HAL
open science

Dynamique des micro-polluants semi-volatils : transferts à l'interface sol-air

Julie Besse Besse-Deleaval

To cite this version:

Julie Besse Besse-Deleaval. Dynamique des micro-polluants semi-volatils : transferts à l'interface sol-air. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENA018 . tel-00976002

HAL Id: tel-00976002

https://theses.hal.science/tel-00976002

Submitted on 10 Apr 2014

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Julie BESSE-DELEAVAL

Thèse dirigée par **Bernard DAVID**

préparée au sein **du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement**
et de **l'école doctorale SISEO**

Dynamique des micro-polluants semi-volatils : transferts à l'interface sol-air

Thèse soutenue publiquement le **27 septembre 2013**,
devant le jury composé de :

Monsieur, Jean-Luc BESOMBES
Professeur à l'Université de Savoie - LCME, Président
Madame, Suzanne ALLAIRE
Professeur à l'Université de Laval - Québec (Canada), Rapporteur
Monsieur, Joan GRIMALT
Professeur au CSIC - Barcelone (Espagne) , Rapporteur
Monsieur, Guillaume BRULFERT
Docteur Ingénieur de recherche à Air Rhône-Alpes, Examinateur
Monsieur, Bernard DAVID
Maître de Conférences HDR à l'Université de Savoie - LCME, Directeur de thèse

La réussite ne se matérialise pas uniquement dans le futur mais elle commence au moment de la décision et continue jusqu'au moment où l'on y parvient.

Proverbe chinois

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Bernard David, pour m'avoir choisi afin de mener ce travail de recherche et d'avoir accepté de m'encadrer tout au long de ces trois années. Merci pour son aide, ses conseils et son soutien qui m'ont permis d'achever ces travaux. Merci pour la confiance qu'il m'a accordée.

Merci à Jean-Luc Besombes, qui a assuré le rôle de directeur jusqu'à la soutenance d'HDR de Bernard. Un grand merci pour tous ses conseils en chromatographie et en chimie de l'air.

Mes remerciements vont ensuite à Emmanuel Naffrechoux et Micheline Draye, directeur et directrice adjointe du laboratoire, qui m'ont accueillie au LCME, m'ont donnée les moyens nécessaires pour assurer le bon déroulement de mon travail de recherche et qui ont toujours été disponibles en cas de besoin.

Je sais grée aux membres du jury, Mme Suzanne Allaire, M Joan Grimalt et M Guillaume Brulfert, d'avoir accepté d'évaluer ce travail, de lire ces quelques 200 pages du manuscrit et d'être venus à ma soutenance.

Je tiens également à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, par l'intermédiaire de l'école doctorale SISEO, de m'avoir accordée ce financement de recherche et permis de mener à bien ces travaux.

Je remercie également le CISALB de nous avoir permis d'utiliser leur site pour mener à bien nos études, notamment Renaud Jalinoux. Merci à Bruno et Fred pour les parcs et les accès que vous m'avez fait. Je sais grée à la station de Savoie Grand Revard et à l'équipe du refuge de Crolles de nous avoir donné accès au courant.

A special thank you goes to the professor Franck Wania and his team for hosting me for one month. Thank you Xiaming, Chen, Abha, Matt, Anya and John for the good times spent with you.

Je remercie maintenant toutes les personnes qui ont participé à ce travail. Tout d'abord un Énorme Merci à Joël Suptil sans qui le "tadjine" et autres supports à PUF n'auraient jamais vu le jour. Il était toujours là quand on avait besoin de lui, même après son départ en retraite. Merci également à Philippe Fanget qui a remplacé Jo. Dans la boue ou la neige, il a toujours été disponible pour m'aider dans la mise en place du matériel. Un grand Merci à Jean-Charles Francony pour sa bonne humeur et ses petites chansons. Sans cela, les moments d'évaporation et de grattage de bouteilles auraient été bien long. Il a toujours été d'un grand soutien pour réparer les bobos des machines. Je remercie

Nathalie Cottin pour son aide en GC-MS et autres techniques analytiques.

Je n'oublie pas toutes les autres personnes du labo et le personnel des TP, pour leur bonne humeur et les bons moments passés en pause et autres. Un Merci plus particulier à Violaine, Anne, Benjamin, Yann, Liliane, Christine, Sara, Sylvain, Laurence, Céline, Nicolas ... sans oublié les anciens thésards et post-doc : Tamara, Marion, Grégory, Hanen et Youssouf.

Merci à Sophie, Roman et Audrey des stagiaires passés au laboratoire qui m'ont permis d'avancer dans mes manip', mais surtout pour les bons moments de rigolades avec "M. Carlos" par exemple.

Je remercie tous mes amis thésards de Grenoble : Adeline B., Adeline R., Jean-Didier, Baptiste, Nicolas et Ha pour ces soirées et autres moments passés avec vous. Il faut bien ça pour se détendre ... Merci Kirsten pour tes petits sourires.

Je termine ces remerciements par ma famille. Tout d'abord mes parents sans qui je n'aurais pas pu faire ces études, ils m'ont toujours fait confiance et été là quand il le fallait. Merci pour ces pauses déjeuner, ces sorties de vélo et de ski qui m'ont permis d'évacuer tous les soucis. Merci à ma sœur Marie et à sa petite famille Fabien son mari et les deux petits fauves Thomas et Hugo et leurs réconforts "Tata" ; à Grand-mère qui m'a toujours soutenue, à mes beau-parents. Merci à mon mari, Flavien, pour ce beau mariage et ce voyage ont fait de cette troisième année de thèse quelque chose de plus serein. On a su s'aider quand on en avait besoin. Merci à Rouxy, mon chat, pour ton aide pendant la rédaction ... surtout quand tu as voulu te coucher sur l'ordinateur.

Merci à tous, très sincèrement
Julie

Table des matières

Remerciements iii
Table des matières 1

Abréviations 3

Introduction 5

I Synthèse bibliographie 7

1 Problématiques à l'interface sol-atmosphère 9
1.1 Cycle des polluants organiques dans l'environnement 11
1.2 Échanges sol-air : état de l'art 31
1.3 Contexte des travaux de recherche 39
1.4 Les Composés Semi-Volatils 41

II Matériels et méthodes 51

2 Techniques de prélèvement et méthodes analytiques 53
2.1 Études des échanges sol-air en laboratoire 55
2.2 Campagne de terrain 57
2.3 Analyses physicochimiques des sols 61
2.4 Extraction des COSV 71
2.5 Analyse et quantification des COSV 72
2.6 Analyse et quantification des métaux 78

III Résultats et discussions 81

3 Évaluation des paramètres régulant les échanges à l'interface sol-air en microcosme 83
3.1 Étude cinétique des échanges sol-air en HAP 85
3.2 Influence de la température de l'air 86
3.3 Influence de l'humidité relative de l'air 100
3.4 Influence de l'humidité du sol 103
3.5 Conclusions sur les paramètres influençant les échanges sol-air 108

4 Études des échanges de polluants à l'interface sol-air : campagne de terrain 109
4.1 Étude cinétique des échanges sol-air en HAP 111
4.2 Site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac en cours de réhabilitation . . 112
4.3 Site de montagne du Massif des Bauges : Refuge de Crolles 128
4.4 Échanges de métaux à l'interface sol-air 147
4.5 Conclusions générales 162

5 Les modèles prédictifs des échanges de COSV à l'interface sol-air 163
5.1 Le modèle SOIL © 165
5.2 Les modèles LEVEL © 172
5.3 Conclusions 179

6 Conclusions et perspectives 183

Table des figures 194

Liste des tableaux 196

Annexes 197
A Calculs des flux de dépôts atmosphériques par voie sèche et humide 198
B Propriétés physicochimiques des COSV 201
C Carte des sites pollués par les métaux 203
D Caractéristiques des sols étudiés 204
E Résultats des études en laboratoire 205
F Campagne de terrain 207
G Bases de calculs des modèles 210
H Gas-particles PAHs emission from soils of Alpine forest : temperature and soil organic matter dependence 217

