

Etude des sous-produits de chloration dans les eaux du Grand Canal d'Alsace

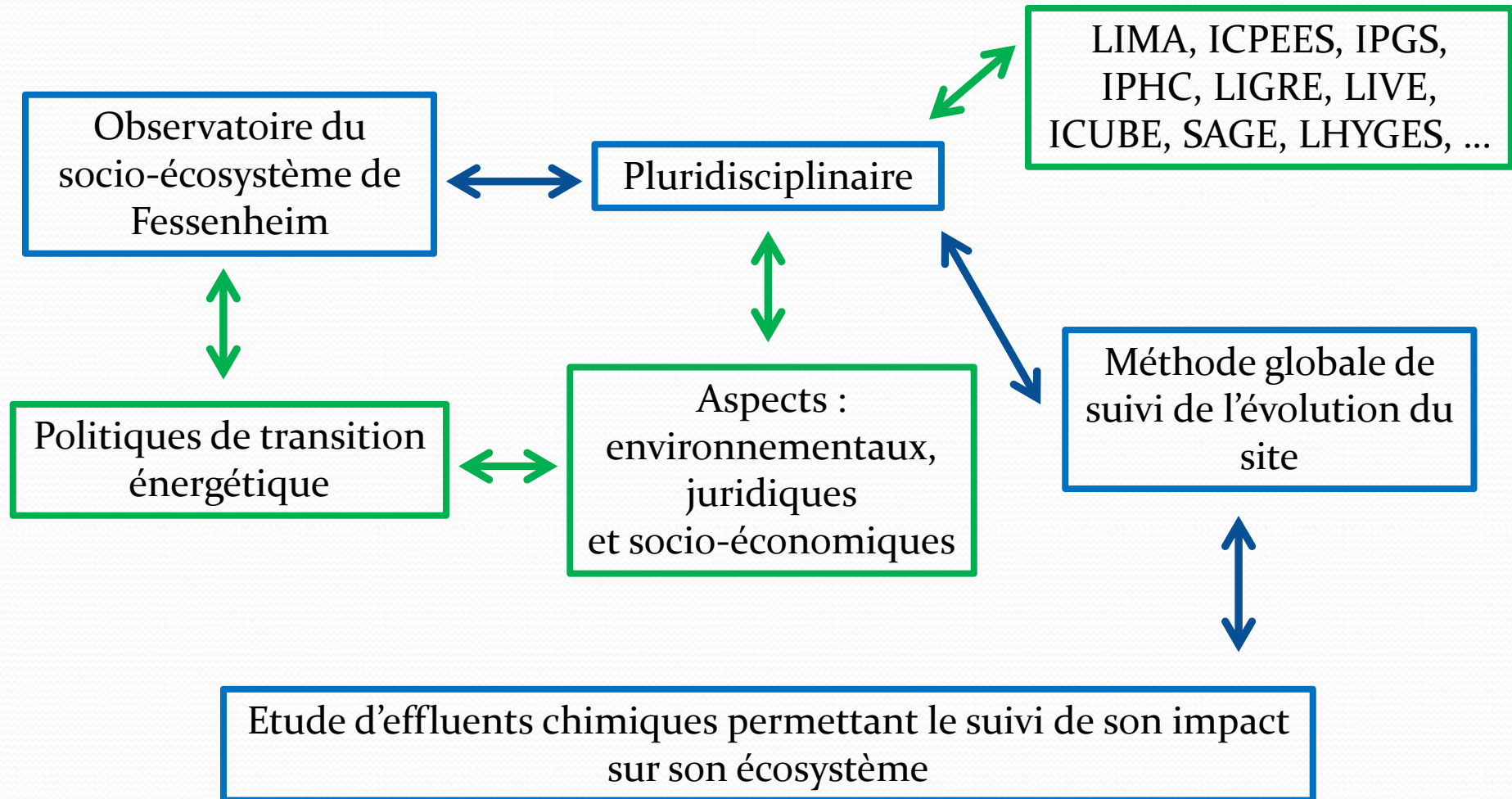
Antoine Godfrey

Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications – UMR 7042

Sous la direction de : Mourad Elhabiri (DR CNRS)

Travail supervisé par : Matthieu Chessé (IE CNRS)

