

IDENTIFICATION ET IMPACT ÉCOTOXICOLOGIQUE DES COMPOSÉS CHIMIQUES EXTRAITS DE GÉOMEMBRANES SITUÉES DANS LES ZONES AGRICOLES.

IDENTIFICATION AND POTENTIAL ECOTOXICOLOGICAL IMPACT EVALUATION OF CHEMICAL ADDITIVES EXTRACTED FROM GMB IN AGRICULTURAL AREA

Fabienne FARCAS¹, Nathalie TOUZE-FOLTZ³, Angéline GUENNE³, Claude DURRIEU², Marielle GUEGUEN¹, Dinarzed DIAFI¹, Laurent MAZÉAS³

¹ IFSTTAR, Marne La Vallée, France

² ENTPE, Lyon, France

³ Irstea, Antony, France

RÉSUMÉ – L'étanchéité des ouvrages hydrauliques est assurée par des géomembranes dont la durée de vie et la maniabilité sont améliorées par l'ajout d'additifs. Cependant, au cours du temps ces additifs sont extraits vers le milieu environnant. En fonction de leur structure, les molécules extraites sont des sources potentielles de contamination des nappes phréatiques et des sols. Les analyses par spectrométries UV et infrarouge et chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse de GMB en polyéthylène haute densité (PEHD) et polypropylène (PP) ont mis en évidence la présence d'antioxydants phénoliques et phosphites. Après 11 jours d'immersion dans des milieux aqueux à pH 6,8 et à pH 4,1 (pH moyens des sols français) à 80°C, une extraction des anti-oxydants est mise en évidence. De plus, des tests d'écotoxicité sur les solutions d'immersion après 96 jours à pH 6,8 montrent une inhibition de l'activité biologique plus importante pour la GMB en PP que pour celle en PEHD.

Mots-clés : Polyéthylène Haute Densité, polypropylène, spectrométrie, GC/SM, écotoxicologie

ABSTRACT – Lining of hydraulic applications is performed thanks to geomembranes the durability and ease of installation of which are improved thanks to additives. However, along times those additives are leached into the surrounding medium. Depending on their structure, the extracted molecules represent potential sources of contamination of the surrounding soils and aquifers. Analysis performed thanks to UV and infrared spectrometry and gas chromatography coupled with mass spectrometry of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) evidenced the presence of phenolic antioxidants and phosphites. After 11 days of immersion in aqueous media at pH values equal to 6.8 and 4.1 (average pH values of French soils) at 80°C, an extraction of anti-oxidants was evidenced. In parallel, ecotoxicity tests performed on immersion solutions after 96 days at pH equal to 6.8 show an inhibition of the biological activity more important for the PP geomembrane than for the HDPE geomembrane.

Keywords: High density Polyethylene, Polypropylene, Spectrometry, GC/MS, ecotoxicology

1. Introduction

C'est dans les ouvrages hydrauliques comme les bassins, les canaux et les barrages, dont les retenues d'altitude, que l'on retrouve l'usage le plus large des géosynthétiques. Au sein de la famille des géosynthétiques, on trouve les géomembranes (GMB), matériaux constitués de polymères, dont la fonction est d'assurer l'étanchéité de l'ouvrage.

Les polymères utilisés dans la fabrication des GMB des ouvrages hydrauliques sont multiples : polyéthylène haute densité (PEHD), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC), éthylène propylène terpolymère (EPDM) et bitume (Touze-Foltz 2010). Un certain nombre d'additifs sont ajoutés pour assurer la durabilité des matériaux polymériques. Bien qu'ils soient peu solubles dans l'eau, des études mettent en évidence une extraction au cours du temps des additifs et de leurs produits d'oxydation et d'hydrolyse formés au contact du milieu (Blanco et al., 2012 ; Farcas et al., 2012 ; Pons et al., 2012 ; Sangam et al., 2002 ; Lindström, 2007).

De nombreuses études traitent de l'impact sur la santé de la migration des additifs des emballages plastiques dans la nourriture et des différents plastiques utilisés en médecine (Lau et Wong, 2000). Dans le domaine du génie civil, les préoccupations portent essentiellement sur l'évaluation du vieillissement des GMB. Or le danger croissant de pénurie d'eau indispensable aux besoins des populations (irrigation des cultures, eau potable, ...) nous contraint à construire de plus en plus de bassins de stockage d'eau qui doivent être exempts de contaminants. De plus lorsque les ouvrages hydrauliques sont situés dans

des sites sensibles comme en montagne, dans des zonages écologiques, près de captages d'eau potable, l'impact écotoxicologique des additifs extraits des différents types de géomembranes devient une vraie question environnementale. Il paraissait donc important d'entreprendre des recherches sur la détermination du potentiel écotoxique des produits chimiques (antioxydants, plastifiants, produits de dégradation des GMB) extraits lors de l'utilisation de GMB utilisées dans des zones écologiquement sensibles. Pour cela, nous cherchons à :

1- identifier les additifs présents dans les GMB étudiées ; ce point est essentiel car les producteurs ne révèlent pas la composition de leurs matériaux ;

2- identifier des produits susceptibles d'être extraits en fonction des conditions d'exposition. Pour cela, des extractions par immersion des géomembranes dans l'eau à différents pH et températures pour accélérer les phénomènes sont réalisées ;

3- évaluer le caractère toxique des solutions d'extraction.

