

Sols contaminés, une source secondaire de polluants pour l'atmosphère ? Le cas des HAP, des pesticides et de l'arsenic

Are contaminated soils a secondary source of pollutants to the atmosphere ? Application to PAHs, pesticides and arsenic

Julie BESSE

Bernard DAVID

LCME, université Savoie Mont Blanc, Le Bourget-du-Lac, F-73376, France

Nicolas DALLEAU

Guillaume BRULFERT

Air Rhône-Alpes, Bron, F-69500, France

Résumé

La présence de nombreux sites et sols pollués en Rhône-Alpes pose la question des conséquences possibles de la dispersion dans l'environnement des pollutions persistantes sur ces sols. Le transfert des polluants de sols contaminés vers l'atmosphère est ici étudié. Ce processus peut en effet s'avérer renforcer la pollution atmosphérique issue des sources primaires. Les travaux présentés ici sur différents types de sols (industriels et agricoles) et de polluants (HAPs, pesticides et arsenic) ont pour but d'évaluer l'importance de ce phénomène de transfert pour une prise en compte des sols contaminés comme une source secondaire en polluants.

Les études de terrain sont menées en étudiant les conditions de transfert sol-air de (i) HAPs à partir du sol d'une ancienne décharge, (ii) de pesticides présents sur des sols agricoles et (iii) de l'arsenic issu d'un sol pollué par une ancienne activité métallurgique. Une forte variabilité saisonnière des flux de polluants émis par les sols est mise en évidence. Il est montré que l'effet conjugué d'une température élevée et d'une forte humidité du sol conduit à des flux d'émission maximums, quelle que soit la nature du polluant. Les émissions sont donc gouvernées par le phénomène d'évapotranspiration des sols. Les bilans de flux établis sur chaque site étudié, en considérant le sol comme système de référence, montrent que si les sols sont bien émetteurs de polluants, ce rôle est, sauf exception, largement contrebalancé par la réception des retombées atmosphériques à leur surface.

Mots-clés

Échange sol-air, émission gazeuse, émission particulaires, évapotranspiration.

Abstract

Because numerous contaminated sites are listed in Rhône-Alpes, it's important to wonder about the consequences of possible dispersion of persistent pollutants in the environment. The transfer of pollutants emitted from contaminated soils to the air is studied in this work. This process may indeed strengthen air pollution resulting from primary sources. Works presented herein on different kinds of soils (industrial and agricultural sites) and pollutants (PAHs, pesticides and arsenic) are examined in order to assess the importance of the transfer phenomenon and to take into account the contaminated soils as a secondary source of pollutants.

Several field studies are then carried out with examination of the conditions of soil-air transfer of (i) PAHs from the soil of a former landfill, (ii) of pesticides on agricultural soils and (iii) of arsenic arising from a soil polluted by metallurgical activities. A high seasonal variability of pollutants flows emitted from soils is highlighted. It is shown that the combined effect of high temperature and high humidity of the soil led to maximum emission flows, whatever the nature of the pollutant. Emissions appear finally to be governed by

the evapotranspiration from soil. Assessments of input/output flows of pollutants from soils (considered as the reference system) show that the soils emit pollutants towards the atmosphere, but this role is largely offset by the receipt of atmospheric deposition to the ground surface.

Keywords

Soil-air exchange, gaseous emission, particulate emission, evapotranspiration.

Introduction

De nombreux polluants semi-volatils, organiques et inorganiques, d'origine naturelle et/ou anthropique sont émis dans l'atmosphère sous forme gazeuse et/ou particulaire (Shen *et al.*, 2013). La nature et les sources primaires d'émission de ces composés sont largement recensées dans la littérature (Golly, 2014 ; CITEPA, 2015). Ces polluants émis peuvent être transportés à plus ou moins longue distance de leur point d'émission par transport atmosphérique à l'échelle régionale ou internationale (Aamot *et al.*, 1996 ; van Pul *et al.*, 1998 ; de Leeuw, 2002 ; Gouin *et al.*, 2004 ; Hageman *et al.*, 2015). À terme, ils se redéposent par voie sèche ou humide sur les sols, la végétation et dans les milieux aqueux, où ils peuvent être stockés pendant de longues périodes selon leurs propriétés physicochimiques et biologiques (Buchauer, 1973 ; Vinten *et al.*, 1983 ; Wania et MacKay, 1996 ; Jones et Duarte-Davidson, 1997 ; Nizzetto *et al.*, 2008 ; Nam *et al.*, 2008). De part leur ubiquité, ils peuvent induire des effets néfastes à échelles locale, régionale ou même planétaire sur l'environnement et la santé humaine (Jones et de Voogt 1999 ; Lamon *et al.*, 2009 ; Macdonald *et al.*, 2003).

Avec 1 077 sites et sols pollués ou potentiellement pollués, la région Rhône-Alpes s'impose comme la région de France la plus impactée par la pollution des sols (BASOL, mise à jour le 19/02/16). Si les sols naturels sont le réceptacle de la pollution atmosphérique à la fois gazeuse et particulaire, les sols pollués le sont tout autant et vont constituer un réservoir de composés disponibles pour une réémission (Sweetman et Jones, 2000 ; Ockenden *et al.*, 2003 ; Dalla Valle *et al.*, 2005 ; Lohmann *et al.*, 2007). Un des processus de remobilisation peut se faire par les échanges entre le sol et l'atmosphère, gouvernés par la température. Certains auteurs

parlent d' « effet sauterelle », qui consiste en une succession de cycle de volatilisation et de dépôt au sol (Gouin *et al.*, 2004). C'est notamment parce que certains polluants CMR, tels que les PCBs, interdits d'utilisation depuis 1987 (décret n° 87-59 du 2 février 1987), sont toujours retrouvés dans l'atmosphère, alors que les sources primaires d'émission ont été éliminées, que la question de l'existence de sources secondaires se pose. Il est donc primordial de bien appréhender l'ensemble des sources secondaires et de comprendre les mécanismes qui conduisent à la remobilisation de ces polluants persistants.

Le sol constitue un compartiment à l'interface entre l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère, qui peut favoriser le phénomène de réémission dans l'air des polluants qui y sont stockés. Les coefficients de partition sol-air dépendent étroitement de la teneur en matière organique du sol, de la température et de son humidité (Sweetman et Jones, 2000 ; Besse, 2013). Lohmann *et al.* (2007) a par ailleurs donné dans la littérature des axes possibles de recherche sur le devenir des polluants persistants, dont l'un des principaux est de mieux comprendre l'influence des cycles biogéochimiques et géophysiques sous « pression anthropique ». Les futures prédictions d'émissions se doivent par ailleurs d'intégrer au mieux les sources secondaires dans le but d'obtenir non seulement les données les plus fiables pour les cadastres d'émission, mais aussi afin de pouvoir mettre en place des politiques environnementales efficaces, en particulier à l'échelle régionale (Beivik *et al.*, 2006).