Juxta Rhenum



Le Grand Canal d'Alsace



Aménagements hydroélectriques sur le Rhin [1]

- Le Grand Canal d'Alsace
- 4 aménagements hydroélectriques (640 MW)
- 12 au total sur le Rhin (2/3 de la consommation alsacienne)
- Construit et aménagé entre 1925 et 1977



CNPE de Fessenheim [2]

- CNPE de Fessenheim (1800 MW)
- Premier CNPE français
- Mise en service en 1977
- En bordure du canal

CNPE de Fessenheim

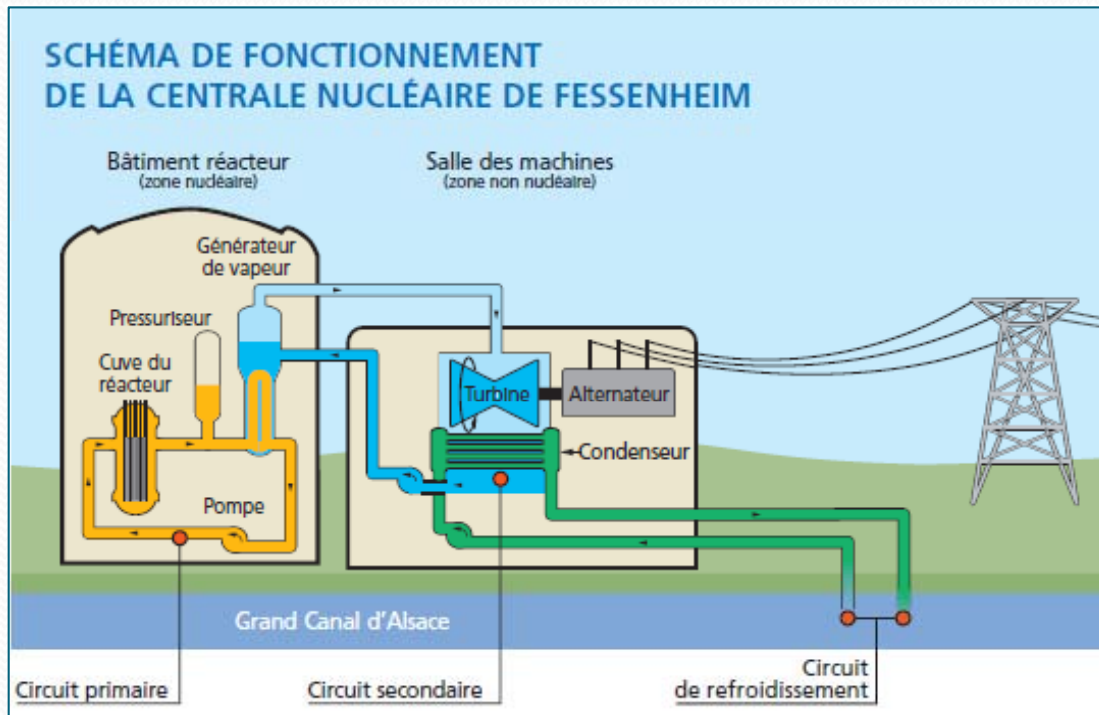


Schéma de fonctionnement de la centrale nucléaire de Fessenheim [3]

- Evacuation de l'excès de chaleur vers le GCA
- Circuit ouvert
- Prélèvement et rejet important d'eau ($\pm 2,5$ Mds m^3/an)
- Remplacement des tubes en laiton
 - Anciens rejets de cuivre

Contaminations
biologiques



Chloration massive
($NaClO$)



Formation de sous-
produits de chloration :
trihalométhane



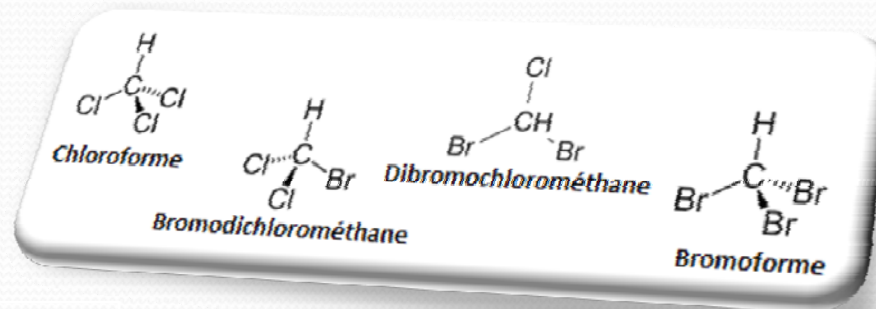
Les trihalométhanes

Réaction entre matière organique
et chlore

CHCl_3 / CHBr_3 toxiques 

Chloroforme
dominant en eau
douce (jusqu'à 90%)