Dans cet article, nous présentons les premiers résultats que nous avons obtenus sur l'évaluation de l'écotoxicité des AO (antioxydants) contenus dans des GMB en PEHD et en PP utilisées dans les ouvrages hydrauliques.

Le travail présenté ici fait partie du projet de recherche « Impact des additifs et des composés chimiques extraits de GMB sur le fonctionnement des ÉcoSystèmes » (IMAGES) financé sur deux ans (2012-2014) par le programme national interdisciplinaire du CNRS Écosphère Continentale et Côtière (EC2CO)¹ coordonné et géré par l'INSU. Le projet IMAGES implique 3 partenaires : Ifsttar, Irstea et ENTPE.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

L'épaisseur des GMB en PEHD et PP étudiées sont respectivement de 2 mm et 1,5 mm. À 190°C, le temps d'induction à l'oxydation, qui traduit la quantité d'antioxydants, est de 320 minutes pour la GMB en PEHD et de 140 minutes pour la GMB en PP.

Les antioxydants utilisés comme référence sont l'Irganox 1010 (CAS 6683-19-19, sigma Aldrich) l'Irganox 1076 (CAS 2082-79-3 sigma Aldrich) et l'Irgafos 168 (CAS 31570-04, sigma Aldrich).

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) des solutions étalons d'Irganox 1010, d'Irganox 1076 et d'Irgafos 168 (figures 1, 2 et 3), permettent d'identifier :

- l'Irganox 1010 par un pic d'élution à 18,05 minutes dont le spectre correspond à celui de l'acide 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)méthylpropanoate $C_{18}H_{28}O_3$ de masse molaire 292 g/mol cohérente avec le pic moléculaire observé à 292,38 g/mol. Ce pic correspondrait à un produit de dégradation de l'Irganox 1010 (Brocca et al., 2002 ; Cherif Lahimer et al., 2013 ; Kim et al., 2013) ;

- l'Irganox 1076 par un premier pic à 18,05 min qui est identique à celui observé pour l'Irganox 1010. Ce pic résulte de la coupure de la chaîne linéaire $C_{18}H_{37}$ de l'Irganox 1076 et un deuxième pic à 31,61 min dont le spectre de masse est équivalent à celui de l'Irganox 1076 répertorié dans la bibliothèque de spectre de masse NIST ;

- l'Irgafos 168 par un premier composé à 29,58 min dont la masse moléculaire de 646,7 g/mol est cohérente avec celle de l'AO (646,5 g/mol) et un deuxième composé à 31,31 minutes qui peut être attribué à sa forme oxydée (Simoneit et al., 2005).

¹ Le Programme EC2CO associe les contributeurs suivants : CNRS, INSU, INC et la Mission pour l'Interdisciplinarité, l'ANDRA, le BRGM, le CNES, l'IFREMER, l'IFSTTAR, l'IDR, l'IRSTEA et Météo France.

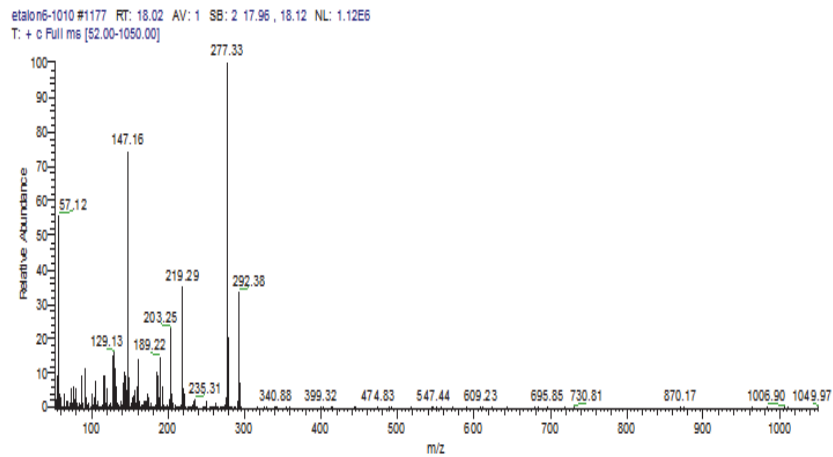
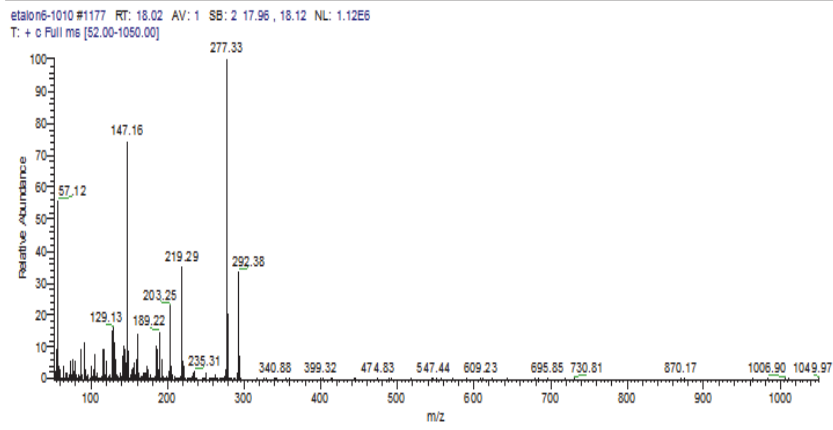