L'objet de cet article est de montrer, à partir d'études de terrain menées sur trois sites industriels, que les polluants semi-volatils organiques ou inorganiques présents dans les sols peuvent être remobilisés dans l'atmosphère en phase gazeuse et/ou particulaire sous certaines conditions de température et d'humidité. La première étude concerne le suivi des émissions de HAP à partir du sol d'une ancienne décharge en cours de réhabilitation (Savoie) avec une comparaison saisonnière des mesures de flux de HAP émis en zone non réhabilitée et en zone réhabilitée. Le deuxième site est un site agricole en activité (Savoie) sur lequel les émissions de pesticides organochlorés dans l'atmosphère ont été suivies. Le troisième site d'étude se situe dans le département de la Loire et concerne une ancienne zone d'activité métallurgique où le sol est pollué par plusieurs métaux et pour lequel un

suivi saisonnier particulier sur l'arsenic a été mis en place.

1. Partie expérimentale

1.1. Sites de mesure

Pour des raisons de confidentialité, la localisation des sites de mesure ne sera pas indiquée. Le site d'une ancienne décharge en cours de réhabilitation se trouve en zone périurbaine d'une commune de 58 000 habitants en Savoie. Sa réhabilitation fait apparaître deux zones qui ont été instrumentées (figure 1) pour les mesures d'émission à partir du sol en 2011 et 2012.

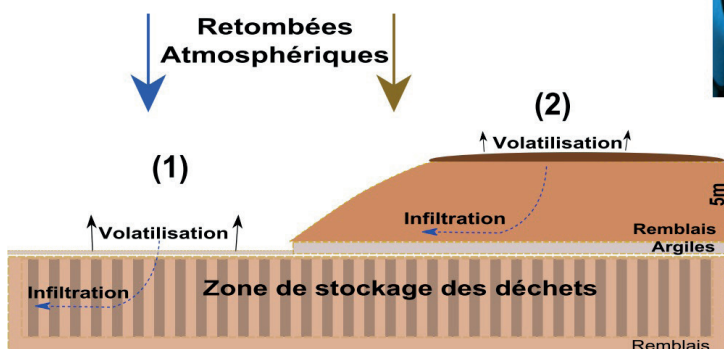


Figure 1.

Conception de la réhabilitation d'une ancienne décharge (Savoie) et mesures des émissions provenant de la zone non réhabilitée (1) et réhabilitée (2).

Design of the rehabilitation of a former landfill (Savoie) and measurements of emissions arising from the non-rehabilitated area (1) and the rehabilitated area (2).

Les zones agricoles considérées (Savoie) sont dédiées à la culture du maïs, à la production de poires et de noix. Le site de montagne pris comme référence est situé à la station de Crolles - Le Revard (Savoie). Les sols ont été prélevés en 2012 pour des expérimentations en enceinte climatique.

L'atelier de métallurgie impliqué dans la Loire se trouve au cœur d'une zone urbaine de 170 000 habitants. Il a été suivi en été 2012 et hiver 2013.

1.2. Instrumentations mises en œuvre

Émissions de COSV et As à partir du sol.
Puisqu'il n'existe pas de dispositif commercial permettant de recueillir les émissions provenant des sols, un préleveur spécifique a été développé (figure 2). Le préleveur répond à plusieurs contraintes : il couvre une surface au sol de 0,5 m², et la dépression maintenue à l'intérieur du préleveur par une pompe bas débit (0,3 m³/h) n'induit pas de vitesse de vent supérieure à 0,03 m/s, ni de chemin préférentiel.

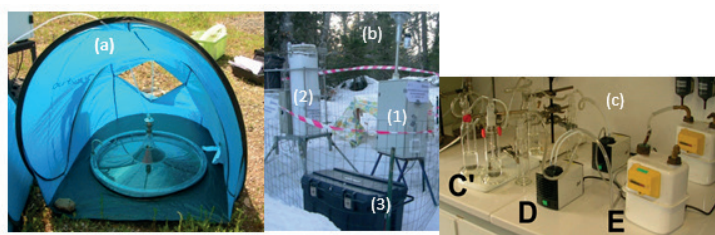


Figure 2.

(a) Préleveurs déployés sur site pour collecter les émissions de COSV du sol, associés à (b) des préleveurs classiques : (1) collecteur atmosphérique bas débit 1 m³/h équipé d'une tête PM₁₀ et (2) retombées atmosphériques sèches et humides. (c) Dispositif spécifique pour la collecte des métaux émis par les sols : (C') 2 barboteurs en série remplis de HNO₃, (D) pompe 0,3 m³/h et (E) compteur volumétrique. Sur site, cette chaîne de prélèvement est compactée à l'intérieur d'une malle (3).

(a) Home-made collector of SVOC emitted from soils, associated with (b) conventional devices: (1) low flow (1 m³/h) atmospheric collector equipped for PM₁₀ and gaseous detection (2) automatic dry and wet deposition. (c) Specific device for the collection of gaseous metals emitted from soils : (C') two traps in series filled with HNO₃, (D) pump 0.3 m³/h and (E) volumetric meter. On site, this last equipment (c) is compacted inside a trunk (3).

Pour évaluer la partition des polluants entre phase gazeuse et phase particulaire, l'air prélevé au sol traverse d'abord un filtre à particule en quartz (seuil de coupure à 0,3 μm) avant de passer au travers d'une mousse en polyuréthane (PUF) adsorbant les composés organiques gazeux, ou par deux barboteurs remplis d'acide nitrique (1M) pour l'arsenic. Le volume d'air pompé est mesuré à l'aide d'un compteur volumétrique à gaz avant d'être rejeté à l'extérieur.

Concentrations atmosphériques. Parallèlement au dispositif ci-dessus, l'analyse de l'air ambiant est systématiquement réalisée (phase gaz sur mousse PUF et particules PM_{10} sur filtre à quartz) à l'aide de dispositifs classiques (figure 2.b) ou de ceux implantés de manière pérenne par Air Rhône-Alpes (DA 80 Digital à $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) en zone urbaine (Loire).

Retombées atmosphériques. La collecte des dépôts atmosphériques secs et humides des polluants organiques est réalisée grâce à un préleveur automatisé Eigenbrodt UNS 130/E équipé d'une cellule infrarouge détectant les épisodes pluvieux. Sur l'ancien site métallurgique, une jauge Owen est installée pour recueillir les retombées totales en métaux.

Fréquence d'échantillonnage. Pour l'ensemble des expérimentations, la collecte des échantillons (filtres, mousses PUF et bains acides) s'est faite toutes les semaines sur 1 à 1,5 mois de prélèvement au cours d'une même saison, et pour chaque saison pendant une année. Seuls les dépôts secs et humides sont collectés en fin d'expérimentation, enregistrant 1 à 1,5 mois de retombées.

1.3. Chaînes analytiques retenues

Tous les matériels (sols, filtres, mousses) sont préalablement extraits avec des solvants organiques avant l'analyse des SVOC. Les filtres collectant l'As particulaire sont extraits à l'acide nitrique, et les bains acides issus des barboteurs sont eux analysés sans traitement préalable afin de quantifier l'arsenic gazeux. Les composés analysés sur les différents sites d'études sont les suivants :

- Décharge périurbaine : analyse de 15 HAP prioritaires de l'US-EPA en phase particulaire et gazeuse par HPLC/Fluorescence. La somme S_{15} HAP présents sur la zone du site non réhabilitée est de $3\,630 \mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec et $1\,760 \mu\text{g}/\text{kg}$ pour la zone réhabilitée.
- Sites agricoles : analyse de 15 pesticides organochlorés par GC/FID ou GC/MS (cf. tableau 1).
- Site urbain, activité métallurgique : analyse de l'As par ICP/MS, teneur en As dans le sol de $149 \text{ mg}/\text{kg}$ sol sec.