Bibliographie 252

Résumé 253

Abstract 253

Abréviations

BV Bassin Versant 36

CEC capacité d'échange cationique 27

CEMC Centre of Environmental Modelling and Chemistry 36

CISALB Comité InterSyndical pour l'Assainissement du Lac du Bourget 39

CMR cangérigène, mutagène, reprotoxique 5

COSV composés organiques semi-volatils 5

COVHM composés organiques volatils hors méthane 12

C_{sol} concentration dans le sol 31

C_{air} concentration dans l'air 31

DDT dichlorodiphényltrichloroéthane 44

f_{air} fugacité dans l'air 34

f_{OC} fraction de carbone organique 33

f_{sol} fugacité dans le sol 34

FLAME Fédération de recherche Lac Montagne Environnement 40

HAP hydrocarbures aromatiques polycycliques 5

HPLC chromatographie liquide haute performance 72

ICPE installations classées pour la protection de l'environnement 39

IR infrarouges . . . 58

K_{AW} coefficient de partage air-eau . . . 30

K_{OA} coefficient de partage octanol-air . . . 30

K_{OC} coefficient de partage carbone organique du sol-eau . . . 37

K_{OW} coefficient de partage octanol-eau . . . 37

K_{SA} coefficient de partage sol-air . . . 31

MES matières en suspension . . . 38

MO matières organiques . . . 38

OMS Organisation Mondiale pour la Santé . . . 16

PCB polychlorobiphényles . . . 5

PCDD/Fs polychloro-dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes . . . 21

PM matières particulaires . . . 5

POPs polluants organiques persistants . . . 11

PUF mousse polyuréthane . . . 55

RH humidité relative . . . 27

SOM matière organique des sols . . . 5

TSP total suspended particulate matter . . . 19

UE Union Européenne . . . 18

UHQ ultra haute qualité . . . 32

US-EPA Agence américaine de protection de l'environnement . . . 18

ZNR zone non réhabilitée . . . 40

ZR zone réhabilitée . . . 40

Introduction

Les micro-polluants semi-volatils, organiques et inorganiques, sont émis dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou associés aux matières particulaires (PM). Leurs sources sont variées, elles sont naturelles et/ou anthropiques. Ces composés peuvent être transportés à plus ou moins longue distance par l'intermédiaire de cycles géochimiques. Ils se redéposent par voie sèche ou humide dans les milieux aqueux (lacs, rivières, neige, glaciers), les sols et en surface de la végétation. Ces composés présentent une certaine rémanence due à leur persistance et induisent des effets néfastes à différentes échelles (locale, régionale ou planétaire), sur le climat, l'environnement et la santé humaine (pour les composés présentant un caractère cangérigène, mutagène, reprotoxique (CMR)). Des études épidémiologiques attribuent certains problèmes sanitaires (irritations des muqueuses, seuil allergique abaissé, détresse respiratoire) aux épisodes de pollutions atmosphériques (Murray and Lopez, 1997; Cogliani, 2001).

L'analyse des sols montrent une accumulation de ces polluants suite à des processus de dépôts secs ou humides. Les sols constituent aussi un puits préférentiel pour les composés organiques semi-volatils (COSV) notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB), et également les métaux. Cela est dû à leurs grandes affinités avec la matière minérale et la matière organique des sols (SOM). À cette pollution diffuse induite par les activités humaines, peut s'ajouter une pollution des sols due à d'anciennes pratiques du site (activités industrielles, charbonnage, décharge, agriculture). En France, une étude des Services de l'Observation et des Statistiques du Ministère du Développement Durable montre qu'en 2008, seuls 9,4% des terrains étaient artificialisés (soit 5,1 millions d'hectares), dont 40% correspondaient à des jardins et/ou des chantiers qui sont des surfaces non imperméabilisées. Ce sont autant d'espaces capables de stocker les flux de polluants s'y déposant. Localement, en Savoie, 90 % du territoire est constitué d'espaces naturels avec 31% d'espaces agricoles, 40% de forêts et 23% de glaciers/roches. Les sols sont encore des espaces prépondérants dans notre vie quotidienne bien qu'entre 2000 et 2006, leurs surfaces aient diminué d'environs 3% (MED, 2011).

Vis à vis de la pollution atmosphériques, les régions montagneuses, telles que les Alpes, jouent un rôle particulier car elles constituent des zones de convergences pour de nombreux polluants atmosphériques en raison de l'effet barrière aux mouvements atmosphériques ouest-est, de fortes précipitations pluvio-nivales et des faibles températures favorisant les processus de condensation. La forte emprise des sols et l'effet du milieu font du compartiment sol de montagne une zone de piégeage en micro-polluants de premières importances.

À l'heure où les sources primaires sont assez bien connues, le devenir des polluants dans l'environnement ainsi que les sources secondaires potentielles intéressent de plus en plus la communauté scientifique. En effet, le sol est, par excellence, un milieu aux interfaces avec la végétation, l'eau et l'atmosphère, permettant aux polluants d'être transportés et

remobilisés, notamment par revolatilisation en phase gazeuse ou associés aux PM, vers le compartiment atmosphérique.

L'objet de cette thèse est d'étudier la spéciation entre les phases gazeuse et particulaire, des micro-polluants semi-volatils, organiques et inorganiques, et leurs devenirs à l'interface sol-air. Quatre objectifs ont été définis :

1) proposer des méthodologies pour mesurer et quantifier les émissions secondaires en polluants depuis les sols à la fois sur le terrain et en microcosmes ;
2) identifier, en laboratoire, les paramètres principaux influençant le phénomène de volatilisation ;
3) réaliser des suivis saisonniers, sur le terrain dans le but d'établir des bilans entrées-sorties entre le sol et l'atmosphère ;
4) prédire, à l'aide de modèles les voies d'échanges aux interfaces.

Dans une première partie bibliographique, une synthèse du cycle géochimique des polluants montre le rôle des sols et les voies d'apports. Un bilan de l'état de l'art des différentes méthodologies de terrain et de laboratoire utilisées est réalisé pour étudier les échanges sol-air. En complément des mesures expérimentales réalisées, l'utilisation de modèle a été abordée. La présentation de deux modèles permettant de prédire les voies de transfert des polluants dans l'environnement, notamment à l'interface sol-air, est également faite.

La partie II présente les méthodologies de prélèvements mis en place pour étudier les échanges sol-air en microcosme et sur terrain, ainsi que les différentes méthodes d'analyses de caractérisations physiques et chimiques des sols et des échantillons atmosphériques collectés.

La troisième partie est consacrée à l'exploitation des résultats obtenus en microcosme et sur les sites d'étude. Les principaux paramètres régulant les échanges à l'interface sol-air à partir de sols de montagne et agricoles sont déterminés à partir des résultats des études en microcosme (chapitre 3). Pour les expérimentations de terrain, un bilan annuel des flux de polluants à l'interface sol-air est établi pour chaque site d'étude afin de connaitre la variabilité saisonnière des échanges sol-air (chapitre 4). Enfin, les résultats obtenus grâce à l'utilisation de modèles sont comparés à ceux acquis sur le terrain et en microcosmes, dans le but de valider ces simulations à nos conditions locales (chapitre 5).

Une dernière partie dresse le bilan de ces travaux et donne les perspectives de recherches qui en découlent.

Première partie

Synthèse bibliographie

Chapitre 1

Problématiques à l'interface sol-atmosphère

Pollutants in the environment and soil-air exchanges

Abstract

Many organic and inorganic pollutants, volatile and semi-volatile, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorobiphenyls (PCBs), pesticides and metals, are present in all environmental compartments. Most of these compounds are exclusively anthropogenic (PCBs) or anthropogenic and natural (PAHs and metals). Due to their persistence, chemicals can be transported in the atmosphere at long distance from emission sources. Through geochemical cycles, the pollutants are also subject to transfer phenomena, with succession of hops ($\approx$ volatilisation and deposition), known as grasshopper effect. The soil is a complex matrix where the partition of organic and inorganic compounds between different phases (solid, gas, soil solution) are closely linked to physicochemical properties of both pollutants and soil.

The purpose of this part of the work consists in understanding the role of soils in the sequestration or revolatilization of pollutants and presenting literature data on the topic. A treefold approach was proposed : (i) *Microcosm studies* of the literature are presented in relationship with the main parameters on the abality of soils to sorb or to emit pollutants. (ii) *Field experiments* set up to establish seasonal mass balances of pollutants at the soil-air interface are described, advantages and desadvantages are drawn. Three sites have been selected in this work in order to determine the influence of soil nature and its contamination level. (iii) *Models* used to predicted the partition of pollutant in the environment and soil's fractions, are also described.

Keywords : microcosm, field experiments, soil-air partition coefficient, SVOCs and metals, environmental fate, geochemical cycles, models.

Highlight

- Presentation of SVOCs and metals fluxes geochemical cycles.
- Literature survey on estimation of main parameters controlling soil-air exchange.
- Presentation of industrial sites and mountain areas choosen to evaluate soil-air exchange of PAHs, PCBs, pesticides and metals.