Figure 1. Spectre de masse de l'Irganox 1010 à 18,05 minutes

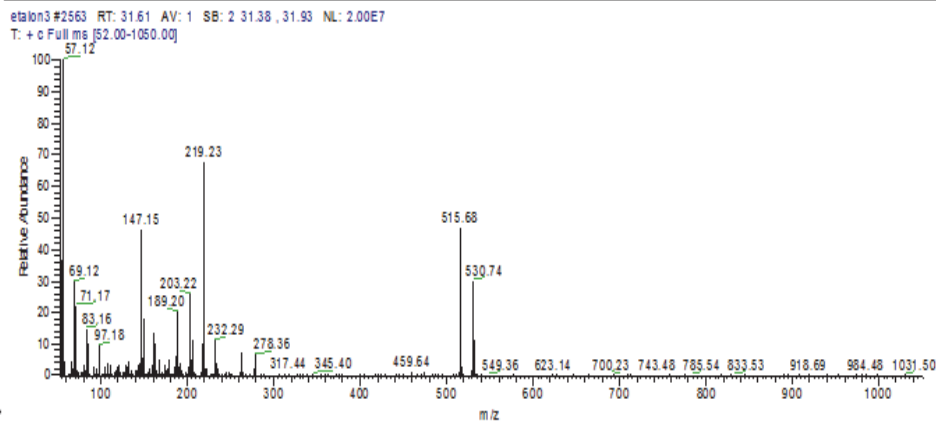
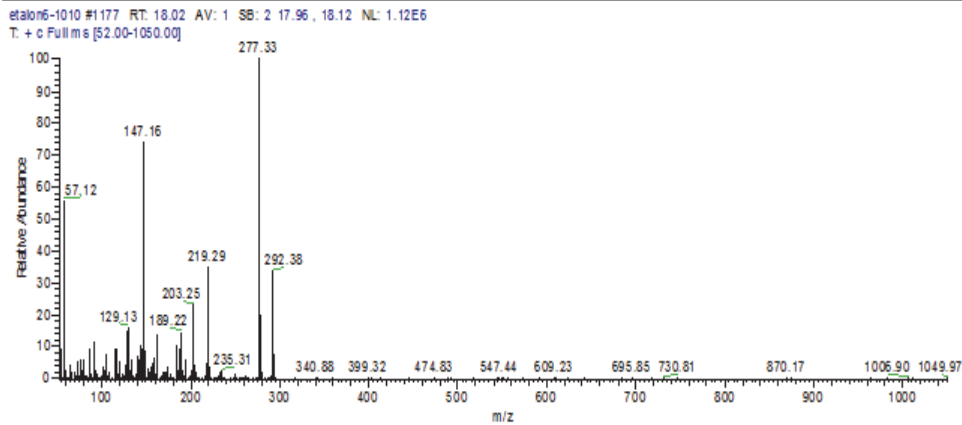


Figure 2. Spectres de masse des pics identifiés à 18,05 min et 31,61 min de l'Irganox 1076

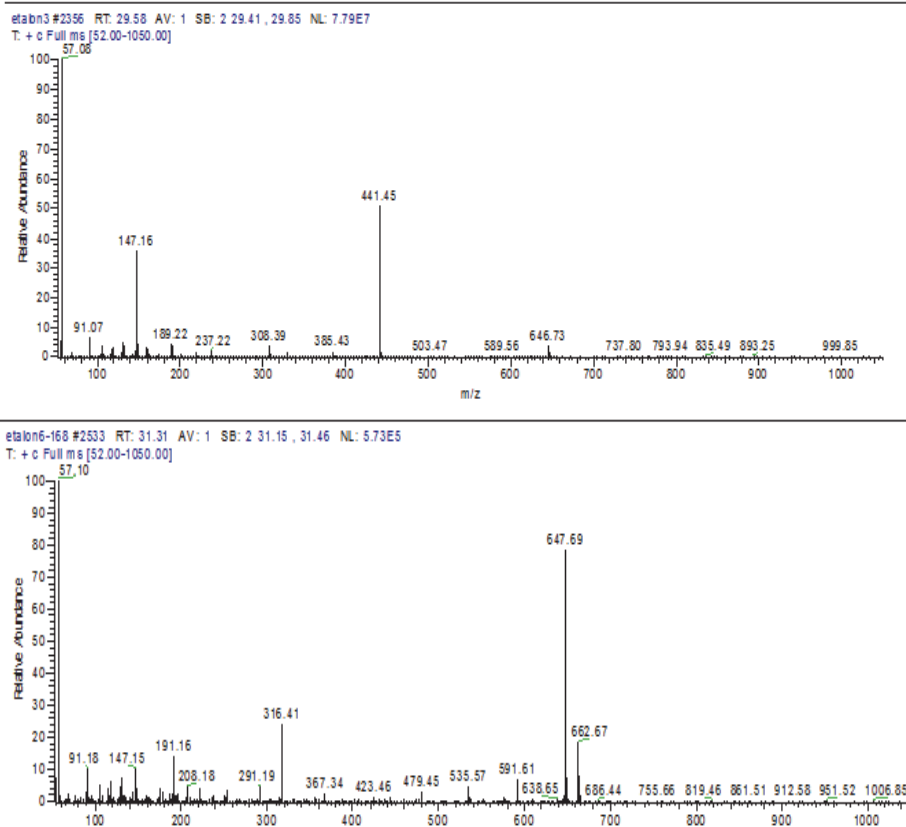


Figure 3. Spectres de masse des pics identifiés à 29,58 min. et 31,31 min de l'Irgafos 168

2.2 Extractions des AO contenus dans les GMB

Les techniques directes d'identification des additifs ne permettent pas de détecter certains composés ajoutés en très faibles quantités dans les GMB (environ 0,5 à 1 % en masse). C'est pourquoi la plupart du temps une extraction préalable à l'aide de solvants est nécessaire (Crompton, 2007a ; Norme ISO 6427).

