HAL
open science

Influence de facteurs abiotiques sur le statut de polluants organiques résiduels de terres contaminées

Robin Dagois, Pierre Faure, Philippe Bataillard, Céline Blanc, Samuel Coussy, Catherine Lorgeoux, Stéphanie Ouvrard, Hélène Roussel, Françoise Watteau, Christophe Schwartz

To cite this version:

Robin Dagois, Pierre Faure, Philippe Bataillard, Céline Blanc, Samuel Coussy, et al.. Influence de facteurs abiotiques sur le statut de polluants organiques résiduels de terres contaminées. 3. Rencontres Nationales de la Recherche sur les Sites et Sols Pollués, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). FRA., Nov 2014, Paris, France. hal-02742704

HAL Id: hal-02742704

https://hal.inrae.fr/hal-02742704

Submitted on 3 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Influence de facteurs abiotiques sur le statut de polluants organiques résiduels de terres contaminées

Robin Dagois[1,2,5], Pierre Faure[2], Philippe Bataillard[4], Céline Blanc[4], Samuel Coussy[4], Catherine Lorgeoux[3], Stéphanie Ouvrard[1], Hélène Roussel[5], Françoise Watteau[1], Christophe Schwartz[1]

[1]Université de Lorraine, LSE/INRA, UMR 1120, 54518 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[2]Université de Lorraine, LIEC/CNRS, UMR 7360, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[3]Université de Lorraine, Georessources/CNRS, UMR 7359, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[4]BRGM, Gestion des Sites, Sols et Sédiments Pollués (3SP), 45000 Orléans, France
[5]ADEME, 49000 Angers, France

*Contact : Robin Dagois, robin.dagois@univ-lorraine.fr

Résumé

Dans le cadre du projet REITERRE (REutilisation Intégrée de TERRres Excavées) visant à la réutilisation intégrée de terres excavées faiblement contaminées ou préalablement traitées dans l'aménagement urbain, il est nécessaire de connaître l'évolution dans le temps de ces terres d'un point de vue sanitaire. Sur le long-terme, la pédogenèse de ces terres et le devenir des polluants associés sont principalement contrôlée par le climat. La compréhension de ces évolutions et leur modélisation s'avère donc être indispensable. Nous proposons ainsi une étude en conditions contrôlées visant à comprendre l'effet de plusieurs modalités climatiques sur l'évolution de la disponibilité d'une catégorie de contaminants organiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les premiers résultats expérimentaux sont actuellement en cours d'acquisition et permettront d'établir les premiers schémas d'évolutions de terres excavées contaminées sur le long terme.

Introduction

Dans le cadre de la transposition française de la Directive Cadre Déchets (2008), un guide de réutilisation des terres excavées a été mis en place et traite notamment de leur compatibilité sanitaire avec l'usage du site et de la protection de la ressource en eau. La réutilisation de ces terres au sein de projets d'aménagements urbains sous-entend qu'elle est prévue pour des usages à long-terme. Se pose donc la question du devenir de ces terres d'un point de vue pédologique. Le projet REITERRE (ADEME/BRGM/Université de Lorraine) a pour objectif de comprendre l'évolution pédogénétique à long terme de ces matériaux anthropogéniques, et notamment leur influence sur le statut des polluants résiduels et sur leur potentialité à produire de la biomasse. Via une modélisation de ces évolutions, le projet a comme finalité de proposer des plans d'utilisation intégrée de ces terres. Ce projet s'anime autour de trois tâches : 1) la sélection des profils de sol à étudier, 2) leur caractérisation et 3) l'évaluation de la faisabilité de culture de végétaux (disponibilité des polluants et toxicité).

Dans cette démarche, nous avons porté le choix sur l'étude des HAP, car ils représentent un groupe de polluants organiques à la fois toxique et persistant dans l'environnement. Dans le cas de sols naturels, il est connu que leur disponibilité est contrôlée par les propriétés pédologiques (teneur en matière organique naturelle, agrégats) [1], [2] ; or dans les sols anthropogéniques (Technosols), ces relations restent encore mal connues. Sur le long terme, le climat joue un rôle fondamental dans l'évolution des propriétés du sol [3] et la disponibilité des HAP [4]–[6]. L'objectif de notre étude est ainsi de comprendre les effets climatiques sur la disponibilité et la transformation des HAP de terres excavées issues de friches industrielles.

