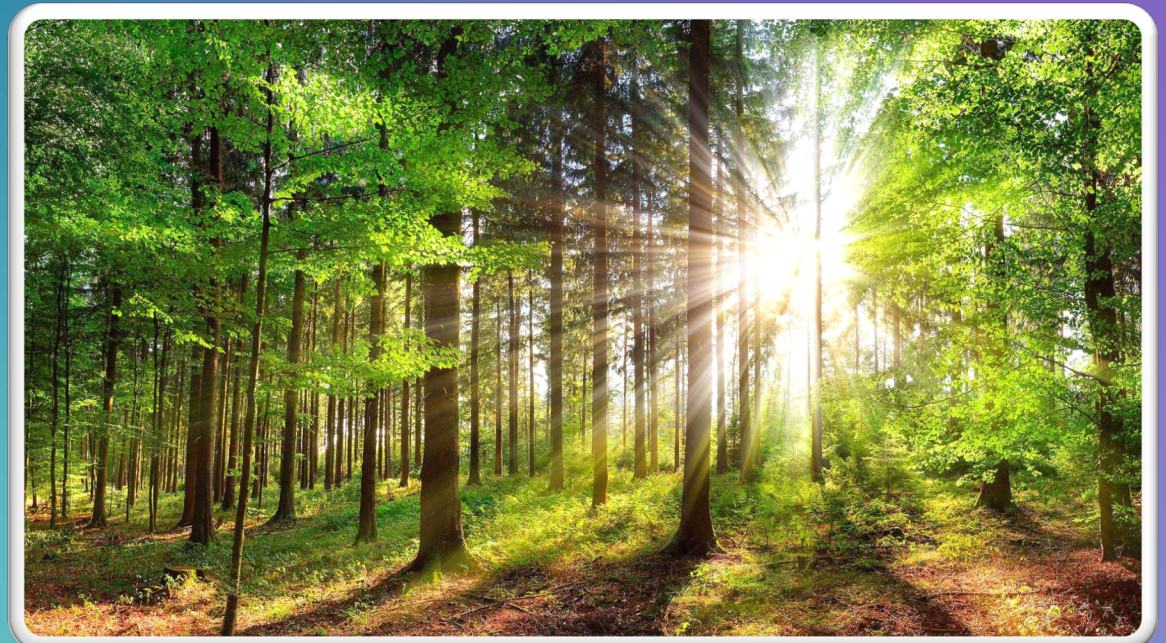
Accessibles en 2023

Boisés

Pollués : COHV, BTEXN, HAP,
HC 5-10, HC 10-40 ...

Diagnostics de pollution connus

Confidentialité assurée



Maitres d'ouvrage : contactez nous !



Projet soutenu
par l'ADEME,
GESIPOL 2019



Projet labellisé
par AXELERA



Contact



Sébastien KASKASSIAN



+33 (0)6 32 15 14 36



s.kaskassian@tauw.com



www.tauw.fr

Sébastien Kaskassian¹, Héloïse Thouement¹, Maria Agudelo¹, Michel Chalot², Chantal Lorentz³, Pierre Faure⁴, Catherine Lorgeoux⁵, Cécile Fabre⁵, Stéphane Fievet⁶

¹ TAUW France,

² Laboratoire Chrono-environnement UMR Université Bourgogne Franche-Comté / CNRS,

³ IRCELYON UMR 5256 CNRS / Université Lyon 1,

⁴ LIEC UMR Université de Lorraine / CNRS,

⁵ GéoRessources UMR Université de Lorraine / CNRS,

⁶ WESSLING France