Sommaire

1.1 Cycle des polluants organiques dans l'environnement 11
1.1.1 Les sources en polluants dans l'atmosphère 11
1.1.1.1 Les sources naturelles 12
1.1.1.2 Les sources anthropiques 13
1.1.2 Transport des polluants dans l'atmosphère. Partage gaz-particule des micro-polluants 14
1.1.2.1 L'aérosol atmosphérique 15
1.1.2.2 Partage particules-gaz des polluants 19
1.1.3 Processus de dépôts secs et humides 24
1.1.3.1 Les dépôts secs 24
1.1.3.2 Les dépôts humides 26
1.1.4 Rôle des sols dans le cycle des POPs 27
1.1.5 Cycle géochimique des polluants 30
1.2 Échanges sol-air : état de l'art 31
1.2.1 Études en microcosme 31
1.2.2 Études de terrain 33
1.2.3 Les modèles prédictifs des échanges sol-air 36
1.3 Contexte des travaux de recherche 39
1.3.1 Sites du bassin versant du lac du Bourget 39
1.3.2 Site de la région stéphanoise 40
1.4 Les Composés Semi-Volatils 41
1.4.1 Composés organiques semi-volatils 41
1.4.1.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) . 42
1.4.1.2 Les polychlorobiphényles (PCB) 42
1.4.1.3 Les pesticides 44
1.4.2 Les métaux 45
1.4.2.1 L'arsenic 45
1.4.2.2 Le Cadmium 47
1.4.2.3 Le Nickel 48
1.4.2.4 Le Plomb 48
1.4.3 Contexte réglementaire 49

Ce chapitre s'intéresse au devenir des polluants dans l'environnement. Une première partie présente le cycle géochimique d'un polluant, de son émission à son stockage dans des zones parfois éloignées des sources primaires. Une deuxième section illustre les méthodes employées sur le terrain et en laboratoire pour étudier les échanges de polluants à l'interface sol-air. Une troisième partie donne le contexte de l'étude, en présentant les différents sites. Enfin, une dernière section concerne les polluants ciblés vis-à-vis de leur réglementation et des risques qu'ils présentent.

1.1 Cycle des polluants organiques dans l'environnement

Les polluants organiques persistants (POPs) semi-volatils sont des composés présents dans tous les environnements, y compris dans des zones reculées (Kang et al., 2009; Su and Hung, 2010; El-Shahawi et al., 2010). Ils peuvent être transportés à de longues distances des sources d'émission sous formes gazeuse ou particulaire dans le compartiment atmosphérique (figure 1.1).

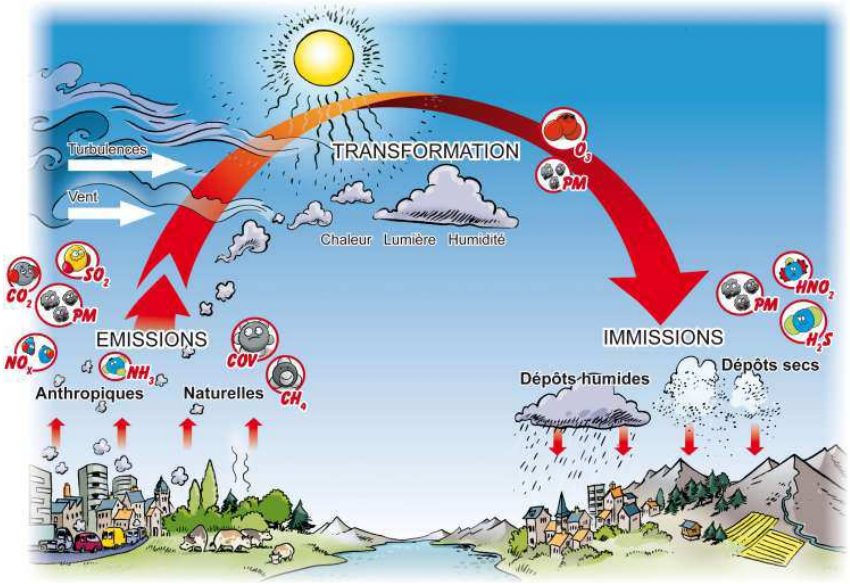


Figure 1.1 – Cycle des molécules dans l'atmosphère d'après Transalpair (2013)(*Le toit des vaches* ©)

Cette partie s'intéresse à la dynamique des polluants dans l'environnement, de leurs sources primaires d'émission à leur stockage temporaire ou définitif dans les sols.

1.1.1 Les sources en polluants dans l'atmosphère

L'air est un élément indispensable à la vie : un homme en consomme entre 15 000 et 20 000 litres par jour pour seulement 1,5 litres d'eau. Essentiellement composé de dioxyde d'azote (78%) et de dioxygène (21%) gazeux, l'air est constitué pour 1% d'un mélange de composés à l'état gazeux ou associés à des particules, qui participent à la charge polluante. Une faible modification de la composition moyenne peut avoir des conséquences importantes sur l'environnement et les hommes. Peut être cité notamment, dans les années

1950, la formation, à Londres, d'un brouillard épais, nocif et tenace (smog) au dessus de la ville (figure 1.2). Cet épisode a entrainé le décès de 12 000 personnes, et reste à l'heure actuelle, la pire pollution atmosphérique du Royaume-Uni. Dans les vallées alpines, sont observables des phénomènes d'inversion thermique en hiver, qui créent des couches de particules au-dessus des agglomérations et causent des problèmes de santé publique (dépassement des seuils d'information et d'alerte pour les particules fines) (Schnitzhofer et al., 2009; Gohm et al., 2009; Piot, 2011). Depuis 2004, des politiques de réduction des émissions polluantes ont été mises en place pour limiter ces épisodes de pollution (Directive européenne 2004/107/CE transposée en novembre 2007 en France par le décret 2008-1152).

(a) Smog de Londres (1952) (b) Inversion thermique

FIGURE 1.2 – Illustrations d'épisodes de pollution atmosphérique suite à des conditions anticycloniques. (a) Smog de Londres décembre 1952. (b) inversion thermique en vallée alpine

Les polluants primaires sont émis dans l'atmosphère de façon naturelle, mais aussi de manière anthropique. Les sources de polluants primaires sont nombreuses et génèrent les grandes familles de composés.

1.1.1.1 Les sources naturelles

Ces sources peuvent être permanentes ou ponctuelles, et regroupent toutes les émissions ne faisant pas intervenir l'homme (Bates et al., 1992; Guenther et al., 1995; Andreae and Crutzen, 1997).

Le premier apport en POPs concerne la **végétation**. Les plantes, en plus de générer des pollens (augmentant la charge en PM), émettent des composés organiques volatils hors méthane (COVHM) tels que les terpènes et les acides carboxyliques (Rasmussen, 1972; Fehsenfeld et al., 1992; Holzke et al., 2006; Bouvier-Brown et al., 2007). Les facteurs d'émission dépendent de l'espèce considérée et des conditions climatiques (température, rayonnement lumineux, saison). Kesselmeier and Staudt (1999) ont réalisé une revue bibliographique sur les émissions biogéniques en COVHM, montrant que les conifères, et plus généralement les espèces à bois émettent plus de terpènes que les autres familles (type herbacées). Les terpènes représentent 10% des émissions globales issues de la végétation avec 1150 Tg/an (Guenther et al., 1995) et réagissent rapidement avec les radicaux HO$^{\circ}$ du fait de leur insaturation. Une fois dans l'atmosphère, ces composés servent de précurseurs à la formation de radicaux par photooxydation (Chameides et al., 1988; Hatakeyama et al., 1991; Grosjean et al., 1992; Aschmann et al., 1998).

Les **animaux** constituent une deuxième source naturelle d'émissions de POPs. Les ruminants sont des générateurs important de méthane et de composés produits par fermentation tels que des alcools et des acides organiques. Ngwabie et al. (2007) référencent les émissions annuelles en COVHM en fonction d'espèces de ruminants. Les vaches génèrent plus de propanol, alors que pour les porcs, il s'agit d'acide propanoïque.

Les **océans** sont des émetteurs importants de composés inorganiques tels que des sels, sous forme d'aérosols qui servent de supports pour la transformation d'éléments dans l'atmosphère.

L'**érosion éolienne** des sols, notamment en zone désertique, peuvent être des sources de particules. En France, des épisodes d'apports sahariens en PM10 (particules d'un diamètre inférieur à 10 microns), sont régulièrement observés (Le Roux et al., 2008). En 2004, des particules de césium, d'uranium et d'autres atomes ont ainsi été véhiculés du Sahara jusqu'en France suite à un épisode exceptionnel de transport atmosphérique longue distance.