Les produits extraits dépendent du couple solvant/polymère (Bart, 2005). Nous avons choisi d'extraire les AO de type phénols et phosphites, très utilisés dans les GMB en PEHD et en PP, en immergeant 5 g de GMB coupées en fragments d'environ 0,5 x 0,5 cm² pendant 44 heures dans du dichlorométhane (CH₂Cl₂) à reflux (39,8°C). Nous avons contrôlé les extractions par mesure des temps d'induction à l'oxydation (TIO) à 190°C par analyse enthalpique différentielle (AED) (77 minutes pour le PEHD et 7 minutes pour le PP).

2.3 Conditions d'immersion

2.3.1 Milieux d'immersion

L'extraction des additifs dépend fortement de la nature de l'environnement avec lequel la GMB est en contact (pH, molécules chimiques présentes, température,...), donc de sa localisation. La répartition géographique des pH du sol en France (<http://www.mtaterre.fr/dossier-mois/chap/869/La-surveillance-des-sols-et-la-lutte-con>, Janvier 2014) montre que le pH des sols français est essentiellement faiblement acide (5,5 < pH < 6,5) et basique (7,5 < pH < 8,5). Afin d'accélérer les phénomènes, nous avons choisi de faire notre étude à un pH acide proche de 4, que l'on trouve dans le sud-ouest et le nord-est de la France, et afin de faciliter la réalisation des essais d'écotoxicologie à un pH peu acide voisin de 6, majoritaire dans l'ouest et le centre de la France.

La solution aqueuse à pH 4,0 ± 0,2 est obtenue par ajout de la quantité nécessaire d'acide formique (HCOOH) à de l'eau distillée.

La solution aqueuse à pH de 6,0 ± 0,2 est obtenue par ajout de la quantité nécessaire d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à de l'eau distillée.

Les phénomènes d'extraction sont accélérés en réalisant les immersions à une température de 82°C (Sangam et Rowe, 2002).

2.3.2 Éprouvettes de GMB

Des éprouvettes de 10 g en un seul morceau ont été entièrement immergées dans 250mL de solution aqueuse. Deux éprouvettes sont analysées après 10, 18 et 96 jours d'immersion.

2.4 Méthodes de caractérisation

De nombreuses techniques (Farcas, 2012 ; Klampfl, 2013) permettent de caractériser les antioxydants (AO). Dans notre étude, nous avons identifié les OA contenus dans les GMB :

- par analyse directe de la surface de la GMB en utilisant la spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR) ;
- par analyse des solutions d'extraction par spectrométrie IRTF-ATR ; spectrométrie UV ; et chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC/MS).

2.4.1. Analyse par spectrométrie IRTF-ATR

Les analyses infrarouges ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Thermo optek impact 380 associé à un dispositif ATR Diamant Durascope. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} , une accumulation de 32 spectres, et traités avec le logiciel Omnic 3.1.

2.4.2. Analyse par spectrométrie UV

Les analyses UV ont été réalisées en utilisant un spectromètre à double faisceau de type Jasco V-630 associé au logiciel d'exploitation Spectra Manager version 2. Les spectres sont enregistrés entre 190 nm et 400 nm avec largeur de bande de 2 nm et une vitesse de $400 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Les solutions d'extraction sont analysées dans des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur après avoir été filtrées sur des filtres seringues Whatman de $0,5 \mu\text{m}$.

2.4.3. Détermination du temps d'induction à l'oxydation (TIO) par analyse enthalpique différentielle (AED)

La quantité d'AO initiale et résiduelle a été déterminée par mesure du TIO suivant la méthode proposée dans la norme NF-EN 728 (1997) à une température de 190°C par analyse AED à l'aide d'un appareil d'analyse d'enthalpie différentielle Q10 apparatus (TA Instruments).

2.4.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les composés volatils d'un mélange par suite d'équilibres entre une phase gazeuse mobile et une phase stationnaire. La détection par spectrométrie de masse des molécules ainsi séparées permet de déterminer de façon précise leur nature et leur structure en fonction de leur masse.

Les solutions d'extraction ont été analysées avec un équipement GC/MS, modèle Trace/DSQ de Thermo Fisher Scientific équipé d'un passeur automatique (Combipal). Le système d'acquisition de données est le logiciel Xcalibur.

La séparation est réalisée sur une colonne capillaire Zebron de type DB-5MS de 60 m de longueur, d'un diamètre interne égal à $0,25 \text{ mm}$ et d'épaisseur de film de $0,25 \text{ mm}$. Le four est maintenu à une température initiale de 80°C pendant 1 min, puis augmentée à une vitesse de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à un palier de 10 minutes de 330°C .

L'hélium est utilisé en tant que gaz vecteur avec un débit de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. L'injection de $1 \mu\text{L}$ d'échantillon est faite en mode splitless (sans diviseur).