Formation dépend de :
matière organique, pH,
effets de saisons, **cuivre**



CHCl_3 / CHCl_2Br
potentiellement
cancérigènes (IARC) 

NQE = 2,5 µg/L pour
 CHCl_3 dans eaux de
surfaces

CNPE de Dampierre : 2 µg/L

THM	Formule	Point d'ébullition (°C)	M. molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg/L)
Chloroforme	CHCl_3	61,2	119,4	$8 \cdot 10^3$
Bromodichlorométhane	CHBrCl_2	90,0	163,8	$4,5 \cdot 10^3$
Dibromochlorométhane	CHBr_2Cl	120,0	208,3	$2,7 \cdot 10^3$
Bromoforme	CHBr_3	149,1	252,7	$3,1 \cdot 10^3$

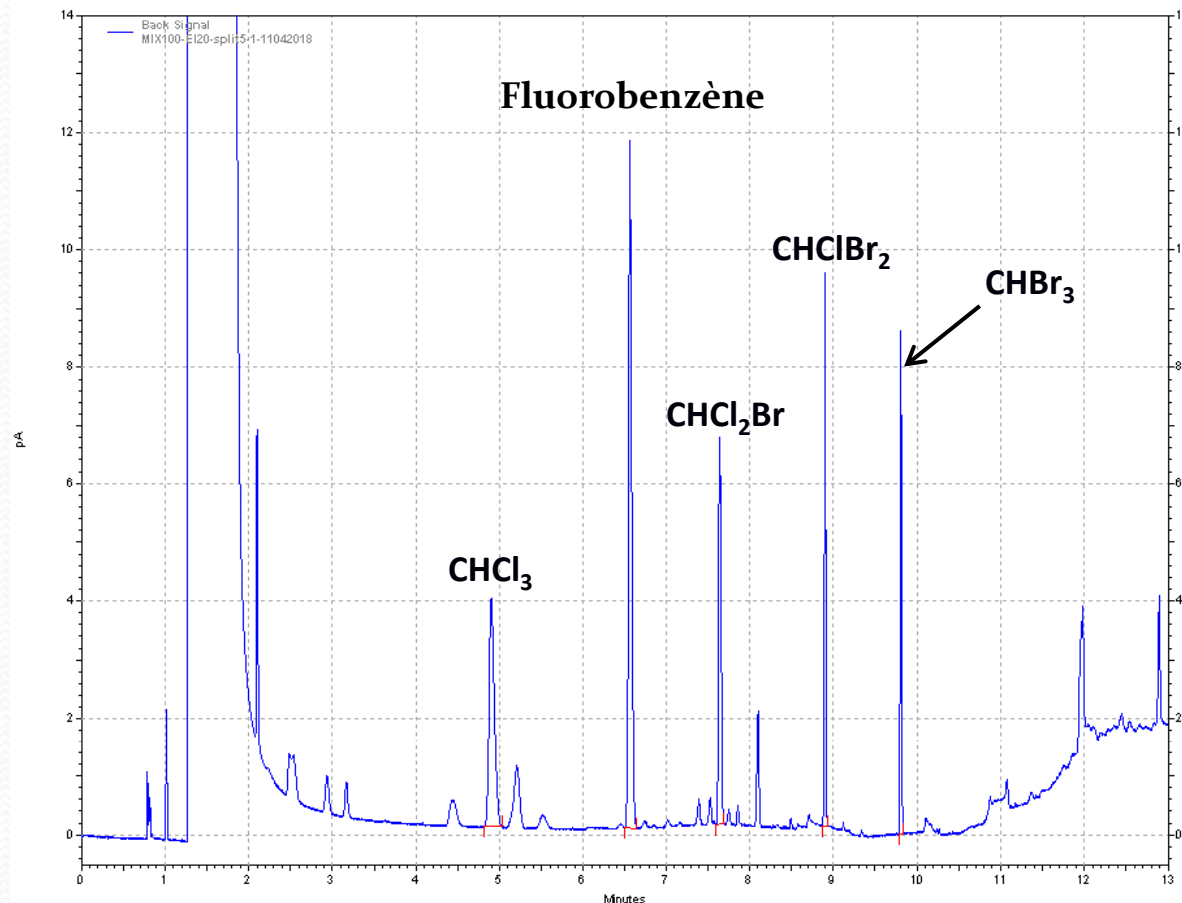