Des sources plus ponctuelles sont également génératrices de polluants. Les feux de forêt apportent ainsi des PM et des composés organiques semi-volatils tels que les HAP, suite à la combustion incomplète du bois. Le volcanisme émet des PM, des oxydes de soufre et des métaux, dont infimement le mercure par exemple, (Bates et al., 1992; Nriagu and Becker, 2003). Les panaches générés peuvent impacter le monde entier. La foudre, les zones marécageuses sont d'autres sources possibles d'émission de polluants mais à un degré bien inférieur aux précédents (Novak and Pierce, 1993; Kang and Freeman, 2002; Streets et al., 2003) (à l'exception du méthane).

1.1.1.2 Les sources anthropiques

Localisées à proximité des agglomérations, les sources anthropiques ne présentent pas une surface importante, mais génèrent un fort apport massique en polluants. Les activités humaines peuvent ainsi être classées en cinq familles, dont le CITEPA (CITEPA, 2013) a recensé les émissions.

Le premier secteur concerne l'**industrie de l'énergie**. Cela regroupe toutes les industries valorisant le potentiel énergétique de produits tels que les combustibles fossiles, la biomasse, ou d'autres produits tels que l'uranium ou le vent. En fonction du combustible utilisé, les émissions polluantes vers l'atmosphère sont différentes :(i) de la vapeur d'eau pour l"énergie nucléaire (ii) des COSV et d'autres polluants, pour le chauffage urbain. Le secteur de l'énergie émet potentiellement : des oxydes de soufre, d'azote et de carbone, de l'ammoniac, des COVHM, du méthane, des POPs, de l'hexafluorure de soufre, des perfluorocarbures, des métaux (tels que le mercure, le plomb et l'arsenic) et des PM .

La principale industrie émettrice de polluants est la production centralisée d'énergie suivie par le raffinage du pétrole. Cependant, des dispositifs peuvent limiter ces émissions comme l'amélioration des conditions de combustion ou la mise en place de traitements en sortie de cheminée.

Le deuxième secteur concerne les **déchets**. En fonction de la voie de traitement utilisée, les composés émis seront différents. Selon leur nature, ils émettront des POPs, des

PM, etc. tels que ceux référencés précédemment. Dans le cadre d'une incinération, ces produits seront considérés comme une source potentielle d'énergie. Dans le cas d'un enfouissement, la fermentation sera la voie de dégradation et émettra principalement du méthane, du dioxyde de carbone et d'autres gaz relatifs à ce procédé, dont les composés soufrés.

Le troisième secteur regroupe les **industries manufacturières**,possédant un vaste domaine d'activités. Les polluants générés dépendent des procédés, des matériaux utilisés et de la taille de la structure. Sont inclus dans ce domaine, les industries de la chimie, de l'agronomie, des métaux, de la mécanique, etc. Les polluants générés sont les mêmes que pour l'industrie de l'énergie avec des spécificités liées à l'activité du site.

Les trois premières familles d'activités sont des sources ponctuelles voir surfaciques (pour les déchets) dont les émissions sont assez faciles à estimer. Les deux derniers secteurs sont des sources plus diffuses dont les quantités générées sont plus difficiles à calculer.

Le quatrième secteur concerne le **transport**. La principale source de pollution est due à l'utilisation de combustible fossile, par les véhicules légers et lourds (émetteur principal du secteur, à près de 80%), tout polluant confondu, le train, l'avion et les bateaux. Les polluants ici générés sont des oxydes d'azote, de soufre et de carbone, des HAP, des PM (diesel) et des métaux (usure des pneumatiques notamment). Suite au premier Grenelle de l'environnement, la loi n°2009-967 du 3 août 2009 (dite loi Grenelle 1) vise à diminuer les émissions des gaz à effet de serre par les transports, et est définie par l'article 10 : " *[...] L'objectif est de réduire, dans le domaine des transports, les émissions de gaz à effet de serre de 20% d'ici à 2020 (par rapport à 2005), afin de les ramener à cette date au niveau qu'elles avaient atteint en 1990.[...]*". L'article 13 complète en fixant des objectifs d'émissions unitaires pour les véhicules particuliers : "*[...] L'Etat se fixe comme objectif de ramener les émissions moyennes de dioxyde de carbone de l'ensemble du parc des véhicules particuliers en circulation de 176 grammes de dioxyde de carbone par kilomètre [en 2005] à 120 grammes de dioxyde de carbone par kilomètre en 2020 [...]. Des objectifs similaires en proportion devront être atteints pour les véhicules utilitaires et les motocycles [...].*". Différentes directives ont été mise en place notamment par la réglementation EURO, ce qui a permis une réduction des émissions des gaz acidifiants. En 2010, une diminution de 5,6% des gaz à effet de serre a été enregistrée pour ce secteur.

Le dernier secteur est relatif à l'**agriculture** et principalement aux cultures de végétaux. Ce secteur génère dans l'atmosphère des pesticides, des composés azotés (ammoniac, nitrates), du méthane (uniquement pour l'élevage) et des oxydes de carbone.

1.1.2 Transport des polluants dans l'atmosphère. Partage gaz-particule des micro-polluants

Au cours de leur transport et de leur dispersion dans l'air, les polluants émis dans l'atmosphère subissent des transformations, notamment photochimique conduisant à la formation de composés secondaires (dont le plus connu est l'ozone), avant de se déposer (figure 1.1). Une grande catégorie de polluants émis dans l'atmosphère est présente par les matières particulaires, qui lors de leur transport subissent une augmentation de leur taille

(figure 1.3) (Kittelson, 1998). En fonction des conditions environnementales, les COSV se partagent entre les fractions gazeuse et particulaire, ce qui conditionnera leur devenir dans l'air.

1.1.2.1 L'aérosol atmosphérique

En sciences de l'atmosphère, un aérosol est un mélange de particules solides et/ou liquides dans un gaz. Le terme d'aérosol est communément utilisé pour parler des matières particulaires. Bien que ne représentant qu'une infime partie de l'atmosphère, il existe une très grande variété de PM du fait de leur forme (sphérique, paillette, fibre, etc.), de leur taille et de leur composition, en relation avec leur origine.

Le diamètre équivalent (D_e) varie de quelques nanomètres (10^{-9}m) à plusieurs microns (10^{-6}m). Les vitesses de chute et le comportement des PM dépendent directement de leur distribution en taille : plus la PM sera fine, plus la vitesse sera lente (Seinfeld and Pandis, 1998). Bien que ne représentant qu'une masse faible, les particules au D_e compris entre 5 et 50 nanomètres sont les plus nombreuses (figure 1.3).

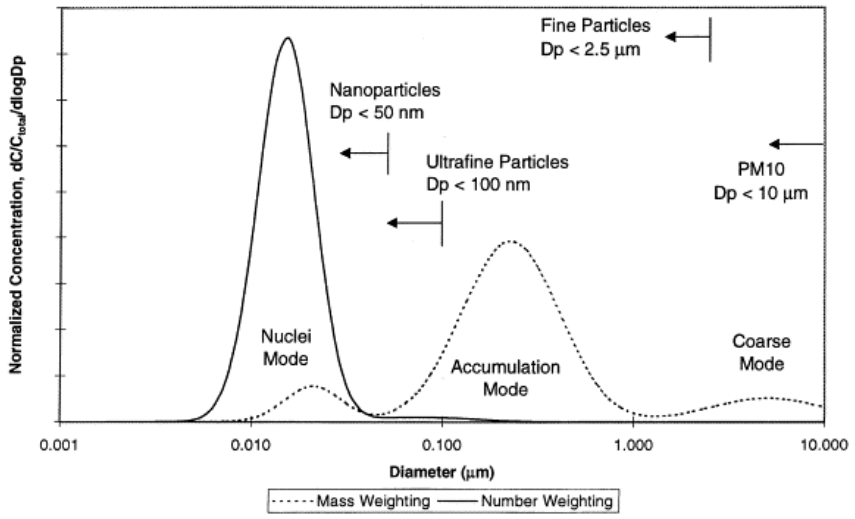


FIGURE 1.3 – Répartitions en taille d'un aérosol atmosphérique et processus de formation d'après Kittelson (1998)

Trois processus permettent la transformation et l'augmentation de la taille des aérosols primaires (Radolph and Larson, 1971; Kittelson, 1998), modifiant les affinités avec les micro-polluants (figures 1.3 et 1.4) :

- le premier dit *fin* (mode "Aitken - Nuclei" en anglais) représentent les aérosols de diamètres inférieurs à 0,08 μm et résultent notamment de la conversion gaz-particules. Ces particules tendent rapidement à former des corps de plus grande taille, par nucléation homogène et hétérogène, expliquant des durées de vie dans l'atmosphère de l'ordre de la minute à quelques heures. Ce mode est caractéristique des aérosols primaires, localisé à proximité des sources d'émission ;
- le second processus dit *d'accumulation* englobe les particules de tailles comprises entre 0,08 et 1 μm. Elles sont produites par coagulation et condensation depuis le mode fin. Le temps de séjour dans l'atmosphère est d'environ une semaine permettant à ces corps d'être transportables sur des milliers de kilomètres, en fonction des conditions climatiques (Baek et al., 1991; Seinfeld and Pandis, 1998; John, 2011).