L'ionisation au niveau du spectromètre de masse est produite sous vide par impact électronique avec une énergie d'ionisation de 70 eV. La température de la source du spectromètre de masse est à 280°C . Sa gamme de masse est comprise entre 52 et 1050 uma .

La température de l'injecteur est maintenue à 280°C et la ligne de transfert à 350°C pour éviter tout problème de recondensation.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des AO des GMB en PEHD

L'analyse rapide et non destructive des GMB par spectrométrie IRTF-ATR ne permet pas de mettre en évidence les AO de la GMB en PEHD. En effet, seules les bandes caractéristiques du polymère (2915 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} et 720 cm^{-1}) apparaissent sur le spectre (figure 4). La bande à 1046 cm^{-1} est

due à la présence de silice. En revanche, le spectre IRTF de la solution d'extraction au CH_2Cl_2 (figure 5) montre la présence de composés organiques comportant des fonctions ester (1745 cm^{-1}) et phénol (3490 cm^{-1}) caractéristiques des AO phénoliques de type Irganox 1010 et 1076. La présence des bandes d'absorption situées à 1156 cm^{-1} de la liaison (P-O), 849 cm^{-1} du groupement P(III)-[O-Aryl]₃ et 771 cm^{-1} de la liaison (P-O-C) du phosphite type Irgafos 168 (Figure II-2) ainsi qu'une bande à 966 cm^{-1} caractérisent un phosphite oxydé en phosphate $\text{O}=\text{P}(\text{V})\text{-[O-Aryl]}_3$.

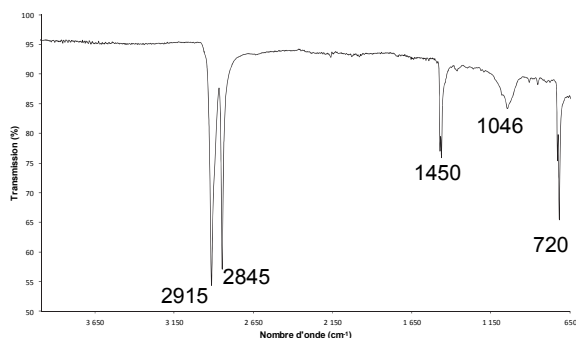


Figure 4. Spectre IRTF ATR de la GMB en PEHD

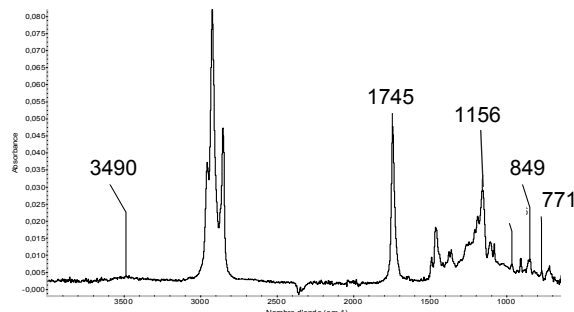


Figure 5. Spectre IRTF ATR de la solution d'extraction 44 heures de la GMB en PEHD

Parallèlement, le spectre UV de la solution d'extraction (figure 6) présente une large bande d'absorption dont le maximum est situé à 276 nm , qui traduit un mélange de composés chimiques. La comparaison avec les spectres des AO purs d'Irganox 1076 et d'Irgafos 168, dont les maxima d'absorption se trouvent respectivement à 280 nm et à 270 nm , permet de supposer que la GMB en PEHD étudiée contient des AO de type phénols encombrés et phosphites.

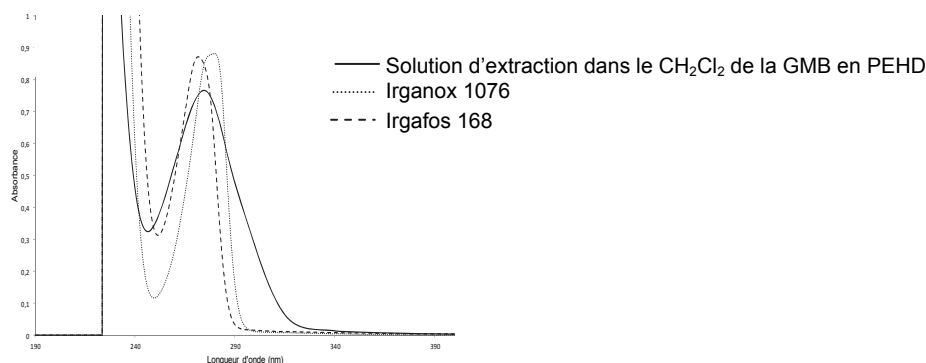


Figure 6. Spectre UV de la solution d'extraction de la GMB en PP, de l'Irganox 1010 et de l'Irgafos 168 dans du CH_2Cl_2

L'analyse par GC MS de la solution d'extraction 44 heures dans le CH_2Cl_2 de la GMB en PEHD met en évidence :

- un pic d'éluion à 18,03 minutes dont le spectre de masse correspond à celui de l'Irganox 1076. L'absence d'un pic à 31,61 minutes permet d'écarter l'Irganox 1076 sans toutefois nous permettre d'affirmer formellement qu'il s'agisse de l'Irganox 1010 ;
- un pic d'éluion à 29,56 minutes et à 31,31 minutes dont les spectres de masse correspondent respectivement à celui de l'Irgafos 168 et à celui de la forme oxydée de l'Irgafos 168.