Approche analytique

- ❑ Objectif : mise en place d'une méthode semi-quantitative



- Contrainte : détecteur FID
 - Moins sensible et non spécifique
 - Pas d'étude avec une GC-FID

Optimisation

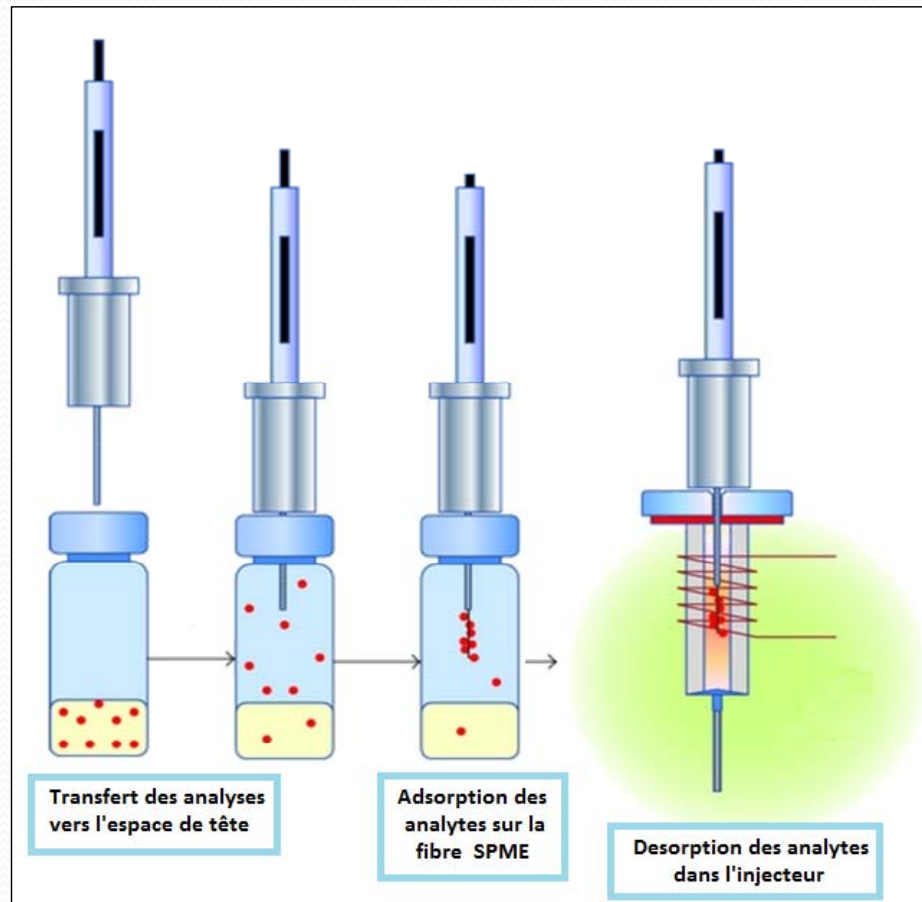


DB-624 : Mix des THMs (100 µg/mL) – Fluorobenzène (20 µg/mL)

- Ancienne colonne :
HP-5MS (30 m ; 0,320 mm ; 0,25 µm)
- Mauvaise séparation :
 - Méthanol (t éb. = 64,7° C)
 - Chloroforme (t éb. = 61,2° C)
- Nouvelle colonne :
DB-624 (30 m ; 0,250 mm ; 1,40 µm)
- Bonne séparation
- Gain en sensibilité (x2)
- LQ : 4000 µg/L

