

TRAVAUX MENÉS AU :
LABORATOIRE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL
ÉCOLE DES MINES D'ALÈS

M. M. ASTRUC	Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. A. AMBLES	Professeur à l'Université de Poitiers (Rapporteur)
M. P. GARRIGUES	Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux I (Rapporteur)
M. A. ROUMAGNAC	Directeur de projet à la société BRL
Mme C. GONZALEZ	Maître assistant à l'École des Mines d'Alès
M. P. LE CLOIREC	Professeur à l'École des Mines de Nantes (Directeur de thèse)
M. O. THOMAS	Professeur à l'École des Mines d'Alès

Soutenue le 25/11/96 devant la commission d'Examen :

CARACTÉRISATION ET ÉVOLUTION DE LA
MATRICE ORGANIQUE DES EAUX DE SURFACE :
APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE ET
ANALYTIQUE

Jean-Marc DEROUX

PAR

MENTION : CHIMIE ET MICROBIOLOGIE DE L'EAU

DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
CENTRE UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

DOCTEUR

PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

THÈSE



INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I- COMPLEXITÉ DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	9
II- FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	12
III- EXTRACTION ET ANALYSE DES COMPOSÉS PRÉSENTS DANS L'EAU ET LES SÉDIMENTS	14
III.1- Les composés extractibles par solvant organique présents dans l'eau	14
III.1.1- Extraction liquide-solide	14
III.1.2- Extraction liquide-liquide	18
III.1.2.1- Choix du solvant d'extraction	18
III.1.2.2- Choix du mode d'extraction	19
- La micro-extraction	20
- L'extraction en réacteur fermé	20
- L'extraction en continu	21
III.2- Les composés organiques présents dans les sédiments	24
III.2.1- Prélèvement, stockage et préparation des sédiments	24
III.2.2- Extraction	25
III.2.2.1- Présentation des méthodes d'extraction	25
Extraction par Soxhlet	26
- Extraction par reflux direct	27
- Extraction par ultrasons	27
- Extraction par fluide supercritique (EFS)	28
- Autres méthodes d'extraction	29
III.2.2.2- Comparaison des méthodes d'extraction	30
III.2.3- Concentration, purification	31
III.2.4- Analyse	32
IV- CONCLUSION	33
CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE D'ANALYSE DE L'EAU ET DE SÉDIMENTS NATURELS	35
I- SITE D'ÉTUDE	37
II- MATÉRIEL ET MÉTHODE	39
II.1- Matériel	39

II.1.1- Réactifs	39
II.1.2- Système de prélèvement	39
II.1.2.1- Prélèvement de l'eau.....	39
II.1.2.1- Prélèvement et stockage des sédiments.....	40
II.1.3- Caractérisation physico-chimique.....	40
II.1.3.1- Caractérisation de l'eau.....	40
II.1.3.2- Caractérisation des sédiments.....	41
II.1.4- Matériel d'extraction - concentration	41
II.1.4.1- Préparation de la verrerie.....	41
II.1.4.2- Extraction de l'eau par colonne pulsée.....	41
II.1.4.3- Extraction des sédiments	42
II.1.4.4- Concentration.....	43
II.1.5- Systèmes d'analyse.....	43
II.2- Méthode	43
II.2.1- Prélèvements d'eau.....	43
II.2.2- Caractérisation physico-chimique.....	44
II.2.2.1- Caractérisation de l'eau.....	44
II.2.2.2- Caractérisation des sédiments.....	44
II.2.3- Extraction - concentration.....	45
II.2.3.1- Extraction de l'eau par colonne pulsée.....	45
- Principe de la colonne pulsée	45
- Protocole d'extraction par colonne pulsée.....	47
II.2.3.2- Extraction et purification des sédiments	49
- Extraction par soxhlet.....	49
- Extraction par reflux direct	49
- Extraction par ultrasons.....	49
- Protocole d'analyse des sédiments	49
II.2.4- Analyse par chromatographie en phase gazeuse	50
II.2.4.1- Principe de la spectrométrie de masse.....	50
II.2.4.2- Conditions d'analyse	52
II.2.4.3- Autres détecteurs	53
III- RÉSULTATS	54
III.1- Analyse de l'eau.....	54
III.1.1- Caractéristiques physico-chimiques	54
III.1.2- Extraction de l'eau par colonne pulsée	55
III.1.2.2- Recherche des conditions optimales	55