La présence de pics chromatographiques supplémentaires que nous n'avons pas identifiés indiquent que d'autres composés ont été extraits de la GMB par le CH_2Cl_2 .

3.2. Caractérisation des AO des GMB en PP

Contrairement à la GMB en PEHD, sur le spectre IRTF-ATR de la GMB en PP-F (figure 7), outre les bandes caractéristiques du polymère ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, 1460 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} et 720 cm^{-1}), on note la présence des bandes d'absorption à 3395 cm^{-1} , et 1720 cm^{-1} , respectivement caractéristiques des fonctions phénol et ester des OA phénoliques comme les Irganox 1010 et 1076. Les bandes d'absorptions à 1165 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , et 841 cm^{-1} caractérisent un AO de type phosphite.

La bande d'absorption à 280 nm lue sur le spectre UV de la solution d'extraction (figure 8) confirme la présence d'un AO de type phénol. Une absorption à 271 nm met également en évidence un AO de type phosphite. L'absorption à 320 nm pourrait correspondre aux produits de dégradation par oxydation des AO de type Irganox (Klemchuk et Horng, 1991).

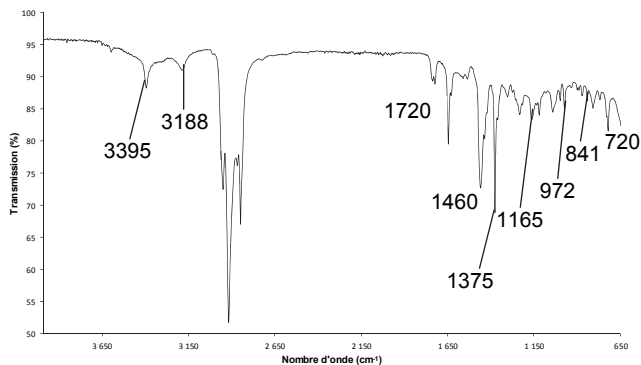


Figure 7. Spectre IRTF-ATR de la GMB en PP

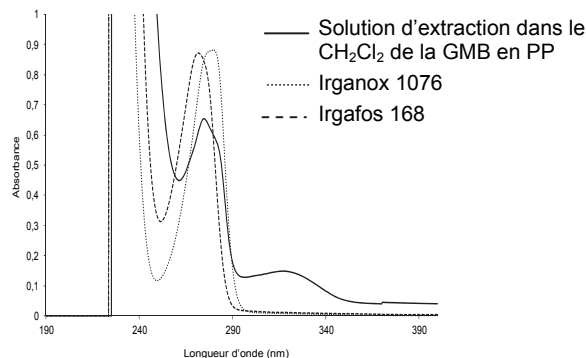


Figure 8. Spectre UV de la solution d'extraction dans le CH₂Cl₂ de la GMB en PP, de l'Irganox 1076 et de l'Irgafos 168

L'analyse par GC/MS de la solution d'extraction 44 heures dans le CH₂Cl₂ de la GMB nous a uniquement permis d'identifier sans équivoque l'Irgafos 168 par les pics à 29,54 et 31,29 minutes dont les spectres de masse correspondent respectivement à ceux de l'Irgafos 168 et de sa forme oxydée. D'autres produits extraits n'ont pas été identifiés.

Après avoir mis en évidence la présence d'AO de type phénols encombrés contenant les fonctions ester et phosphite, nous cherchons à déceler leur présence dans les solutions aqueuses d'immersion acide et neutre des GMB.

4. Identification des antioxydants de GMB en PEHD et PP extraits dans des milieux aqueux à différentes échéances

Les spectres UV des solutions aqueuses d'immersion à pH 4,1 et 6,8 à 80 °C (figures 9 et 10) réalisés à différentes échéances mettent en évidence l'extraction de composés dont l'absorption maximale se situe autour de 240 nm, qui ne correspond pas à celle de l'Irganox 1076 et de l'Irgafos 1010. Toutefois dès 11 jours d'immersion, un faible épaulement vers 280 nm peut être attribué à un AO de type phénol ou phosphite. Après 96 jours d'immersion, des épaulements apparaissent à 270 nm et à 367 nm. Ils peuvent correspondre aux composés phénoliques et phosphites détectés dans les solutions d'extraction dans le CH₂Cl₂ (figure 6 et 8).

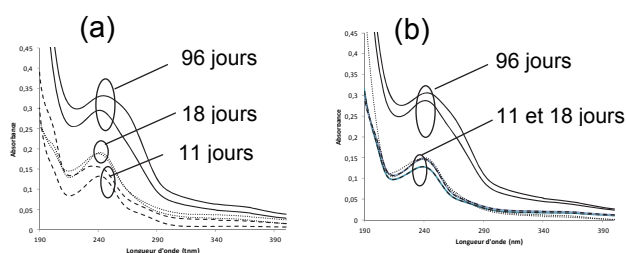


Figure 9. Spectres UV des solutions d'immersion à 82°C à pH 4,14 (a) et 6,77 (b) de la GMB en PEHD

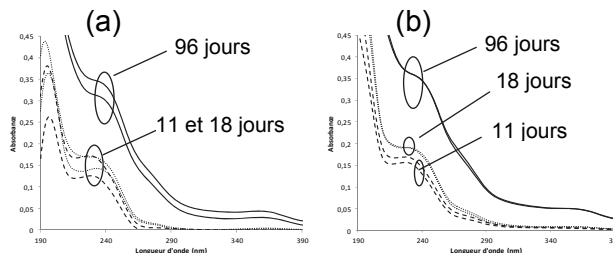


Figure 10. Spectres UV des solutions d'immersion à 82°C à pH 4,14 (a) et 6,77 (b) de la GMB en PP

Les coefficients d'absorption molaire des composés analysés étant différents dans les solutions acide et basique, nous ne pouvons pas comparer l'influence du pH sur la quantité d'AO extraits par spectrométrie UV. Cependant, à un même pH, les spectres montrent une augmentation de la quantité de produits extraits dans la solution aqueuse en fonction de la durée d'immersion.