□ Paramètres fixés pour la SPME

SPME : Micro extraction en phase solide

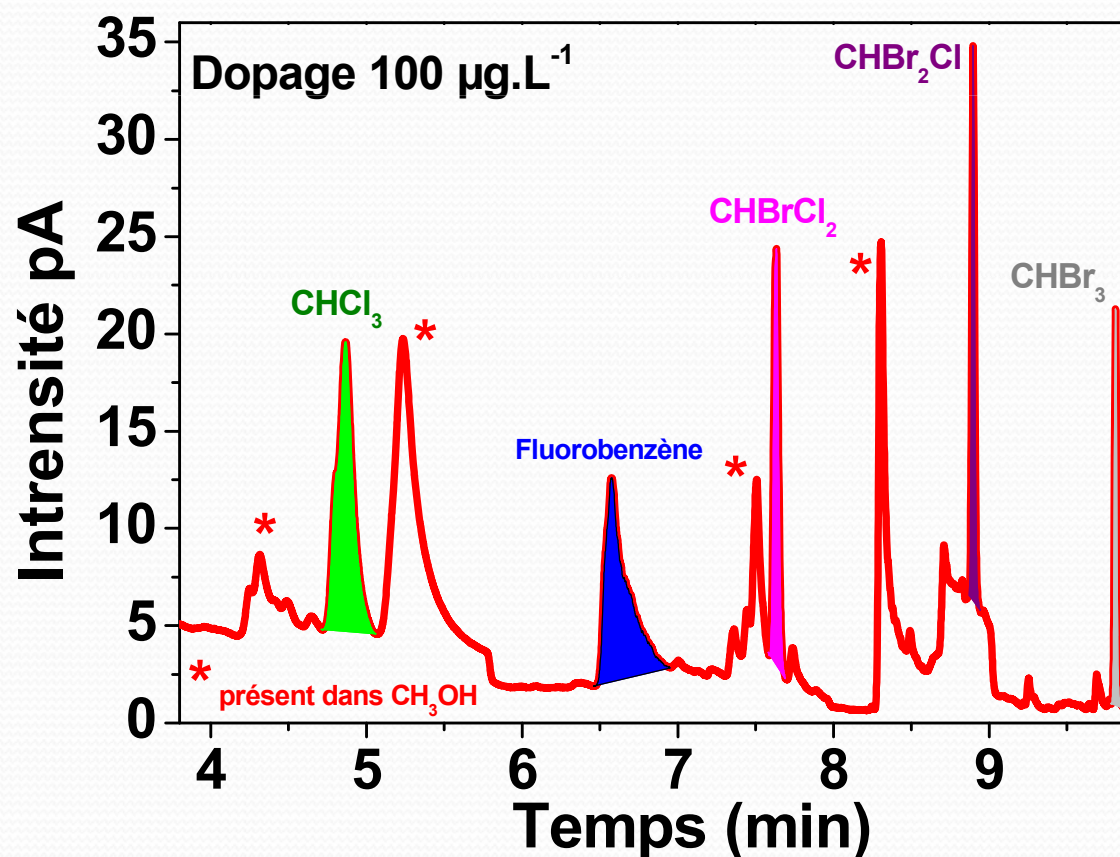


Procédure d'utilisation de la SPME en espace de tête. [4]

- ❑ Technique d'extraction et de concentration
- Sélectivité
- ❑ Protocole :
 - Conditionnement pendant 1h à 300°C
 - Transfert vers l'espace de tête :
 - Ajout d'environ 2,1 g de NaCl
 - Agitation magnétique (1250 rpm)
 - Adsorption sur la fibre:
 - 40 minutes d'exposition (cinétique)
 - Désorption : 5 min à 300°C

Résultats en SPME

➤ Résultat après optimisations



➤ Présence de pics parasites et co-élution :