2. Bilan des flux de polluants émis par les sols

Pour chaque site, un bilan des flux saisonniers de polluants a été dressé en considérant le sol comme milieu de référence. Les émissions gazeuse et particulaire provenant du sol en direction de l'atmosphère (sorties) sont comptées positivement, alors que les retombées au sol de polluants, sèches et humides (entrées), sont comptées négativement. La différence entre entrées et sorties permet de rendre compte du fonctionnement du sol considéré, soit un comportent de type récepteur où les entrées seront supérieures aux sorties, soit de type émetteur où les sorties seront supérieures aux entrées, ou autre possibilité, celle d'un sol en équilibre avec l'atmosphère avec une compensation entre entrées et sorties.

2.1. Émission de HAPs à partir du sol de l'ancienne décharge

Les flux journaliers de HAPs (S_{15} HAPs) émis par le sol de la décharge, exprimés en $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, ont été mesurés à la fois sur une zone réhabilitée (ZR) et sur une zone non réhabilitée (ZNR), afin d'examiner l'influence de la réhabilitation sur la volatilisation des HAPs. La figure 3 fait apparaître les entrées, i.e. les retombées sèches (DD) et humides (WD) sur une échelle négative, et les sorties constituées par les émissions gazeuse (Gas) et particulaire (PM) sur une échelle positive.

La première observation est que les deux zones de la décharge réémettent des HAPs dans l'atmosphère à partir du sol quelle que soit la saison, avec des flux surfaciques (gaz et particules) compris entre 430 et $945 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ et entre 180 et $330 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour la ZNR et ZR respectivement. Dans les conditions imposées par le design du préleveur, les émissions de HAPs en phase gazeuse sont plus importantes que celles en phase particulaire dues à l'érosion du sol. L'étude des profils de HAPs dans chacune de ces phases montre qu'en phase gazeuse, seuls les HAPs les plus volatils sont retrouvés (du naphthalène au pyrène), et qu'en phase particulaire, seuls les HAPs de hautes masses moléculaires sont représentés (du benzo[a]anthracène à l'indénopyrène). Ce type de profil est en accord avec les résultats de la littérature en chimie atmosphérique (Piot, 2011).

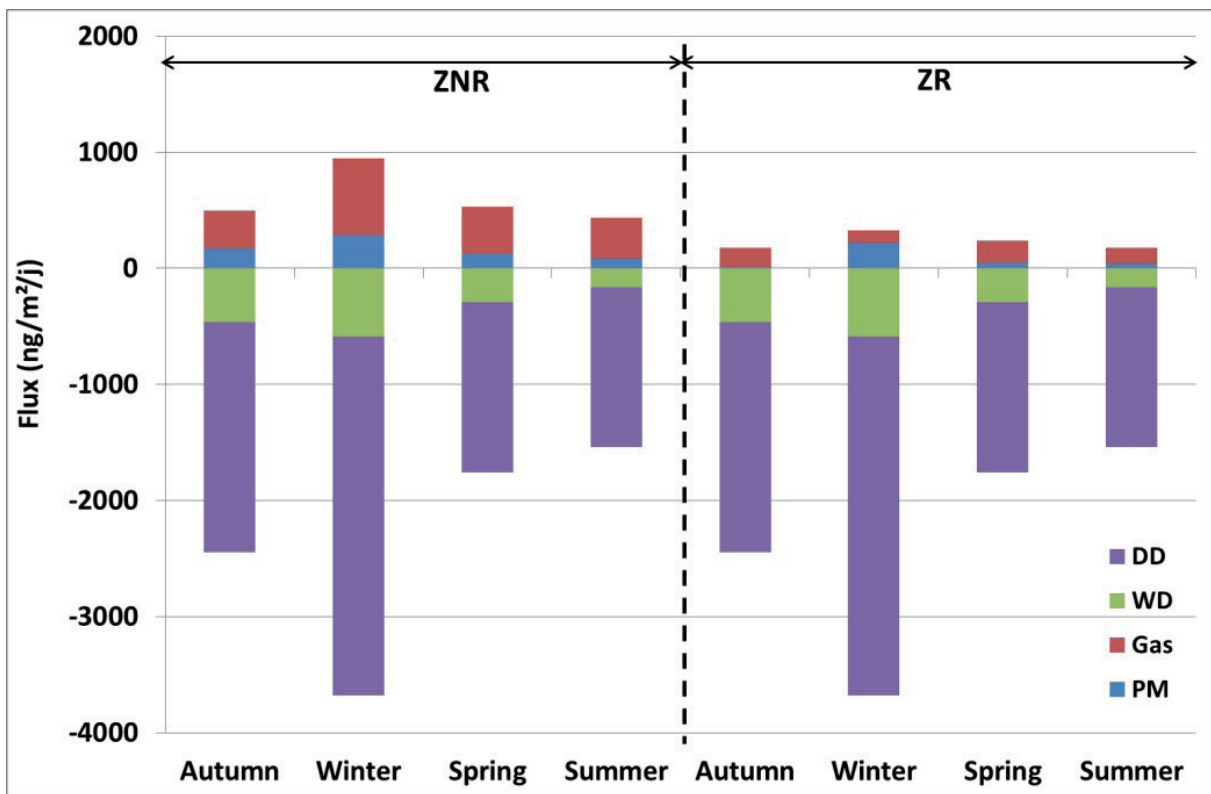


Figure 3.

Bilan de flux saisonnier des entrées/sorties à l'interface sol-air sur le site de l'ancienne décharge (Savoie). RS : retombées sèches, RH : retombées humides, Gas : phase gazeuse émise, PM : matière particulaire émise par le sol en zone non réhabilitée (ZNR) et en zone réhabilitée (ZR).

Seasonal input/output flows at the soil-air interface on the site of a former landfill (Savoie). RS : dry deposition, RH : wet deposition, Gas : gas phase emitted, PM : particulate matter emitted from the ground in the non-rehabilitated area (ZNR) and rehabilitated area (ZR).

Les bilans entrées/sorties des flux de HAPs montrent qu'au niveau de la décharge, les apports en HAPs par la voie atmosphérique (retombées sèches principalement) sont systématiquement supérieurs aux émissions à partir du sol (gazeuses principalement) quelle que soit la saison. Les réémissions de HAPs sont donc contrebalancées par de fortes retombées atmosphériques. Les valeurs enregistrées de ces dernières sont par ailleurs du même ordre de grandeur que celles de la littérature en zone suburbaine, comprises entre 157-1 294 ng.m⁻².j⁻¹ (Garban *et al.*, 2002).