Elles se déposent ensuite par lessivage ou dépôts secs (partie 1.1.3), bien que ces processus soient faiblement efficace (figure 1.5) (Slinn, 1978) ;

– le dernier mode est dit *grossier* ("coarse" en anglais). Il regroupe les PM de diamètres supérieurs à 1 μm. Ces produits sont généralement issus de processus mécaniques (érosion, usure des pneus, etc.) et sont éliminés par sédimentation. Leur durée de vie est courte, de quelques heures à quelques jours, même si des épisodes ponctuels sont observables, tels que les évènements sahariens en Europe (Masson et al., 2010; Chaboureau et al., 2011).

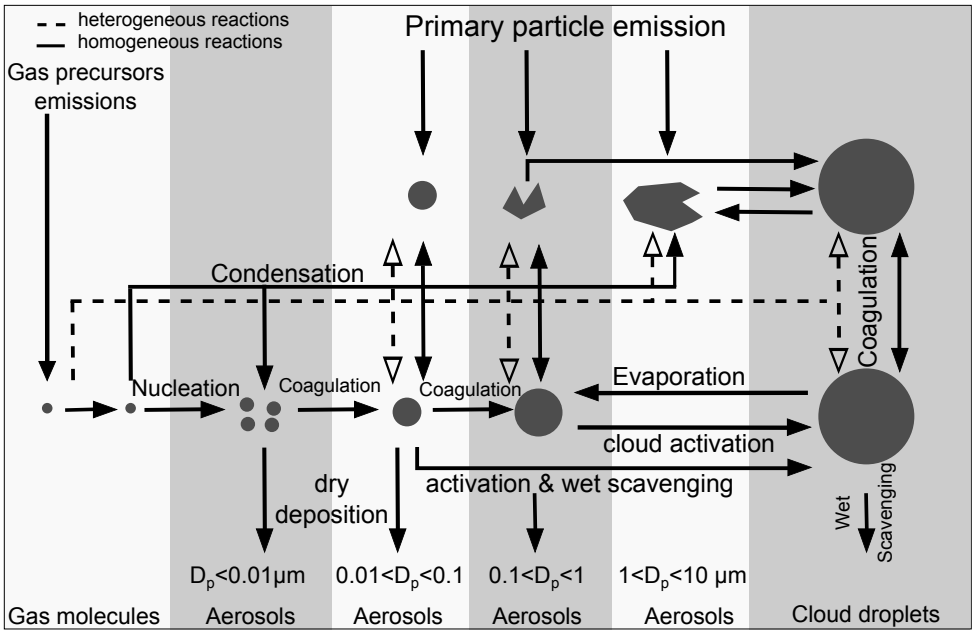
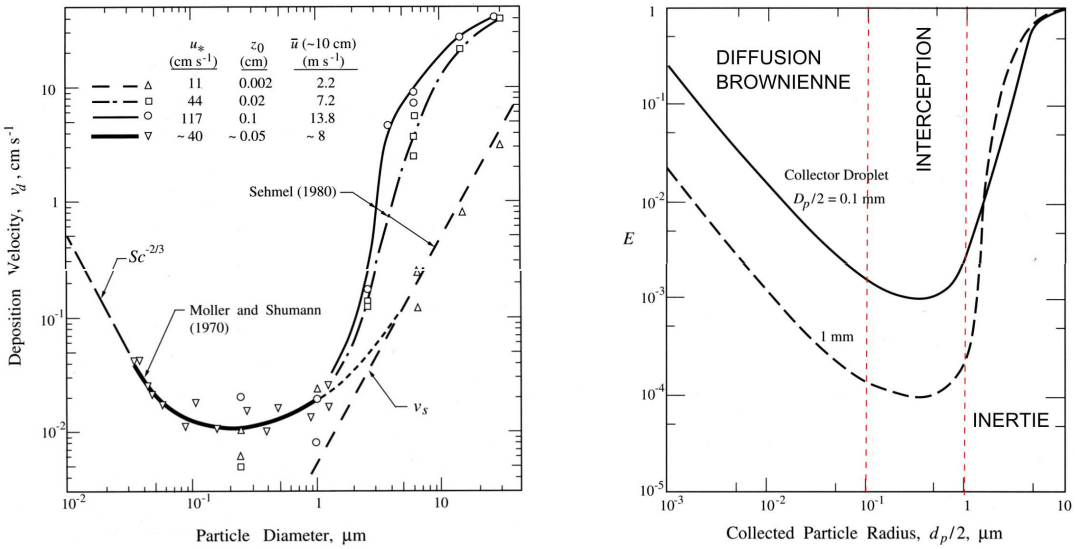


FIGURE 1.4 – Mécanismes d'augmentation en taille des particules et voies de dépôt d'après Debry (2010)

La distribution en taille des aérosols dépend de leur origine et des évolutions subies au cours de leur transport. Des études ont comparé la granulométrie d'un aérosol urbain, à celui d'un environnement rural (Seinfeld and Pandis, 1998; Bi et al., 2005), pour déterminer l'origine des particules. Cependant, les profils en taille de particules obtenus sont similaires entre les deux milieux. Cela ne permet pas la détermination des sources de l'aérosol.

Les aérosols ont un impact important sur la santé. Les particules ayant un diamètre inférieur à 2,5 microns pénètrent profondément dans le système respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires, et peuvent entrainer des irritations voir des lésions. Suite aux grands épisodes de pollution des années 50 décrit précédemment, les matières particulaires font parties des polluants prioritaires suivies par les agences de qualité de l'air. L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) recommande que les concentrations annuelles ne dépassent pas 20 $\mu g.m^{-3}$ pour les PM10 et de 10 $\mu g.m^{-3}$ pour les PM2,5 (diamètre inférieur à 2,5 microns). Les concentrations journalières ne doivent respectivement pas dépasser 50 $\mu g.m^{-3}$ et 25 $\mu g.m^{-3}$, plus de trois jours par an. Cependant, les valeurs limites de la législation sont bien supérieures aux recommandations de l'OMS (tableau 1.1).

La composition chimique des aérosols est complexe. Une multitude de molécules organiques, inorganiques et minérales y sont détectées. En quelques années, l'identification de nouveaux composés n'a cessé de progresser : en 1990, J. Lewtas en avait déterminés



(a) Vitesse de dépôts (b) Efficacité de collision

FIGURE 1.5 – (a) Vitesse de dépôts des particules sur une surface aqueuse d'après Slinn (1978); Seinfeld and Pandis (1998) et (b) efficacité de collision des gouttes de pluie en fonction du diamètre de la particule et de la goutte de pluie

plus de 2 800 (Lewtas and J., 1990; Piot, 2011) alors que plus récemment, Goldstein and Galbally (2007) en ont identifié entre 10^4 et 10^5, au sein de la fraction organique. La composition chimique dépend des sources d'émission, mais également des transformations subies au cours du transport dans l'atmosphère (réactions chimiques homogènes et hétérogènes), complexifiant la chimie des particules. Une composition moyenne unique est difficile à fournir, elle varie spatialement et temporellement.

D'une façon générale, les principales familles composant les aérosols sont d'après Pernelet Joly (2008) :

- une **fraction carbonée** caractérisée par une composante organique (notée OC) et élémentaire ou "black carbon" (notée EC), de source primaire. La part de OC ne représente que quelques pourcents de l'aérosol, et résulte des conversions gaz-particules des COSV. Il s'agit de la part la plus toxique à laquelle sont associées les grandes familles de POPs ;
- des *composés minéraux et des sels* issus de sources naturelles (érosion des sols, sprays marins, etc.) et correspondant en moyenne à près de 40% des aérosols ;
- des *molécules inorganiques secondaires* produites par oxydation du soufre et de l'azote (sulfates et nitrates, majoritairement) ;
- des *métaux* émis par l'industrie, la combustion et l'abrasion (usure des freins par exemple) ;
- des *composés biogéniques* que sont les pollens, les spores et les microorganismes.