- Origine : méthanol
- Dilutions limitées

➤ Ligne de base instable

➤ Tailing de l'étalon interne

➤ Problèmes de reproductibilité des aires : traces

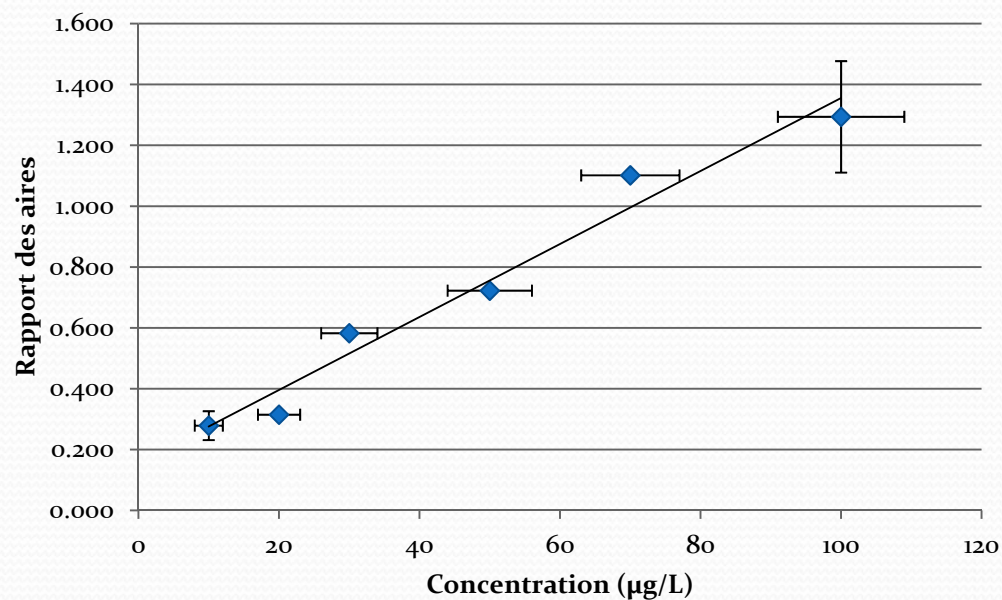
dopage dans eau (HiperSolv) dégazée – THM (100 ± 9 µg/L) – Ei (4 ± 0,6 µg/L)

Résultats - Méthode



$$y = 0.012x + 0.1555$$

$$R^2 = 0.9681$$



➤ Linéaire

■ $R^2 \geq 0,94$ (Pour les 4THM)

■ Malgré usure de la fibre

➤ Mesures de reproductibilités sur 3 jours :

■ Concentration de 100 $\mu\text{g/L}$ (n=9) : CV < 15%

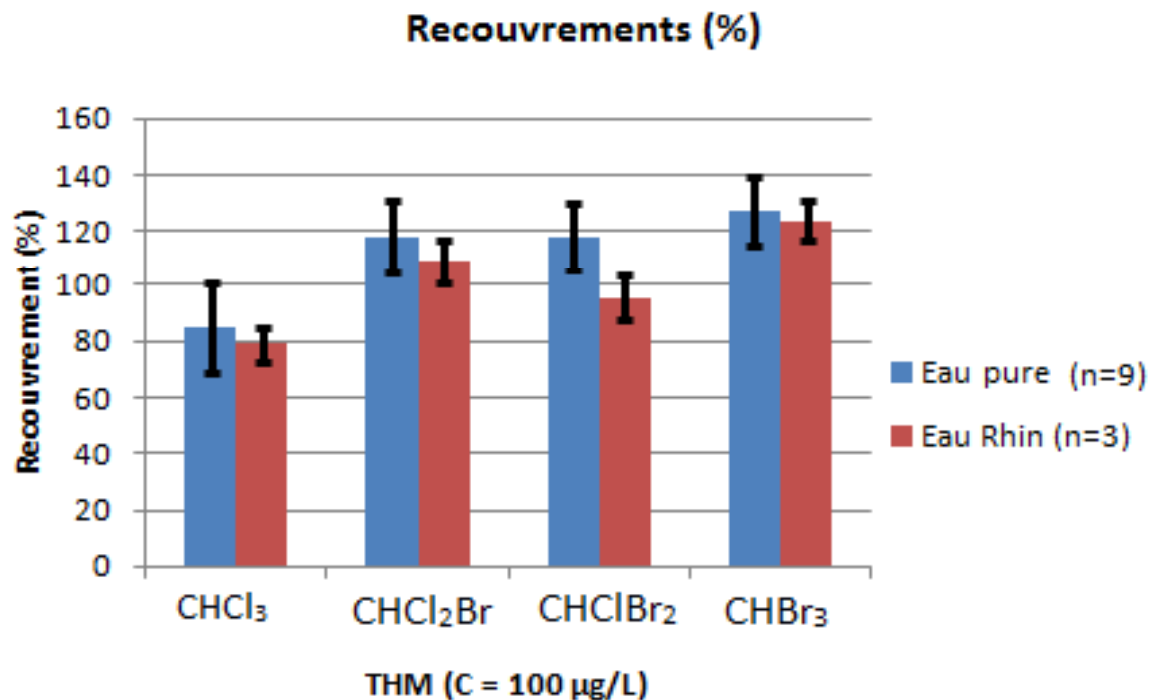
■ Concentration de 10 $\mu\text{g/L}$ (n=9) : CV < 20%