Le deuxième point d'importance concerne le fort niveau de réémission des HAPs du sol en hiver par rapport aux autres saisons (figure 4). En hiver, l'atmosphère est fortement impactée par les activités humaines avec l'augmentation du nombre de sources primaires de HAPs, telles que le chauffage qui s'additionne aux activités industrielles et au trafic routier récurrents (Piot, 2011 ; Golly, 2014). Les concentrations atmosphériques pour la S₁₅-HAPs gazeux et

particulaires enregistrées en hiver au droit de la décharge varient entre 50 et 190 ng/m³ (contre 8 et 20 ng/m³ en été), et le flux de retombées totales correspondant en hiver est également conséquent avec 3 690 ng/m².j, contre 1 535 ng/m².j en été. La forte réémission de HAPs à partir du sol (940 ng/m².j), notamment à 30 % sous forme particulaire, pourrait s'expliquer simplement par une remobilisation rapide des HAPs particulaires fraîchement déposés aux sols ainsi que des HAPs gazeux. En effet, en présence d'un sol gelé, ce qui est le cas en hiver sur la décharge, le fonctionnement du sol diffère fortement. Les phénomènes d'adsorption et de diffusion des polluants dans une porosité du sol réduite par le gel de la solution du sol sont très limités.

Cependant, s'il s'agissait juste de la réémission des HAPs déposés au sol de la décharge, l'évolution des flux devrait suivre scrupuleusement celle des dépôts atmosphériques. Or, en automne, les retombées

sèches et humides sont plus importantes qu'au printemps, alors que les réémissions sont plus faibles en automne qu'au printemps. Ceci montre qu'en dehors de l'hiver, un deuxième phénomène se substitue et/ou se juxtapose au premier lié très probablement aux conditions météorologiques. L'évolution des émissions totales de HAPs à partir du sol n'est pas, comme attendu, liée à la température extérieure, et donc à un simple effet thermique entraînant la volatilisation. L'évolution des émissions semble par contre corrélée à celle de l'humidité de l'air, avec un maximum en hiver et un minimum en été. En absence de tout phénomène de précipitation, l'humidité de l'air est liée à celle du sol. Dans la journée, l'eau du sol s'évapore (minimum d'humidité du sol, RH de l'air faible, température haute), et la nuit l'humidification du sol augmente par capillarité et dépôt de rosée avec un maximum d'humidité

au lever du soleil et RH de l'air élevée pour une température minimum (Escorihuela, 2005). Cela signifie que les émissions de HAPs sont en partie gouvernées par les cycles d'humidification et d'assèchement des sols. Excepté l'hiver, qui est un cas particulier, une forte humidité de l'air et du sol conduit à de fortes émissions (printemps) et inversement en été (figure 4).

Si, sur les zones réhabilitée et non réhabilitée de la décharge, les retombées totales sont les mêmes, les flux de HAPs réémis sont cependant différents. Cela confirme qu'il ne s'agit pas seulement d'une réémission des HAPs tombés au sol, mais que les échanges sol-air dépendent aussi étroitement de la nature du sol et de son stock initial en HAPs. La couverture végétale de la ZR, plus riche en matière organique que la ZNR, permet d'atténuer les émissions de HAPs d'un

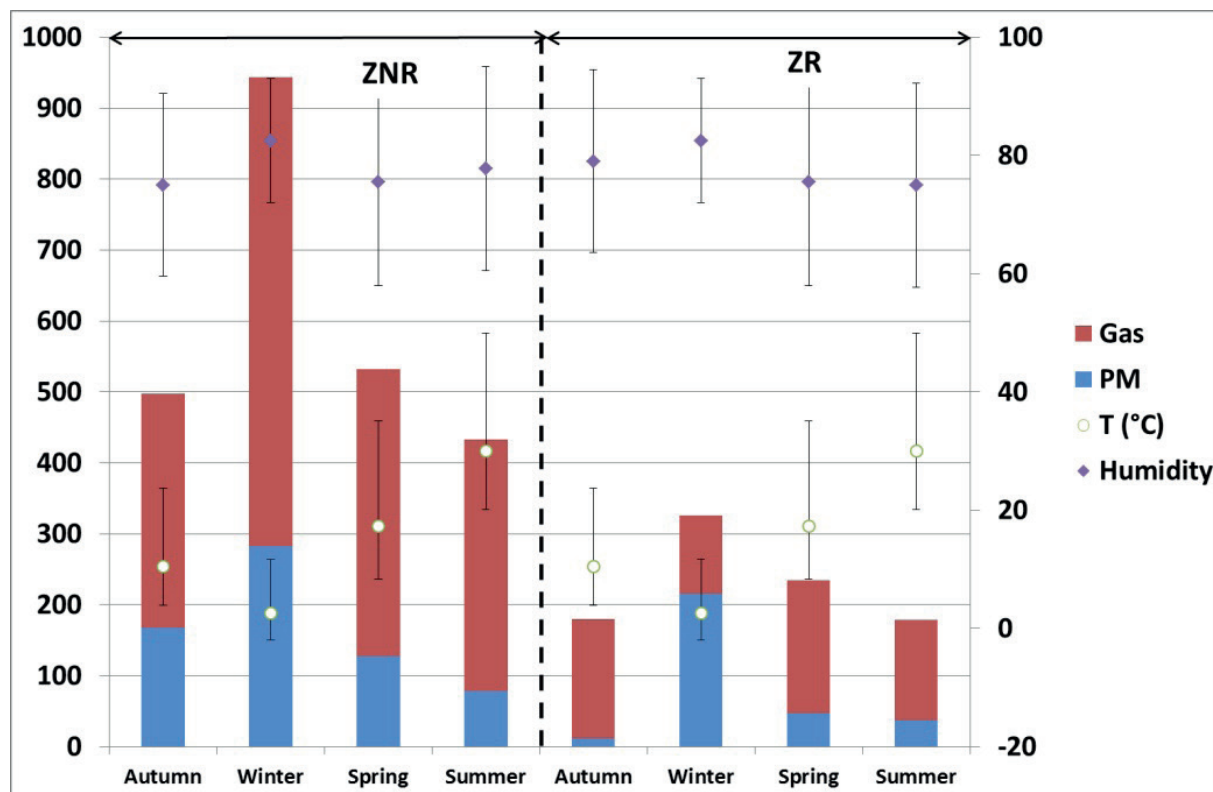


Figure 4.

Évolutions de la température et de l'humidité de l'air en relation avec les émissions de HAPs (gaz et particules) à partir du sol de la décharge en zones non réhabilitée (ZNR) et réhabilitée (ZR).

Changes in temperature and humidity of the air vs the emissions of PAHs (gas and particle) from the soil of the discharge in a non-rehabilitated area (ZNR) and a rehabilitated area (ZR).

facteur variant entre 2,3 et 2,9 selon les saisons. La plus forte atténuation est obtenue en hiver, période critique où les émissions atmosphériques des sources primaires sont les plus importantes. La réhabilitation permet donc de réduire l'impact des émissions des HAPs en provenance de la décharge. Il est possible d'envisager que ce même effet soit observé pour d'autres types de COSV potentiellement émis par les décharges (BTEX, PCB).