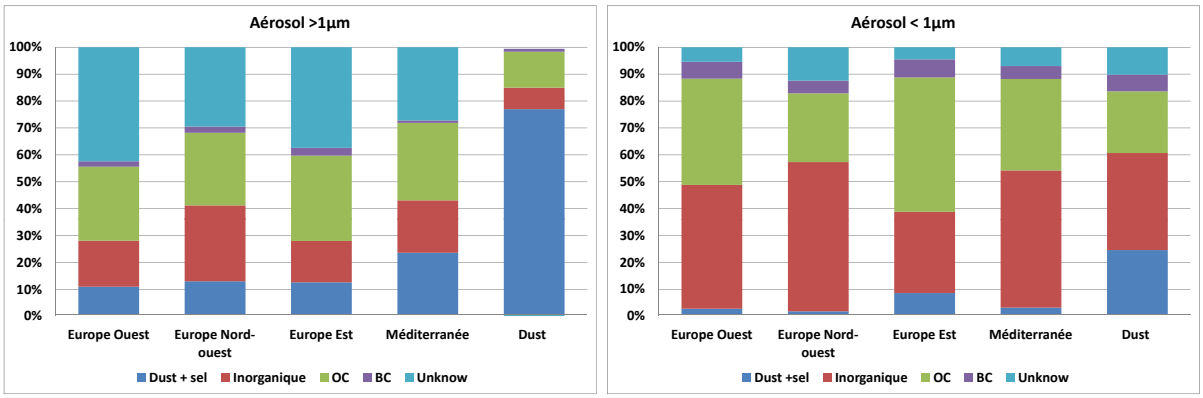
Putaud et al. (2004) ont caractérisé les matières particulaires en fonction de la taille des particules (figure 1.6) sur différents sites européens, d'origines variées (côte, urbain, rural, montagne). Plus le diamètre de l'aérosol est grand, plus les fractions minérales et inorganiques dominent avec une abondance particulière en calcium et en sulfates, bien qu'une grande partie de la composition chimique de l'aérosol n'a pas pu être identifiée. Pour la fraction inférieure à $1\mu m$, les profils estimés sur les sites présentent peu de différence entre eux (sauf au niveau de la part en sel-dust, fortement influencée par la localisation du site

Tailles des particules	Zones géographiques	Périodes	Valeurs cibles ($\mu g.m^{-3}$)
PM 10	Union Européenne (UE)	annuelle	40^a
		journalière	50^a
	Etats-Unis	journalière	150^b
PM 2,5	UE	annuelle (2015)	25^a
		annuelle (2020)	20^a
	Etats-Unis	annuelle	15^b
		journalière	35^b

^{a} teneur pour des stations de fond et à proximité des sources (Directive n° 2008/50/CE du 21 mai 2008), ^{b} concentration pour des stations de fond (Clean Air Act et réglementations de l' Agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA))

Tableau 1.1 – Réglementation pour la qualité de l'air vis-à-vis des PM

de prélèvement). Malgré des niveaux de concentrations qui varient d'un facteur 2 à 3 fois entre l'Europe du Nord ouest et les autres sites européens, la majorité des particules est formée de matières organiques et inorganiques.



(a) Aérosols $> 1\mu m$ (b) Aérosols $< 1\mu m$

FIGURE 1.6 – Composition chimique estivale des aérosols en Europe (Putaud et al., 2004)

La composition de l'aérosol a également été examinée au niveau des vallées alpines, au cours d'un programme de recherche (POVA) mené dans les vallées de Chamonix (Haute-Savoie) et de la Maurienne (Savoie). Il fait suite à l'incendie du tunnel du Mont Blanc en mars 1999, afin d'évaluer l'impact du trafic routier (notamment des poids lourds) sur la qualité de l'air des vallées alpines. Les auteurs ont montré que l'aérosol était dominé par une fraction fine ($D_e < 2{,}5$ microns), riche en matière organique (47 % en été et 77 % en hiver)(Jaffrezo and al., 2003). Le suivi saisonnier de la fraction organique a montré qu'en période estivale, la part caractérisable était de l'ordre de 13% (sources secondaires dominantes) alors qu'en saison hivernale, elle atteignait près de 75% (sources primaires et transformations gaz-particules). La nature des sources a permis d'expliquer qu'en effet, les processus de combustion (chauffage domestique notamment) étaient majoritaires en hiver ce qui génèraient des PM riches en matières organiques.

Les deux études précédentes montrent l'importance de la composition chimique de l'aérosol qui conditionne le partage des composés entre les phases gazeuses et particulaires.

1.1.2.2 Partage particules-gaz des polluants

Les polluants émis dans l'atmosphère se partagent entre les phases gazeuse et particulaires, en fonction de la taille et de la composition des particules, et des propriétés physicochimiques des polluants. Ce partage est un paramètre clé pour prédire le temps de résidence des polluants dans l'atmosphère. Deux principes s'appliquent lors du partage : l'absorption au sein de la fraction organique (loi de Raoult) et l'adsorption à la surface des particules. Selon le modèle utilisé, deux grandeurs définissent ce partage : K_p pour le coefficient de partage PM/gaz (en $m^3.\mu g^{-1}$) (Simcik et al., 1998) et ϕ le pourcentage de polluant associé aux particules. Les équations de base pour ces deux grandeurs sont données par les équations 1.1 et 5.14.

$$K_p = \frac{c_{particule}/TSP}{c_{gaz}} \tag{1.1}$$

où total suspended particulate matter (TSP) est la quantité de particules dans l'atmosphère (en $\mu g.m^{-3}$), $c_{particule}$ et c_{gaz} les concentrations en polluant mesurées en phases particulaire et gazeuse (en ng/m^3).

$$\phi = \frac{c_{particule}}{c_{gaz} + c_{particule}} \tag{1.2}$$

Depuis une trentaine d'années, de nombreux auteurs se sont intéressés à ce phénomène, avec une "démocratisation" dans les années 2000. Trois modèles prédictifs existent (Sadiki and Poissant, 2008) : l'équation de Junge-Pankow (Harner et al., 1999), le modèle K_{OA} (Finizio et al., 1997; Odabasi et al., 2006) et la relation linéaire multi-paramètres de l'énergie libre (ppLFERs) (Gotz et al., 2007).

La relation de Junge-Pankow (équation 1.3) utilise les lois de l'adsorption pour prédire la partition d'un polluant entre les deux phases. C'est l'expression la plus communément utilisée. La première version date de 1977 (Junge, 1977), elle a été modifiée ensuite par Pankow en 1987 (Pankow, 1987). Elle fait intervenir la pression de vapeur saturante du composé ($p^{\circ}{}_L$), la surface des particules par unité de volume (θ en $cm^2.cm^{-3}$), et c un paramètre fixé à $\approx 17,2Pa$.

$$\phi = \frac{c\,.\theta}{(p^{\circ}{}_L\ +\ c.\theta)} \tag{1.3}$$

La limite de cette équation est de ne considérer que l'adsorption à la surface des particules. En 1994, Pankow (1994) montre que l'absorption au sein de la fraction organique de l'aérosol n'est pas négligeable, et définit l'équation 1.4 en fonction de la fraction de matière organique absorbante (f_{OM}), de la masse moléculaire de la matière organique (M_{OM} en $g.mol^{-1}$) et de son coefficient d'activité dans le film organique (γ_{OM}, loi de Raoult). L'inconvénient de cette relation est la méconnaissance du paramètre γ_{OM}, qui varie grandement en fonction de la famille du composé considéré.

$$K_p = \frac{10^{-6}.\,R.T\,.f_{OM}}{(M_{OM}\cdot\gamma_{OM}\cdot p^{\circ}{}_l)} \tag{1.4}$$

D'autres auteurs ont repris ces travaux pour évaluer l'absorption des polluants dans la fraction organique. C'est ainsi développé le modèle K_{OA} comme alternative à la pression de vapeur saturante. Harner and Bidleman (1998) ont estimé que le coefficient de partage octanol-air se calculait à partir de la pression de vapeur saturante, et ce pour différentes familles de polluants organiques (Harner and Bidleman, 1996; Harner et al., 2000). Finizio et al. (1997) ont ainsi repris l'équation 1.4 pour définir une relation entre K_p et K_{OA} (équation 1.5) où $\gamma_{octanol}$ est le coefficient d'activité de l'octanol et $\rho_{octanol}$ la densité de l'octanol ($820\,kg.m^{-3}$).