Résultats - Méthode

THM	Concentration (µg/L)			
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃
LD (3 x S/B)	0,9	2,0	1,6	5,7
LQ (10 x S/B)	2,9	6,5	5,4	18,8

Estimation des LD/LQ d'après signal/bruit

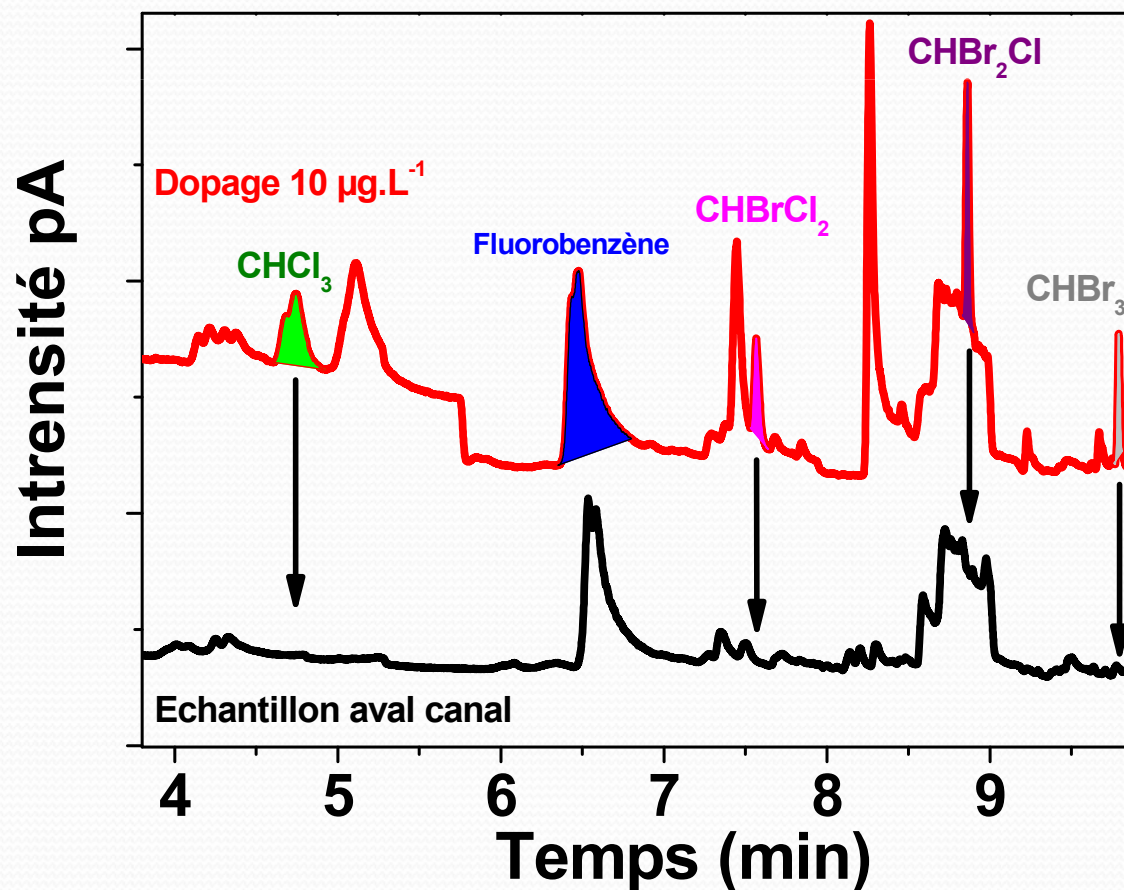
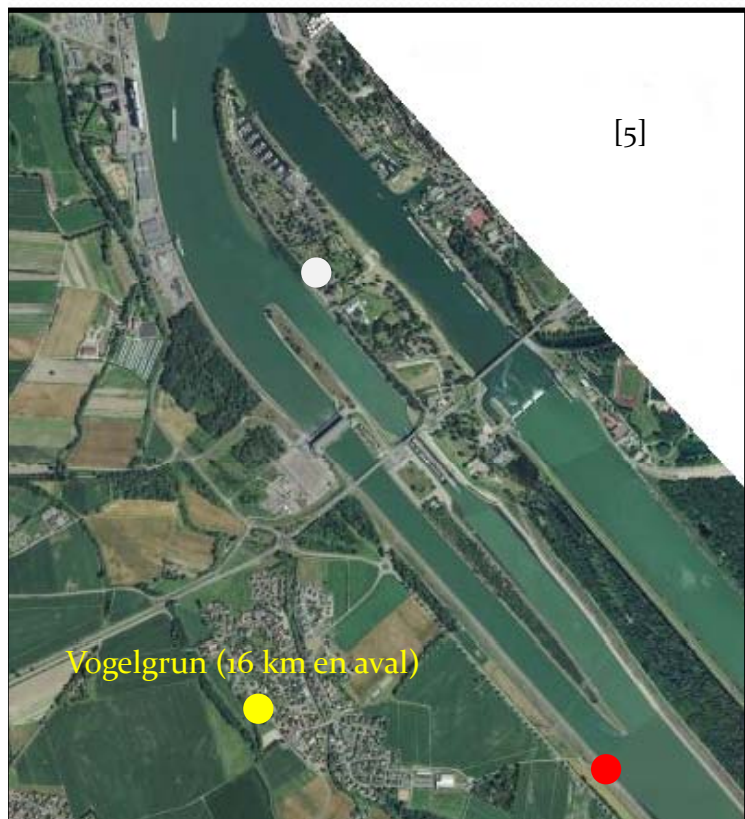
→ En dessous de la NQE (2,5 µg/L) sauf pour le CHBr₃