2.2. Émissions de pesticides à partir de sols agricoles, étude en enceinte climatique

Trois types de sol agricole ont été testés vis-à-vis de l'émission des pesticides en direction de l'atmosphère, correspondant chacun à un type de culture : maïs, noix et poires. Les profils des sols en pesticides diffèrent en fonction du type de culture (tableau 1). La culture du maïs est celle qui impose l'utilisation de la plus grande variété de pesticides, avec 10 pesticides quantifiés par rapport aux deux autres cultures ciblées. Parallèlement à ces 3 sites, un sol de référence a également été sélectionné, éloigné de toutes sources primaires de pesticides : il s'agit d'un site de montagne (Savoie). Il s'est avéré cependant que le sol de ce dernier site, soumis à aucune pratique agricole, contenait 5 des pesticides rencontrés en vallée, démontrant que les sols de montagne sont soumis à des apports atmosphériques à courte distance de la plaine (250 m) vers des sites d'altitude (1 500 m). La réémission des pesticides dans l'atmosphère à partir des sols semble bien un phénomène incontournable.

Type de sol	Herbicide	Insecticide	Fongicide	S ₁₆ pesticides (µg/kg sol sec)
Sous maïs	cis-Chlordane, Endosulfan Butachlor, Metolachlor	4, 4' DDT Heptachlore Aldrin	Chloroneb Chlorothalonyl Etridiazole	18 ± 2
Sous poirier	Alachlor, Metolachlor Metribuzin, Atrazine Simazine		Chlorothalonyl	30 ± 15
Sous noyer	trans-Chlordane, Metolachlor	Heptachlore	Chloroneb Chlorothalonyl	21 ± 6
Montagne (brunisol)	Endrin, Endosulfan	4, 4' DDT Heptachlore	Chlorothalonyl	14 ± 5

Tableau 1.

Nature et quantités de pesticides retrouvés dans différents types de sols agricoles et de montagne (Savoie).

Nature and amount of pesticides present in different kind of agricultural soils and mountain soil (Savoie).

Malgré leur interdiction depuis de nombreuses années en France, certains pesticides comme le DDT (1972), l'heptachlore (1987), l'endrin (1992), l'atrazine (2003) et l'endosulfan (2007) sont encore aujourd'hui retrouvés dans les sols cultivés, démontrant leur forte persistance dans l'environnement.

L'étude menée ici a consisté non seulement à confirmer que les pesticides pouvaient être remobilisés dans l'atmosphère, mais surtout à évaluer l'influence de l'humidité du sol sur ce phénomène. Des expérimentations ont ainsi été réalisées en enceinte climatique permettant un contrôle simultané de la température fixée à 30 °C et de l'humidité de l'air fixée à 75 % RH (conditions climatiques moyennes rencontrées sur sites). La figure 5 montre la configuration des microcosmes dans l'enceinte climatique.

Les flux totaux de pesticides à l'émission (gaz et particules) issus des différents sols

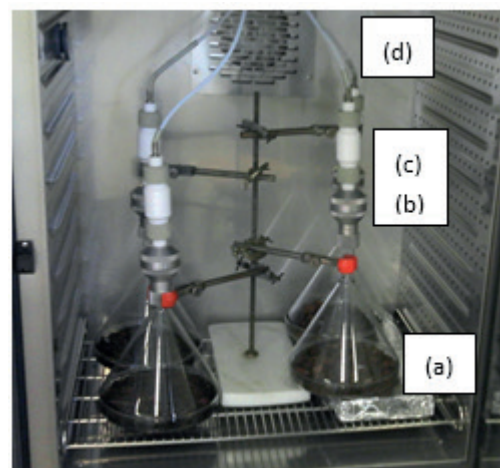


Figure 5.

Microcosmes en enceinte climatique permettant l'évaluation des émissions de pesticides à partir de différents sols agricoles. (a) 4 dispositifs de sol agricole, de 0,031 m² de surface, (b) Porte-filtre, (c) PUF et (d) vers les 4 pompes bas débit (0,3 m³/h) placées à l'extérieur de l'enceinte.

Microcosms in a climatic chamber, allowing the determination of pesticides emissions from various agricultural soils. (a) 4 devices of agricultural soil, for a 0.031 m² surface, (b) filter holder, (c) PUF and (d) toward 4 low flow pumps (0,3 m³/h) placed outside of the chamber.

agricoles et de montagne ont été mesurés pour deux expérimentations mettant en jeu (A) un

dessèchement continu des sols sur une période de 6 jours (RH des sols variant de $17\pm 3\%$ à $3\pm 1\%$) et (B) une humidité des sols maintenue constante à $32\pm 8\%$ sur 6 jours (figure 6). Les valeurs de flux obtenues se situent dans la gamme basse de celles enregistrées dans d'autres études pour l'alachlor et l'atrazine, de 870 à 4 320 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$, et de 17 à 870 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ respectivement (Bedos *et al.*, 2009 ; Briand *et al.*, 2003).

Les flux émis de pesticides sont beaucoup plus importants lorsque l'humidité du sol diminue au cours du temps, en accord avec un phénomène de volatilisation de la solution du sol contenant les polluants les plus solubles (metolachlor avec 530 mgL^{-1} , Etridiazole, atrazine, butachlor). À l'inverse, des sols saturés en eau limitent les émissions de par le remplacement de la phase gazeuse du sol par la mise en solution du sol dans l'eau. L'émission des pesticides dans l'atmosphère par l'intermédiaire de la volatilisation de l'eau s'accompagne probablement d'autres mécanismes, nécessaires pour appréhender le cas particulier des pesticides très peu solubles dans l'eau, tels que le 4,4' DDT (0,001 mgL^{-1}) et l'heptachlore (0,056 mgL^{-1}), et également très

peu volatils (pression de vapeur de 0,4 et 1,4 Pa respectivement). La partition des composés émis montre que ces derniers sont présents à 35 % en phase particulaire et 65 % en phase gazeuse. L'assèchement des sols entraînerait donc, à la suite de la volatilisation de la solution du sol ou de manière simultanée, le départ de ces pesticides associés aux particules de sol.

Une expérience complémentaire a été réalisée à partir du sol sous poirier afin d'étudier l'influence des cycles d'assèchement et d'hydratation sur les flux de pesticides émis. La figure 7 montre que le sol possède toujours après trois semaines la capacité à émettre dans l'atmosphère des pesticides, et que la part du particulaire augmente fortement. L'humidification des sols participe également à l'érosion du sol, et l'assèchement permet par la suite de remobiliser de nouvelles particules dans l'atmosphère. Il s'avère donc que les échanges sol-air de pesticides soient gouvernés par l'évapotranspiration des sols.