Parallèlement, aux deux pH les valeurs de TIO diminuent significativement et de façon identique pour les deux GMB immergées (- 115 minutes pour la GMB en PEHD et - 124 minutes pour la GMB en PP). Toutefois après 96 jours à 80°C, à pH 4,1 comme à pH 6,8, la GMB en PEHD perd 37% des AO initialement présents alors que la GMB en PP perd 89,6% de ses AO.

5. Évaluation de l'écotoxicité des solutions aqueuses d'immersion à pH 6 à 80°C des GMB en PEHD et en PP

Les tests d'écotoxicité ont été réalisés sur des algues vertes unicellulaires et des levures préalablement exposées aux solutions d'extraction de 11 et 18 jours. Ces organismes ont été choisis pour leur pertinence écologique : les algues, organismes producteurs primaires, à la base des chaînes trophiques, constituent des indicateurs d'alarme précoces; les levures organismes décomposeurs sont des marqueurs de l'activité de minéralisation de la matière organique, et, par conséquent, du bon fonctionnement de l'écosystème. Des tests de croissance normalisés, des mesures d'activités enzymatiques (phosphatases alcalines et estérases) et d'émission des chlorophylles ont été réalisés sur deux espèces algales (*Chlorella vulgaris* et *Pseudokirchneriella subcapitata*). Seuls les tests d'activité enzymatiques sont réalisés sur les levures.

Les souches algales proviennent de l'algothèque du muséum d'histoire naturelle de Paris. Elles sont repiquées hebdomadairement dans un milieu contenant tous les sels nutritifs nécessaires à leur croissance. Elles sont maintenues à 20°C sous un rythme nyctémère de 16 heures d'éclairément et 8 heures d'obscurité. La levure (fournie sous forme déshydratée par Sigma Aldrich) est cultivée dans un milieu complet à 30°C, elle est repiquée toutes les 48 heures

Sept solutions d'extraction ont été testées (pures ou diluées au 1/10^{ème} et 1/50^{ème}). Les tests de croissance consistent à évaluer le nombre des cellules 72 heures après l'inoculation dans les échantillons testés. Les mesures d'activités enzymatiques et d'émission des chlorophylles sont réalisées dans un lecteur de fluorescence en microplaques après un temps de contact préalable de 2 heures ou 24 heures entre les organismes et les solutions d'extraction.

Ces tests de croissance algale mettent en évidence une différence marquée de toxicité entre les deux GMB. Les GMB en PP apparaissent plus toxiques, pour les deux espèces testées, que les GMB en PEHD.

La figure 11 représente les résultats du test de croissance obtenus avec *Chlorella vulgaris* (CV). Ceux-ci sont exprimés en pourcentage d'inhibition, c'est-à-dire la différence entre la croissance de l'essai et celle du témoin rapportée à la croissance du témoin traité dans les conditions de l'essai.

On peut observer que la solution d'extraction de PP testée pure inhibe 90% de la croissance algale, l'inhibition est de 50 % pour une dilution au 1/10^{ème} de la solution d'extraction et tombe à 10 % pour une dilution au 1/50^{ème}.

La solution d'extraction de PEHD inhibe également la croissance des algues mais dans des proportions beaucoup plus faibles: l'inhibition est de 50% pour la solution pure et de 20 % pour la solution diluée au 1/10^{ème}. La solution au 1/50^{ème} ne produit aucun effet sur la croissance des algues.

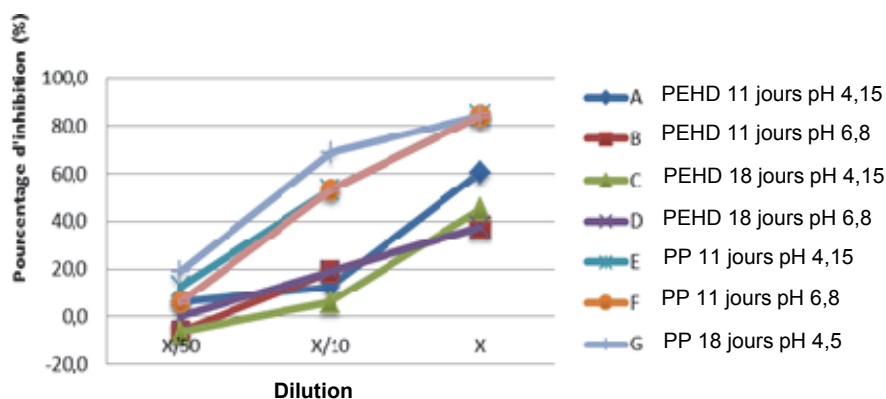


Figure 11. Inhibition de la croissance des algues inoculées dans les solutions d'extraction.