III.1.2.3- Rendement - répétabilité.....	58
III.1.2.4- Test d'extraction sur une eau saline.....	60
III.1.2.5- Comparaison des modes de prélèvement et effet de la filtration.....	61
- Comparaison des modes de prélèvement.....	61
- Mesure de l'effet de la filtration.....	62
- Comparaison avec l'échantillonneur Infiltrex.....	64
III.1.3- Analyse chromatographique.....	66
III.1.3.1- Identification par impact électronique.....	66
III.1.3.2- Confirmation par ionisation chimique.....	71
III.1.3.3- Quantification.....	72
III.1.3.4- Comparaison avec deux autres détecteurs.....	74
- Détecteur à capture d'électrons (DCE).....	74
- Détecteur thermo-ionique (DNP).....	74
III.1.3.5- Essai de purification et de dérivation des extraits.....	75
- Purification sur Florisil.....	75
- Dérivation de l'extrait acide.....	76
III.2- Analyse des sédiments.....	77
III.2.1- Caractéristique physico-chimique des sédiments.....	78
III.2.1.1- Perte au feu.....	78
III.2.1.2- Carbone organique.....	79
III.2.1.3- Granulométrie, surface spécifique et porosité.....	79
III.2.2- Etude de l'extraction des sédiments.....	81
III.2.2.1- Comparaison des techniques d'extraction.....	81
III.2.2.2- Composés détectés après extraction.....	81
III.2.2.3- Comparaison des méthodes et des solvants.....	82
III.2.2.4- Résultats de l'extraction.....	83
- Quantification, limite de détection.....	84
- Rendements d'extraction, répétabilité.....	84
- Résultats récapitulatifs sur les trois profondeurs.....	86
IV- CONCLUSION.....	87
CHAPITRE 3: EVOLUTION DE LA MATRIÈRE ORGANIQUE:	89
APPLICATION À UN SYSTÈME NATUREL.....	89
I- ECHANGES EAU-SEDIMENT.....	91
I.1- Rappels sur les interactions soluté-solide.....	92
I.1.1- Présentation du phénomène d'échange.....	92

I.1.2- Application au système eau-sédiment	93
I.2- Etude de l'adsorption de quelques composés sur sédiment	95
I.2.1- Mode opératoire.....	95
I.2.2- Détermination du coefficient de partage sédiment - eau	96
I.2.2.1- Adsorption simple.....	96
- Détermination d'une corrélation entre K_p et K_{ow}	96
- Limite d'utilisation de la relation.....	99
I.2.2.2- Adsorption d'un mélange de composés	100
I.2.3- Conclusion de l'étude d'adsorption	101
I.3- Etude de désorption des composés présents dans les sédiments	101
II- EVOLUTION DE LA COMPOSITION ORGANIQUE DANS LES CANAUX	103
II.1- Evolution spatio-temporelle	104
II.1.1- Empreinte organique	104
II.1.1.1- Formation d'une banque de données	104
II.1.1.2- Obtention de chromatogrammes reconstitués	107
II.1.2- Evolution temporelle	108
II.1.2.1- Etude globale	108
II.1.2.2- Étude de la présence des composés	110
- Composés chroniques	110
- Présence accidentelle.....	114
II.1.2.3- Conclusion de l'étude temporelle.....	115
II.1.3- Application à une étude spatiale.....	115
II.2- Méthodologie d'évaluation de la qualité de l'eau naturelle	119
II.2.1- Élaboration d'une méthode	120
II.2.1.1- Définition de classes de composés	120
II.2.1.2- Étude de la répartition des composés dans les classes	122
II.2.1.3- Étude de cette répartition en fonction des familles chimiques.....	124
- Prise au Rhône.....	124
- Pichegu	125
- Mas Soulet	126
- Méjanelle	127
- Résultats globaux.....	128
II.2.2- Utilisation d'indices de pollution	133
II.2.2.1- Définition d'un indice de présence	133

134	II.2.2- Définition d'un indice d'activité anthropique
136	II.2.2.3- Définition d'un indice polluants prioritaires.....
138	II.3- Conclusion de l'évolution de la composition organique dans le canal
139	III- APPLICATION À UN AUTRE SYSTÈME NATUREL.....
140	III.1- Présentation de ce système.....
140	III.2- Résultats obtenus.....
140	III.2.1- Identification des substances présentes
140	III.2.2- Comparaison des campagnes de prélèvement
140	III.2.2.1- Campagne d'avril
141	III.2.2.2- Campagne de juin et comparaison.....
141	III.2.2.3- Campagne de juillet et comparaison.....
142	III.3- Mesure de la qualité de l'eau.....
142	III.3.1- Indice de présence
142	III.3.2- Indice d'activité anthropique
143	III.3.3- Indice polluants prioritaires.....
144	III.4- Conclusion.....
144	IV - CONCLUSION.....
147	CONCLUSION GÉNÉRALE.....
153	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES
171	ANNEXES