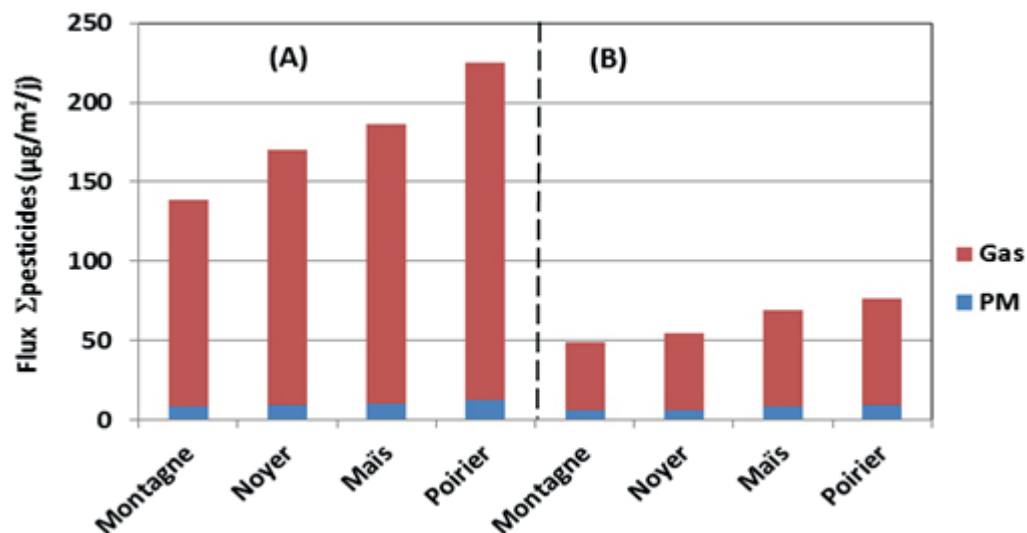


Figure 6.

Émissions de pesticides à partir de sols agricoles et de montagne (référence).
Comparaison entre des périodes d'assèchement des sols (A) et d'humidité constante (B).

*Emissions of pesticides from agricultural soils and mountain soil as reference.
Comparison between periods of soils drying (A) and of constant humidity (B).*

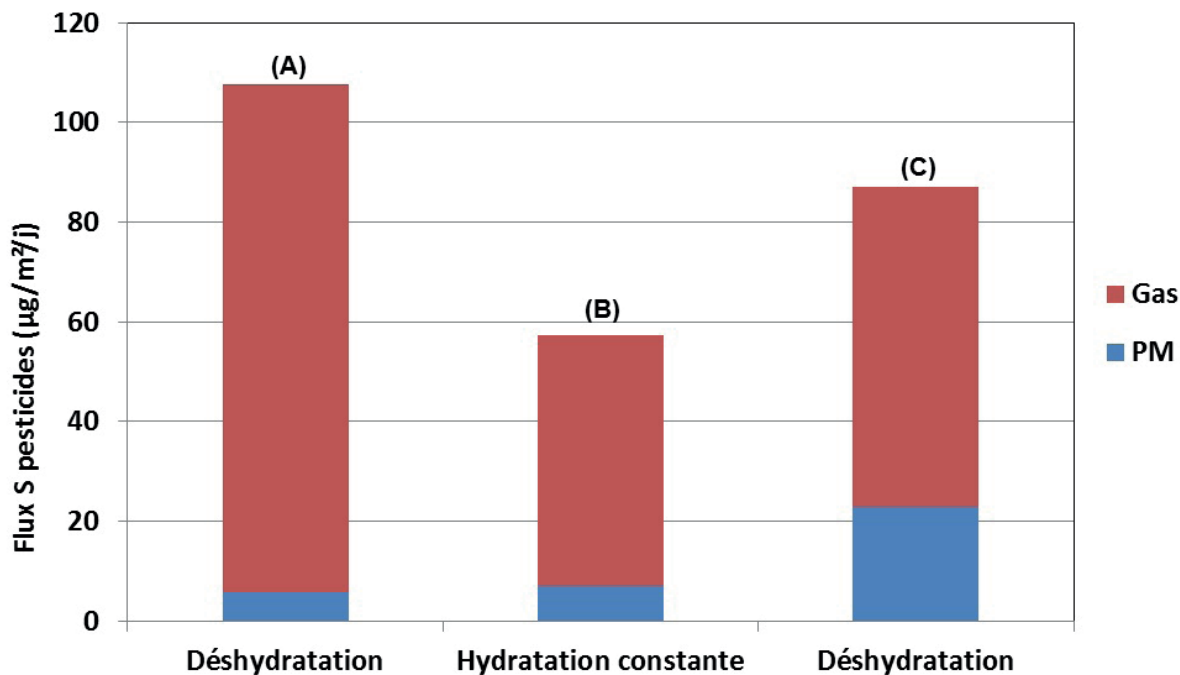


Figure 7.

Variation des flux de pesticides émis à partir d'un sol sous poirier, après (A) déshydratation : RH du sol de 17 % à 3 % ; (B) ré-humidification : RH du sol constante = 21 % ; puis (C) déshydratation : RH du sol de 21 % à 6 %.

Variation of pesticides flows emitted from soil under pear tree, after (A) dehydration: soil RH from 17% to 3%; (B) re-humidification: constant soil RH= 21%; then (C) dehydration: soil RH from 21% to 6%.

2.3. Émission d'arsenic (As) à partir du sol d'un ancien site métallurgique

L'arsenic, le cadmium, le nickel et le plomb sont les métaux réglementés en air ambiant par la directive européenne 2004/107/CE du conseil du 15 décembre 2004, qui a fixé pour ces quatre métaux des valeurs cibles (respectivement 6, 5, 20 et 500 ng/m³ en moyenne annuelle). En Rhône-Alpes, l'application de cette directive a notamment conduit à la mise en place d'une surveillance continue de 15 métaux sur plusieurs sites de la région. Les émissions proviennent essentiellement du trafic automobile (V, Zn) et de l'industrie manufacturière (Zn). En 2006 et 2007, les niveaux mesurés sur une des stations de référence urbaine de la Loire ont présenté un dépassement de la valeur cible concernant l'arsenic. Il s'agit du seul dépassement concernant l'arsenic mesuré jusqu'à ce jour en Rhône-Alpes. Suite à cet épisode, une baisse

des concentrations a été observée à partir de 2008. Toutefois les niveaux d'arsenic mesurés dans l'agglomération stéphanoise restent encore supérieurs à ceux mesurés ailleurs dans la région.

Les sols dans la Loire possédant un fond géologique important en arsenic, la question d'un échange sol-air par volatilisation ou érosion éolienne des sols se posait. L'objectif de l'étude était dans un premier temps de transposer la technique mise au point pour la quantification des émissions de COSV à l'émission de métaux et métalloïdes puis, dans un deuxième temps, d'évaluer les flux de métaux émis dans l'atmosphère par le sol d'un ancien site industriel métallurgique de Saint-Étienne. Si des analyses sur 33 éléments (métaux et non métaux) ont été systématiquement réalisées dans le cadre de cette étude pour le sol, les émissions du sol et à l'ambient, seuls les résultats concernant l'arsenic sont présentés dans ce travail. À titre d'information, la présence des 4 métaux

réglementés (As : 149 ; Cd : 2 ; Ni : 36 et Pb : 72 mg/kg sol sec) est bien enregistrée sur ce site.