Pour répondre à cet objectif, nous proposons de mettre en place une expérimentation visant à simuler l'influence du climat sur le long terme par un vieillissement accéléré en conditions contrôlées de différentes terres contaminées et d'en analyser les effets sur la mobilité et la transformation des 16 HAP règlementaires. Ce vieillissement se traduit par l'application de différentes modalités de cycles gel/dégel [7], humectation/dessiccation [8] et de périodes de fortes températures [9]. Pour ceci, (i) une mesure rapide et sensible permettant d'évaluer les variations de disponibilité des contaminants des terres a été sélectionnée et (ii) la calibration du nombre de cycles climatiques observables sur une décennie dans les sols sous climat continental par modélisation des teneurs en eau [10] et des températures [11] a été effectuée.

Matériel et méthodes

Détermination de la mesure de disponibilité

Pour cette étude, nous avons choisi deux terres distinctes provenant de deux sites industriels différents (cokerie et usine à gaz), avec des concentrations totales en 16 HAP voisines (respectivement 1100 $mg.kg^{-1}$ et 1200 $mg.kg^{-1}$) mais avec des disponibilités très différentes. Ces terres seront soumises à plusieurs tests de mesure de disponibilité : (i) mesure directe de l'extrait organique issu d'extraction au solvant (éthanol, butanol, acétone et dichlorométhane témoin) [12], (ii) mesure indirecte de l'extrait organique au dichlorométhane (après oxydation préalable des HAP disponibles des terres au peroxyde d'hydrogène) [13] et (iii) analyse du statut de la matière organique soluble par extraction avec une solution H_2O + $CaCl_2$ et mesure du carbone organique dissous (COD). Une procédure de « rajeunissement » de ces terres a ensuite été mise en place afin d'augmenter la disponibilité des HAP. Pour ceci, les deux terres ont été soumises à une extraction par chloroforme à 60°C sous reflux. Le solvant est mis à évaporer, permettant le dépôt des HAP sur la matrice de sol. Cette étape simule une pollution fraiche et limite les effets de vieillissement rencontrés généralement dans les terres historiquement contaminées.

Vieillissement – choix des terres

Afin de comprendre l'origine des paramètres influençant le devenir à long-terme de la disponibilité des HAP, nous avons porté notre choix sur 11 terres issues de plusieurs types d'activité industrielle : remblais (site de l'Union-Tourcoing), cokerie (Neuves-Maisons, Homécourt, Thionville) et usine à gaz (tableau 1). Ces terres ont connu des histoires différentes ainsi que, pour certaines, des traitements de dépollution (thermo-désorption, biopile). La diversité de ces terres nous permettra de mieux appréhender l'influence des propriétés contrôlant l'évolution de la disponibilité des HAP. La caractérisation de ces terres est actuellement en cours.

Tableau 1: descriptif des terres

Type d'activité	Origine	Traitement	Teneur en HAP ($mg\ kg^{-1}$)	Texture			CO (%)	COD ($mg.g^{-1}$)
				(0-2 µm) (%)	(2-50 µm) (%)	(50-2000 µm) (%)		
Remblais de surface (5-25cm)	Tourcoing-Union	-	50 – 70	-	-	-	15	3,93
Remblais de profondeur (90-130cm)	Tourcoing-Union	-	62 – 70	-	-	-	20	2,02
Cokerie	Neuves-Maisons	-	~1800	13	14	73	7,54	6,93
Cokerie	Homécourt	-	~1500	13	15	72	~10	4,60
Cokerie	Homécourt	Biopile	460	7	15	78	9,52	-
Cokerie	Neuves-Maisons	Thermo-désorption	90	12	20	68	6,17	2,89
Cokerie	Homécourt	Thermo-désorption	58	7	20	73	8,56	1,08
Cokerie	Homécourt	-	~275	6	19	75	6,79	3,48
Cokerie	Thionville	-	~1600	11	38	51	6,23	5,78
Usine à gaz	Confidentiel	-	~470	21	24	55	4,38	4,64
Usine à gaz	Confidentiel	amendement	~380	11	21	68	5,14	4,92

Vieillissement - protocole

La calibration de ces expérimentations (nombre de cycles) est basée sur une modélisation qui a permis de déterminer la fréquence des modalités climatiques sur 10 ans. Les 11 terres seront ainsi soumises à trois modalités :

- 40 cycles gel/dégel : (12h à -24°C puis 12h à 22°C).
- 25 cycles humectation/dessiccation : ajustement de la teneur à la capacité au champ (CC) puis séchage à l'air jusqu'à environ 10% de la CC.
- 40 jours à 28°C : air ambiant ou air saturé en N_2 et à 100% de la CC ou 0% de la CC.