Recouvrements (%) entre la matrice Rhin et la matrice eau pur

Echantillons de terrain

- 8 sites de prélèvements sur le canal ou le Rhin naturel
- Discriminer le CNPE
- Aucun THM détecté



Echantillon 16 km en aval du CNPE de Fessenheim

Conclusion et perspectives

- Méthode semi-quantitative :
 - Permet la mise en évidence d'une forte pollution
 - Permet de mesurer une concentration $\geq 10 \mu\text{g/L}$ avec une incertitude de 20 %
- Pistes d'amélioration :
 - En matrice liquide :
 - Finir la validation de méthode
- Aucun THM détecté sur les sites de prélèvements
- Etude des sédiments :
 - Accumulation de THM dans les boues ?
 - Modélisation : effets catalytiques du cuivre



Merci de votre attention



Références des illustrations

[1] Aménagements hydroélectriques sur le Rhin – EDF- PDF page 12 –

https://www.edf.fr/sites/default/files/Hydraulique/Alsace-Vosges/documents/les_amenagements_hydroelectriques_du_rhin_franco-allemand.pdf

[2] Résumé non technique de l'étude d'impact – EDF – PDF page 6 –

http://www.haut-rhin.gouv.fr/content/download/9858/60314/file/R%C3%A9sum%C3%A9%20non%20technique%20-%20rapport_FR.pdf

[3] Résumé non technique de l'étude d'impact – EDF – PDF page 7 –

http://www.haut-rhin.gouv.fr/content/download/9858/60314/file/R%C3%A9sum%C3%A9%20non%20technique%20-%20rapport_FR.pdf

[4] SPME sampling procedure scheme – Researchgate –

https://www.researchgate.net/figure/SPME-sampling-procedure-scheme_fig2_261521743

[5] Réalisée sur GeoPortail –

<https://www.geoportail.gouv.fr/>