Le bilan complet des entrées et sorties en As à partir du sol a été dressé pour les deux saisons ciblées par l'étude, l'été et l'hiver. La figure 8 montre que non seulement l'As peut être remobilisé dans l'atmosphère à partir d'un sol contaminé, mais aussi qu'il se trouve minoritairement sous forme particulaire (24 %), contrairement à ce qui était attendu, et majoritairement sous forme gazeuse à 76 %. Il faut préciser que les particules émises au niveau du sol sont de diamètre supérieur au seuil de coupure des filtres en quartz de 0.22 µm, et que la fraction inférieure à ce seuil de coupure est considérée comme faisant partie de la phase gazeuse. Par ailleurs, à l'ambient, seul l'As particulaire est pris en compte (PM₁₀). La présence d'As à l'état gazeux a déjà été référencée dans la littérature, avec notamment la présence de monométhylarsine (H₂As(CH₃)), diméthylarsine (HAs(CH₃)₂) d'arsenate (H₃AsO₄) et d'arsine (AsH₃) (Matschullat, 2000).

Les moyennes des émissions particulaires d'As à partir du sol sont de 6 ng/m²/j en été contre 11,4 ng/m²/j en hiver, et de 28,6 ng/m²/j en été pour

la phase gazeuse. Aucune phase gazeuse n'est détectée en hiver. Durant ces mêmes périodes, les concentrations moyennes en As particulaire enregistrées dans l'atmosphère en été sont moins importantes qu'en hiver, avec respectivement de 1,2 et 3,4 ng/m³. En revanche, les flux totaux en As déposés au sol sont supérieurs en été qu'en hiver. Ce constat s'explique par le fait que l'été 2012 sur Saint-Étienne a été très pluvieux, avec un cumul de précipitations de 266 mm, contre 119 mm d'eau en hiver 2013. Ces événements météorologiques ont rabattu au sol l'As présent dans l'atmosphère, diminuant de fait les concentrations en ambient.

L'été enregistre en effet un flux total moyen d'As émis de 35 ng/m²/j, constitué à 82 % de dérivés gazeux de l'As, contre 11 ng/m²/j en hiver, constitué à 100 % d'As particulaire. Le processus d'émission d'As en période hivernale s'avère différent de celui observé en été, puisqu'aucune production d'As gazeux n'apparaît. Comme dans le cas des pesticides, il semble probable que l'As déposé au sol par l'intermédiaire des retombées totales puisse être remobilisé rapidement, en conjonction avec des conditions météorologiques très favorables en été, forte humidité du sol

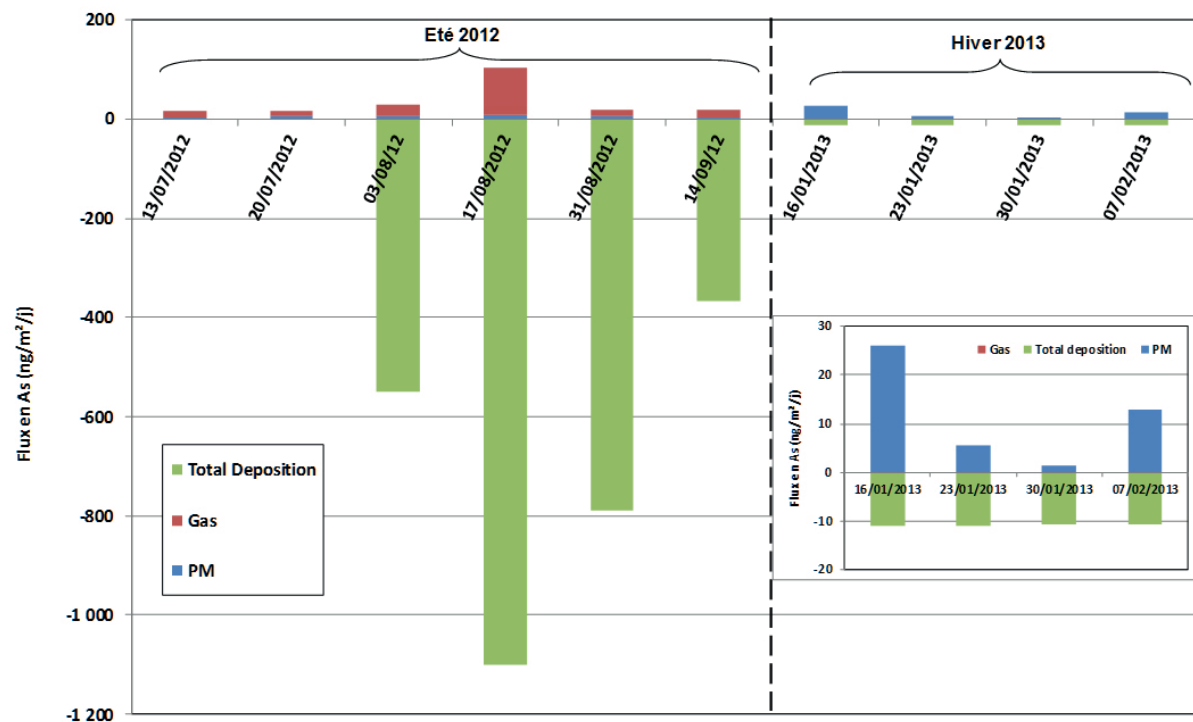


Figure 8. Bilan entrées/sorties des flux d'As sur un site industriel (Loire).
Input/output of As flows on an industrial site (Loire).

associée à de fortes températures. En hiver, la plage de température enregistrée (-5 °C à +18 °C) sur Saint-Étienne ne permet pas la volatilisation de l'As, ni directement sous forme gazeuse (volume de la phase gazeuse du sol limitée par l'augmentation du volume de la solution du sol), ni sous forme dissoute. Il est possible d'envisager que le gel et dégel favorisent l'augmentation de la part de l'As particulaire par rapport à l'été où la plage de température (+15 à + 45 °C) permet au contraire la volatilisation de l'As sous toutes ses formes.

Le bilan net (différence entre entrées et sorties) des flux d'As au droit du site montre qu'en été le sol se comporte comme un récepteur avec un enrichissement en As grâce aux retombées atmosphériques. Par contre, en hiver, le sol apparaît globalement à l'équilibre au niveau des échanges sol-air puisque les émissions totales (gaz+particule) en As sont en moyenne de 11,4 ng/m²/j et les dépôts de 10,8 ng/m²/j. Néanmoins, en début et fin de campagne, le sol contaminé apparaît ponctuellement comme un émetteur d'As (figure 8 au 16/01/13 et 07/02/13). Malgré des émissions significatives d'As à partir du sol, le maintien au niveau régional des sources primaires d'émission d'As continuera *in fine* à perpétuer le cycle de volatilisation/dépôt de l'As.