L'effet des modalités climatiques sur la disponibilité est mis en évidence par le biais d'une extraction avec une solution H_2O + $CaCl_2$ puis une mesure de COD à T0 et à Tfinal (après application des modalités climatiques). Une variation de COD devrait révéler une variation de la disponibilité des HAP. Dans ce cas, une quantification précise des HAP disponibles sera effectuée par extraction au dichlorométhane précédée d'une oxydation des terres au peroxyde d'hydrogène.

Résultats & discussions

Mesure de disponibilité

Les différentes méthodes d'extraction par solvant organique et par une solution saline appliquées aux deux terres sélectionnées (terres de cokerie et d'usine à gaz) révèlent une variabilité importante des taux d'extraits organiques (6 à 14 $mg.g^{-1}$ de terre) et des teneurs en carbone organiques dissous (COD de 0,111 à 0,157 $mg.g^{-1}$ de terre). Ces valeurs sont systématiquement plus élevées pour la terre d'usine à gaz et soulignent la plus forte disponibilité des HAP dans cette terre. La solution saline semble être la méthode la plus sensible aux variations de disponibilité entre les deux terres brutes et montre également des différences de valeurs avant et après rajeunissement des 2 terres. Par ailleurs, l'effet du rajeunissement est clairement visible dans le cas de la méthode d'oxydation au peroxyde d'hydrogène, où la teneur en extrait organique après extraction au dichlorométhane est beaucoup plus faible (figure 1).

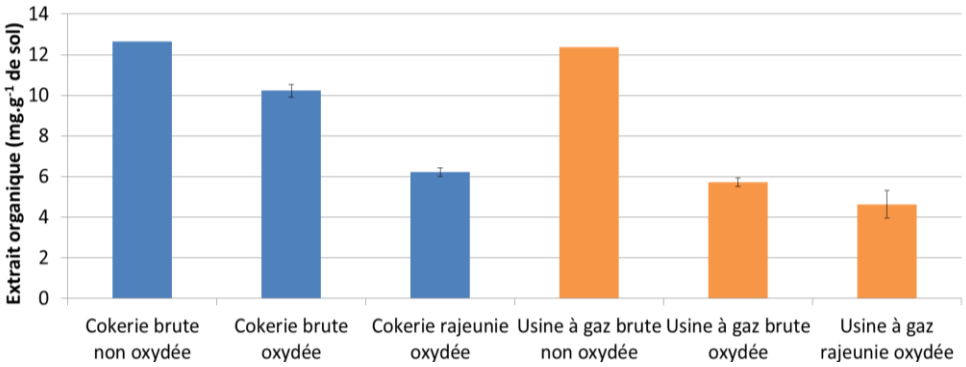

Figure 1 : Teneurs en extrait organique DCM des terres brutes ou après traitement H_2O_2 des terres de cokerie et d'usine à gaz avec ou sans rajeunissement

Ces résultats nous permettent de mettre en avant deux méthodes simples et sensibles de mesure de disponibilité : la mesure du COD avec une solution H_2O + $CaCl_2$ (qui donne une empreinte du statut de la matière organique) et l'oxydation au peroxyde d'hydrogène suivie par une extraction des HAP résiduels au dichlorométhane.

Vieillissement

Les expérimentations de vieillissement sont actuellement en cours. Pour le moment, seules les valeurs de COD (tableau 1) des extraits par la solution saline des échantillons initiaux (T0) ont été mesurées. Ces valeurs seront confrontées aux résultats obtenus à la fin des expériences (Tfinal).

Ces comparaisons ont pour objectif de mieux comprendre quelles sont les causes des variations de la disponibilité des HAP, comme notamment les phénomènes de sorption-désorption [5], les processus d'agrégation [1], [14] ou de restructuration de la matière organique [7]. Ces processus pédologiques sont en effet connus pour évoluer au cours du temps dans les sols naturels sous l'effet du climat. La composition particulière des sols de friches industrielles (forte teneur en matière organique anthropique, présence d'éléments minéraux particuliers) fait que ces évolutions y restent méconnues. Les résultats apportés par notre expérimentation permettront ainsi de donner un premier aperçu de l'influence combinée du climat et des propriétés physico-chimiques des terres sur la teneur en polluants organiques disponibles.

Une évolution de COD peut également indiquer une transformation des HAP disponibles par biodégradation [15] ou par oxydation chimique [16]. La quantification des HAP, par oxydation au peroxyde d'hydrogène puis extraction au dichlorométhane permettra alors d'identifier les composés subissant ces transformations.