Les résultats obtenus pour les activités enzymatiques et la mesure de l'émission des chlorophylles sont également en faveur d'une toxicité plus importante pour les GMB en PP mais de manière moins marquée. En effet, les solutions produisent des inductions d'activité après des temps de contact courts;

ce type de résultat étant classiquement obtenu pour des échantillons contaminés par des composés organiques.

6. Conclusion

Les analyses par spectrométries IRTF-ATR et UV ainsi que la GC/MS des solutions d'extraction au dichlorométhane de GMB en PEHD et PP utilisés dans les ouvrages hydrauliques ont mis en évidence la présence de l'AO Irgafos 168 et d'un AO de type phénols encombré contenant des fonctions esters. Le suivi de ces composés montre un début d'extraction de ces AO après 11 jours lorsque les GMB sont immergées dans des milieux aqueux acides (pH 4 et pH 6) à 80°C. Le dosage de la quantité d'AO résiduelle dans les GMB par mesure du TIO à différentes échéances montre que, dans un milieu acide comme neutre, les deux GMB perdent la même quantité d'AO. Initialement plus faiblement dosée en AO, il apparaît qu'en vieillissant la GMB en PP est potentiellement plus sensible à l'oxydation que la GMB en PEHD.

Les premiers essais écotoxicologiques réalisés sur les solutions d'immersion de 150 jours à 80°C mettent en évidence une toxicité plus importante des produits extraits des GMB en PP que celle des produits extraits de la GMB en PEHD.

Une attention particulière aux conditions d'immersion de l'étude doit être portée. En effet les résultats rapportés ici ont été obtenus pour des immersions à 80°C, température à laquelle les phénomènes sont significativement accélérés, et avec un rapport GMB/volume de solution qui permet d'obtenir des concentrations supérieures aux limites de détection des appareils d'analyse. Aujourd'hui, si le passage des AO dans le milieu environnant est impossible à écarter, seules des cinétiques d'extraction établies à différentes températures et utilisées dans un modèle de prédiction qui tient compte des nombreux paramètres influents (température, nature chimique du milieu, nature de l'AO, diffusion dans la GMB, dilution dans le milieu....) pourront permettre une extrapolation réaliste de la concentration du composé dans le milieu environnant et de son écotoxicité à un temps donné dans les conditions d'utilisation de la GMB.

7. Références bibliographiques

- Blanco M., Touze-foltz N., Castillo F., Soriano J., Noval A. M., Pargadal., Rico G., Aguiar E. (2012). Comparative study of three different kinds of PVC-P, HDPE, EPDM used in the waterproofing of reservoirs. *Proceedings Eurogeo 5*, 8 pages.
- Brocca D., Arvin E., Mosbæk H. (2002), Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water, *Water research*, 36, 3675-3680.
- Cherif Lahimer M., Ayed N., Horriche J., Belgaied S. (2013). Characterization of plastic packaging additives: food contact, stability and toxicity, *Arabian journal of chemistry*, article in press.
- Crompton R. (2007a), *Determination of Additives in Polymers and Rubbers – Extraction Techniques for Additives In polymers*. Ed. *Rapra Technology Limited*, 69-131.
- Farcas F., Fayolle B., Richaud E, Azzouz M. (2012). Phenolic stabilisers extraction constants of polypropylene geotextiles determination in alkali medium, *Proceedings Eurogeo 5, Valencia (Espagne), 16-19 septembre 2012, technical session 02 "Hydraulic structures"*, 5 pages.
- Kim M. H., Byun D.J , You J.E., Choi K. Y (2013). Discoloration mechanism of polymer surface in contact with air–water interface. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 920–925.
- Klampfl C. W. (2013). Mass spectrometry as a useful tool for the analysis of stabilizers in polymer materials, *Trends in analytical chemistry*, 50, 53-64.
- Klemchuk P. P., Horng P.L.(1991). *Transformation Products of Hindered Phenolic Antioxidants and Colour Development in Polyolefins*. *Polymer Degradation and Stability*, 34, 333-346.
- Lau O.W, Wong S.K., (2000). Contamination in food from packaging material. *Journal of chromatography* 882, 255-270.
- Lindström, B. (2007). Analysd av Nedbrytningsprodukter av Polymer för Bitumenändamål. *Linköpings universitet, Linköping*.
- Monica Bertoldo, Francesco Ciardelli (2004). Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer* 45, 8751–8759.
- Norme ISO 6427 (2013). *Plastics — Determination of matter extractable by organic solvents (conventional methods)*.

- Pons C., Farcas F., Kademi H., Richaud E., Fayolle B. (2012). Behavior of antioxidants present in HDPE geomembranes used in municipal solid waste landfills, *EuroGeo5, Valencia (Espagne), 16-19 septembre 2012, technical session ; Environmental applications, 8 pages.*
- Simoneit R.B., Medeiros M.P., Didyk M.B. (2005). Combustion products of plastics for refuse burning in the atmosphere. *Environmental Science and Technology, 39, 6961-6970.*
- Sangam H.P., Rowe R.K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes. *Can. Geotech. J., 39, 1221–1230.*
- Touze-Foltz N. (2010). State of the art and durability insights regarding the use of geosynthetics for lining in hydraulic and environmental applications. *Invited lecture. Proceedings 9th International Conference on Geosynthetics, Guarujá, Brazil, 19 pages.*