$$K_p = 10^{-9} \,.\, K_{OA} \,.\, f_{OM} \left(\frac{\gamma_{octanol} \cdot M_{octanol}}{\gamma_{OM} \cdot M_{OM} \cdot \rho_{octanol}} \right) \tag{1.5}$$

Pankow (1998) montre que le rapport $\gamma_{octanol}/\gamma_{OM}$ demeurait constant et égal à 1 pour une même famille. De la même manière, le rapport $\frac{M_{octanol}}{M_{OM}}$ est pris égal à 1 . Le modèle d'absorption est alors défini par l'équation 1.6 :

$$\log K_p = \log K_{OA} \,+\, \log f_{OM} \,-\, 11,91 \tag{1.6}$$

En considérant que toute la fraction de matière organique est disponible pour l'absorption des polluants, il est possible de calculer le coefficient de partage particules-gaz. À partir de l'équation 1.7, le pourcentage de polluant absorbé aux particules est estimé, en se basant sur une loi de type Langmuir.

$$\phi = \frac{K_p \,.\, (TSP)}{[1 \,+\, K_p \,.\, (TSP)]} \tag{1.7}$$

Xiao and Wania (2003) critiquent les deux précédents modèles. Le choix d'utiliser la pression de vapeur saturante ou le coefficient de partage octanol-air dépend du composé. Selon eux, ils n'y auraient pas de paramètres préférentiels pour calculer le coefficient de partage particules-gaz.

Gotz et al. (2007) ont dernièrement proposé un modèle multi-paramètres (ppLFER) pour estimer le coefficient de partage particules-gaz. Ils intègrent l'adsorption à la surface des particules et l'absorption dans l'aérosol, pour chaque fraction de l'aérosol. L'équation 1.8 permet d'obtenir de meilleurs résultats pour des composés polaires et pour des aérosols faiblement organiques présents dans des régions désertiques et arctiques.

$$K_p^* = \sum_{i}^{1\to n} \left(c_i \, K_{(i,\,bulk/air)} \right) \,+\, \sum_{j}^{1\to m} \left(c_j \, K_{(j,\,surface/air)} \right) \tag{1.8}$$

Les coefficients d'absorption au sein des particules ($K_{(i,\,bulk/air)}$ en m^3/g d'aérosol) (Roth et al., 2005) et d'adsorption sur les diverses surfaces de l'aérosol ($K_{(j,\,surface/air)}$, en $m^3.m^{-2}$) (Roth et al., 2002) sont calculés séparément. c_i correspond à la concentration massique et c_j à la concentration surfacique des composants de l'aérosol. Leach et al. (1999) donnent des valeurs pour ces deux paramètres en fonction du milieu. Bien que présentant de bons résultats, ce modèle nécessite la connaissance de nombreuses données expérimentales, parfois indisponibles, pour résoudre le système. La comparaison avec le modèle K_{OA} prouve que l'absorption au sein de l'aérosol est la principale voie d'incorporation des polluants au sein de cette fraction pour les composés apolaires (figure 1.7, (Gotz et al., 2007)).

De nombreuses études montrent l'influence des conditions environnantes (localisation du site, tailles des particules, température) sur le partage des COSV entre le milieu gazeux

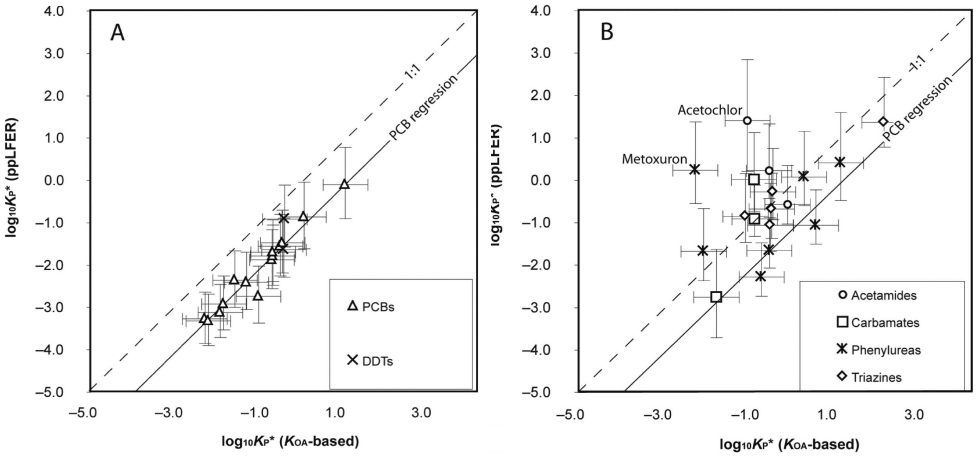


FIGURE 1.7 – Comparaison des coefficients de partage particules-gaz K_p en fonction du modèle utilisé (ppLFER vs modèle K_{OA} (équation 1.6)) d'après Gotz et al. (2007). ((A) pour les PCB et DDTs ($R^2 = 0.95$, p-value < 0.01), et (B) pesticides ($R^2 = 0.28$, p-value $= 0.14$))

et les PM (Mandalakis et al., 2002; Su et al., 2006; Odabasi et al., 2006; Mandalakis et al., 2009). En effet, beaucoup de propriétés des composés organiques telles que la pression de vapeur saturante ou le coefficient de partage octanol-air dépendent de la température de l'air (Harner and Bidleman, 1998; Paasivirta et al., 1999; Harner et al., 2000). Plus le composé a une pression de vapeur saturante élevée, plus il aura d'affinité avec la phase gazeuse.

Les mécanismes régissant les équilibres dans l'atmosphère sont complexes. Certains auteurs ont étudié le partage gaz-particules vis-à-vis de la distribution en taille des particules. Offenberg and Baker (2002) montrent que le partage entre les deux phases dépend de la taille des particules, des propriétés du composé et de la teneur en carbone organique de l'aérosol. Ils concluent que plus le composé est volatil, plus il s'adsorbera sur les particules les plus grossières, alors que les molécules les moins volatils seront associées aux aérosols les plus fins. Des résultats similaires ont été obtenus en Allemagne dans une zone rurale (Kaupp and McLachlan, 2000) et en Grèce (Mandalakis et al., 2009). Les auteurs montrent que 92% des polychloro-dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes (PCDD/Fs) à 7 et 8 chlores et 97% des HAP à plus de 5 noyaux benzéniques étaient associés aux particules ayant un diamètre inférieur à 2,9 microns. Pour les HAP, le maximum d'émission est observé pour des particules ayant un diamètre compris entre $0,95 - 2,9$ microns, caractéristiques des sources de combustion. La figure 1.8 illustre cette distribution, en relation avec les fractions de black carbon et de carbone organique. Le partage gaz-particule des polluants organiques est principalement dû à une absorption au sein de la fraction organique de l'aérosol. Plus le composé est hydrophobe, plus il est associé aux particules les plus fines, riches en sites carbonés.

Différentes études ont caractérisé les teneurs atmosphériques en polluants sur différents sites. Le tableau 1.2 résume quelques unes de ces données vis-à-vis des HAP et des PCB. En fonction du lieu de prélèvement, de la saison et de la phase collectée, les teneurs en polluant varient grandement, d'un facteur 4 entre les teneurs en HAP hivernales et estivales, sur un même site (INERIS, 2003). La présence de POPs dans des zones éloignées de sources primaires montre que les polluants sont soumis aux processus de transports longues distances notamment par *effet " sauterelle "* (Gouin et al., 2004; Semeena and