Conclusions

Dans le cadre du projet REITERRE et de la compréhension de l'évolution pédogénétique de terres excavées réutilisées, nous proposons ici d'évaluer l'effet du climat sur l'évolution de la disponibilité des polluants

organiques (HAP). Pour ceci, nous avons établi un plan expérimental visant à comprendre l'effet de différentes modalités climatiques sur la disponibilité des HAP (expérimentation en cours). Le protocole de mesure de disponibilité a été validé par une expérimentation préliminaire, utilisant notamment un procédé de « rajeunissement » de pollution. Une première approche de modélisation a permis de calibrer la fréquence des cycles climatiques observables sur le long terme. Les résultats obtenus dans ce contexte devraient permettre de réaliser une prédiction du devenir des HAP dans les terres de friches industrielles. Celle-ci sera confrontée à des données issues d'expériences *in situ* mises en place depuis 1 à 15 ans sur des dispositifs du LSE et du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles) [17].

La suite des travaux prévoit : (i) la combinaison des cycles climatiques pour reproduire la succession réelle des modalités climatiques (gel/dégel – humide – sec – chaud) et (ii) l'étude de l'effet des racines (via des solutions rhizosphériques) combiné aux modalités climatiques sur le devenir des polluants organiques.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le BRGM et l'ADEME pour le financement intégral du projet. Nous remercions le GISFI pour son soutien dans nos travaux et, plus particulièrement, Noëlle Raoult et Rémi Baldo. Nous tenons également à remercier Delphine Catteloin (Georessource), Stéphane Colin (LSE), Alain Rakoto (LSE) et Lucas Charrois (LSE) pour leur soutien technique. Enfin, l'auteur remercie les membres du comité du pilotage pour leur implication active et leurs conseils avisés tout au long de l'avancement de cette étude.

Références

[1] Nam K., Kim J. Y., and Oh D. I. (2003). "Effect of soil aggregation on the biodegradation of phenanthrene aged in soil," *Environ. Pollut.*, vol. 121, no. 1, pp. 147–151.
[2] Chung N. and Alexander M. (2002). "Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil," *Chemosphere*, vol. 48, no. 1, pp. 109–115.
[3] Jenny H., 1941*Factors of soil formation: a system of quantitative pedology*, McGraw-Hill..
[4] Kottler B. D., White J. C., and Kelsey J. W. (2001). "Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil," *Chemosphere*, vol. 42, no. 8, pp. 893–898.
[5] Cornelissen G., van Noort P. C., Parsons J. R., and Govers H. A. (1997), "Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 454–460.
[6] Dibble J. T. and Bartha R. (1979). "Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 37, no. 4, pp. 729 – 739.
[7] Zhao Q., Li P., Stagnitti F., Ye J., Dong D., Zhang Y., and Li P. (2009). "Effects of aging and freeze-thawing on extractability of pyrene in soil," *Chemosphere*, vol. 76, no. 4, pp. 447–452.
[8] White J. C., Quiñones-Rivera A., and Alexander M. (1998). "Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 17, no. 12, pp. 2378–2382.
[9] Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P., Munier-Lamy C., and Leyval C. (2008). "Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability," *Environ. Pollut.*, vol. 156, no. 3, pp. 671–677.
[10] van Genuchten M. T. (1980). "A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 44, no. 5.
[11] Chung S.-O. and Horton R. (1987). "Soil heat and water flow with a partial surface mulch," *Water Resour. Res.*, vol. 23, no. 12, pp. 2175–2186.
[12] Kelsey J. W., Kottler B. D., and Alexander M. (1996). "Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 214–217.
[13] Usman M., Faure P., Hanna K., Abdelmoula M. (2012). and C. Ruby, "Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination," *Fuel*, vol. 96, pp. 270–276.
[14] Lehrsch G. A., Sojka R. E., Carter D. L., and Jolley P. M. (1991). "Freezing effects on aggregate stability affected by texture, mineralogy, and organic matter," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 55, pp. 1401–1406.
[15] Børresen M. H., Barnes D. L., and Rike A. G. (2007). "Repeated freeze–thaw cycles and their effects on mineralization of hexadecane and phenanthrene in cold climate soils," *Cold Reg. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 215–225.
[16] Cheng C.-H., Lehmann J., and Engelhard M. H. (2008). "Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 72, no. 6, pp. 1598–1610.
[17] Ouvrard S., Chenot E.-D., Masfaraud J.-F., and Schwartz C. (2013). "Long-term assessment of natural attenuation : statistical approach on soil with aged PAH contamination," *Biodegradation*, vol. 24, pp. 539–548.