Conclusions

Ce travail a montré que le préleveur des émissions (gaz et particules) du sol permettait de tirer des premières conclusions sur des études menées sur des sites industriels, et que les expérimentations en enceinte climatique étaient utiles dans la compréhension des mécanismes d'émission. Il s'avère ainsi que la réhabilitation de l'ancienne décharge située en Savoie a permis de réduire d'un facteur 2 à 3 les flux de HAPs émis par le sol. Les bilans de flux entrée/sortie indiquent que si le sol de la décharge, partie réhabilitée et non réhabilitée, émettait des HAPs en direction de l'atmosphère, il n'en demeurerait pas moins le réceptacle de la pollution atmosphérique locale et régionale (barrière géographique de proximité jouée par le massif montagneux des Bauges). Le rôle d'émetteur secondaire des sols est masqué par celui de récepteur. Le site demeure donc sous influence directe des sources primaires d'émissions locales ou régionales de HAPs.

La saisonnalité des émissions enregistrée au niveau des HAPs a conduit à examiner le rôle de

la température, de l'humidité de l'air et du sol sur les émissions de pesticides présents sur des sols agricoles. Il apparaît que l'assèchement continu du sol favorise les émissions et qu'au contraire le maintien d'une humidité constante du sol limite les émissions d'un facteur 1,9. La succession de cycles d'assèchement et de réhumidification du sol a montré par ailleurs que la capacité du sol à émettre était toujours présente, même si celle-ci diminuait d'environ 20 %. Le mécanisme d'émission suggéré s'apparenterait à celui d'un entraînement à la vapeur d'eau des pesticides, à la fois dissous et sous forme particulaire.

Comme les COSV, des flux d'As gazeux et particulaire émis à partir d'un sol contaminé d'un ancien site industriel (Loire) ont pu être mis en évidence. Ces transferts sol-air s'effectuent soit par remise en suspension de particules de sol, soit par volatilisation. La part de l'As volatil apparaît majoritaire en été par rapport au particulaire, alors que cette dernière phase devient unique en hiver.

Les différentes études présentées démontrent finalement la capacité des sols à émettre, sous forme gazeuse et/ou particulaire, à la fois des composés organiques semi-volatils et des composés inorganiques. Les émissions sont fortement dépendantes des saisons et donc des conditions météorologiques : température, humidité de l'air et du sol. Les sols apparaissent donc comme une source secondaire possible d'émission de HAPs, pesticides et d'As. Ce rôle doit être mis en perspective des retombées totales sèches et humides, qui s'avèrent généralement bien supérieures aux émissions des sols des sites étudiés. Le bilan global est que les sols constituent majoritairement aujourd'hui un puits pour l'ensemble des polluants, tant que perdureront les sources primaires d'émission. Seul cas observé dans ces travaux, le sol contaminé par l'As est apparu ponctuellement comme émetteur ou pour le moins à l'équilibre sol-air en hiver.

Il semble possible à l'avenir que la méthodologie développée puisse permettre de déterminer les flux de polluants gazeux et particulaires de toutes natures émis à partir d'un sol, afin d'établir un cadastre d'émissions secondaires, complémentaire à celui des émissions primaires, à des fins de prévision de la pollution atmosphérique et, à terme, d'évaluation de l'exposition des populations aux polluants atmosphériques persistants.

Références

- Aamot E, Steinnes E, Schmid R. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: Impact of long range atmospheric transport. *Environmental Pollution*, n° 92, p. 275-280.
- BASOL. [En ligne]: <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/tableaux/home.htm>, consulté le 21/02/2016.
- Bedos C, Cellier P, Calvet R *et al.* (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*, n° 22 p. 21-33.
- Besse J. (2013). « Dynamique des micropolluants semi-volatils: transferts à l'interface sol-air ». Thèse, université de Grenoble.
- Breivik K, Vestreng V, Rozovskaya O, Pacyna JM. (2006). Atmospheric emissions of some POPs in Europe: a discussion of existing inventories and data needs. *Environmental Science & Policy*, n° 9, p. 663-674.
- Buchauer MJ. (1973). Contamination of soil and vegetation near a zinc smelter by zinc, cadmium, copper, and lead. *Environmental Science & Technology*, n° 7, p. 131-135.
- CITEPA. (2015). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en
- France - Format SECTEN.
- Dalla Valle M, Jurado E, Dachs J. *et al.* (2005). The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: implications for global cycling. *Environmental Pollution*, n° 134, p. 153-164.
- De Leeuw FA. (2002). A set of emission indicators for long-range transboundary air pollution. *Environmental Science & Policy*, n° 5, p. 135-145.
- Escorihuela MJ. (2005). Estimation de l'humidité du sol à partir de données radiométriques en bande-L: préparation de la mission SMOS. Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- Favez O, El Haddad I, Piot C *et al.* (2010). Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos. Chem. Phys*, n° 10, p. 5295-5314.
- Golly B. (2014). « Étude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particuliers en vallées alpines: apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs ». Thèse, université de Grenoble.
- Gouin T, Mackay D, Jones KC *et al.* (2004). Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution*, n° 128, p. 139-148.
- Hageman KJ, Bogdal C, Scheringer M. (2015). *Comprehensive Analytical Chemistry*, Ed. YZ Eddy, p. 363-387.
- Jones KC, Duarte-Davidson R. (1997). Transfers of Airborne PCDD/Fs to Bulk Deposition Collectors and Herbage. *Environmental Science & Technology*, n° 31, p. 2937-2943.
- Jones KC, de Voogt P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, n° 100, p. 209-221.
- Lamon L, Dalla Valle M, Critto A, Marcomini A. (2009). Introducing an integrated climate change perspective in POPs modelling, monitoring and regulation. *Environmental Pollution*, n° 157, p. 1971-1980.
- Lohmann R, Breivik K, Dachs J, Muir D. (2007). Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environmental Pollution*, n° 150, p. 150-165.
- Macdonald RW, Mackay D, Li YF, Hickie B. (2003). How Will Global Climate Change Affect Risks from Long-Range Transport of Persistent Organic Pollutants? *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, n° 9, p. 643-660.
- Matschullat J. (2000). Arsenic in the geosphere - a review. *Science of The Total Environment*, n° 249, p. 297-312.
- Nam JJ, Thomas GO, Jaward FM *et al.* (2008). PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, n° 70, p. 1596-1602.
- Nizzetto L, Jarvis A, Brivio PA *et al.* (2008). Seasonality of the Air-Forest Canopy Exchange of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, n° 42, p. 8778-8783.
- Ockenden WA, Breivik K, Meijer SN *et al.* (2003). The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution*, n° 121, p. 75-80.

- Piot C. (2011). « Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes: caractérisation chimique et sources d'émissions ». Thèse, université de Grenoble.
- Shen H, Huang Y, Wang R *et al.* (2013). Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions. *Environmental Science & Technology*, n° 47, p. 6415-6424.
- Steinnes E, Allen RO, Petersen HM *et al.* (1997). Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport. *Science of The Total Environment*, n° 205, p. 255-266.
- Sweetman AJ, Jones KC. (2000). Declining PCB Concentrations in the U.K. Atmosphere: Evidence and Possible Causes. *Environmental Science & Technology*, n° 34, p. 863-869.
- Van Pul WA, de Leeuw FA, van Jaarsveld JA *et al.* (1998). The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere*, n° 37, p. 113-141.
- Vinten AJ, Yaron B, Nye PH. (1983). Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n° 31, p. 662-664.
- Wania F, MacKay D. (1996). Peer Reviewed : Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, n° 30, p. 390A-396A.