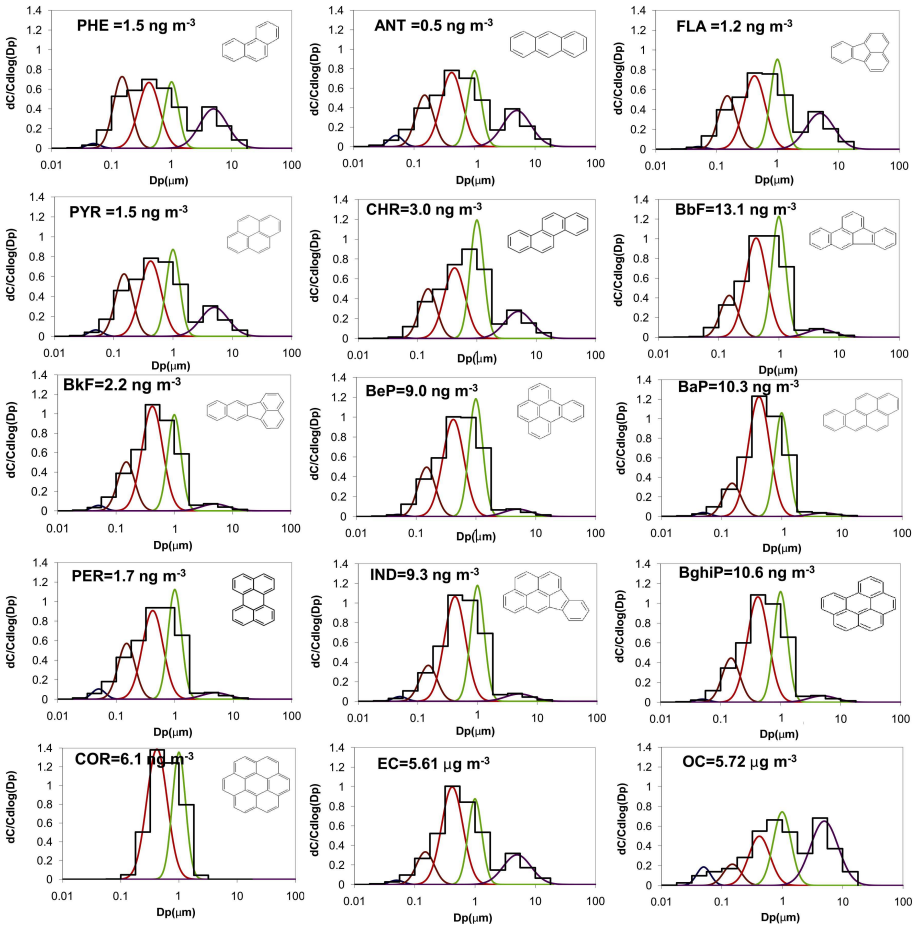


FIGURE 1.8 – Distribution des HAP en fonction de la taille des particules en milieu urbain (ligne noire continue) (Guangzhou, Chine) d'après Yu and Yu (2012)(Les lignes de couleurs représentent le meilleur fit en cinq modes : le mode Aitken (MMAD : 0.05 μm), 3 modes d'accumulation (MMAD : 0.13 - 0.17 μmm for AMI, 0.4 - 0.45 μm for AMII, and 0.9 - 1.2 μm for AMIII), et le mode grossier (MMAD : 4 - 6 μm))

Lammel, 2005). Une étude de Hung et al. (2005), dans l'atmosphère arctique canadienne, entre 1993 et 2000, démontre l'existence de ce phénomène pour plusieurs POPs (HAP, PCB et pesticides organochlorés). Bien qu'éloignés de toutes sources anthropiques, ils ont pu mesurer l'impact des activités humaines sur ces environnements reculés. Sur cette période, les teneurs en HAP sont en baisse (de 908 à 151 pg/m^3) alors que pour 102 PCB, celles-ci demeurent relativement constantes (de 33,7 à 24,7 pg/m^3). Ces valeurs ont été vérifiées par une étude sur la période 2000-2006 (Hung et al., 2010). Ils montrent une réduction des émissions polluantes par les pays anthropisés notamment pour les HAP et les pesticides. Pour les PCB, leur persistance dans l'environnement font des sources secondaires une voie de transfert importante. De la même manière, la présence de HAP et de PCB a été mise en évidence dans les sédiments de lacs alpins de haute altitude (Grimalt et al., 2004a).

Le partage particule-gaz des polluants est régulé par les propriétés des composés. Il conditionne la dynamique des polluants dans l'environnement. Ainsi, un corps en phase gazeuse pourra être transporté sur de plus longues distances que ceux associés aux particules les plus grossières. Les voies de transfert vers le sol se feront soit par voie sèche soit associées aux retombées humides.

Phase	**Lieu**	**Composés**	**Concentration**	**Source**
– Gaz – PM	Grèce	HAP	– *Urbain - PG* : 25,96 $ng.m^{-3}$ – *Rural - PG* : 3,50 $ng.m^{-3}$ – *Urbain - PM* : 4,94 $ng.m^{-3}$ – *Rural - PM* : 1,79 $ng.m^{-3}$	Mandalakis et al. (2002)
– Gaz – PM	BV de la Seine	14 HAP	– *PG* : 11,2 $ng.m^{-3}$ – *PM* : 2,9 $ng.m^{-3}$	Motelay-M. et al. (2006)
PM	Zangoza - Espagne	18 HAP	*Urbain* : 8,77 $ng.m^{-3}$	Callen et al. (2008)
Totale (G+PM)	Grenoble et Lyon - France	12 HAP	– Grenoble : 5,2 - 34,2 $ng.m^{-3}$ – Lyon : 13,7 - 103,6 $ng.m^{-3}$	Air Rhone-Alpes (2007)
– PM-été – PM-hiver	Vallées alpines - France	15 HAP	– *Chamonix-E* : 0,3-3,6 $ng.m^{-3}$ – *Modane-E* : 0,3-0,8 $ng.m^{-3}$ – *Chamonix-H* : 5,1-64,3$ng.m^{-3}$ – *Modane-H* : 0,8-32,5 $ng.m^{-3}$	Jaffrezo and al. (2003)
Totale (G+PM)	3 sommets alpins	16 HAP	0,97 - 12,38 $ng.m^{-3}$	Weiss et al. (2006)
– Gaz – PM	Grèce	38 PCB	– *Urbain - PG* : 344,9 $pg.m^{-3}$ – *Rural - PG* : 78,5 $pg.m^{-3}$ – *Urbain - PM* : 3,7 $pg.m^{-3}$ – *Rural - PM* : 2,0 $pg.m^{-3}$	Mandalakis et al. (2002)
– Gaz – PM	Z. subalpine - Italie	7 PCB	– Gaz : 21-72 $pg.m^{-3}$ – PM : 3-10 $pg.m^{-3}$	Castro-Jimenez et al. (2009)
– Gaz – PM	Etang de Thau - France	7 PCB	– Gaz : 8,94-83,79 $pg.m^{-3}$ – PM : 0,54-7,26 $pg.m^{-3}$	Castro-Jimenez et al. (2011)
Totale (G+PM)	Thun - Suisse	7 PCB	– Eté : 34,0-62,6 $pg.m^{-3}$ – Hiver : 2,2-65,7 $pg.m^{-3}$	Bogdal et al. (2010)
Totale	Pyrénées - Espagne	7 PCB	34 $pg.m^{-3}$	van Drooge et al. (2004)
Totale (G+PM)	3 sommets alpins	7 PCB	4,90 - 132,48 $pg.m^{-3}$	Weiss et al. (2006)

Tableau 1.2 – Synthèse bibliographique des teneurs atmosphériques en HAP et en PCB en Europe

1.1.3 Processus de dépôts secs et humides

De nombreuses réactions physicochimiques ont lieu dans l'atmosphère, modifiant sa composition globale en polluants. Cela induit notamment une augmentation de la taille des aérosols comme décrit dans la partie 1.1.2. Deux voies de transfert existent entre l'atmosphère et le sol : les dépôts secs et les dépôts humides. Ces processus ont des mécanismes propres et dépendent de divers paramètres (Seinfeld and Pandis, 1998) :

- l'appartenance de la substance à la phase gazeuse ou particulaire ;
- la solubilité dans l'eau du composé ;
- les conditions météorologiques locales ;
- le terrain et la nature du couvert végétal.

1.1.3.1 Les dépôts secs

Cette terminologie regroupe l'ensemble des processus de retombées atmosphériques non associées à l'eau. Ils dépendent (Seinfeld and Pandis, 1998) :

- du niveau de turbulence atmosphérique dépendant des conditions météorologiques (température, vent, etc.) ;
- des propriétés du composé (solubilité, réactivité, taille, etc.) ;
- de la nature de la surface réceptrice (rugosité, densité végétale et l'état physiologique des plantes).

Les dépôts secs (notés dans les équations DS) sont considérés comme une succession de processus de résistance (figure 1.9). Les aérosols se déposent suivant deux voies en fonction de leur taille : par diffusion pour les particules de petites tailles (diamètre < 10 nm) et par sédimentation dès que la taille augmente (diamètre $> 1\ \mu m$) sous l'effet de la gravité.

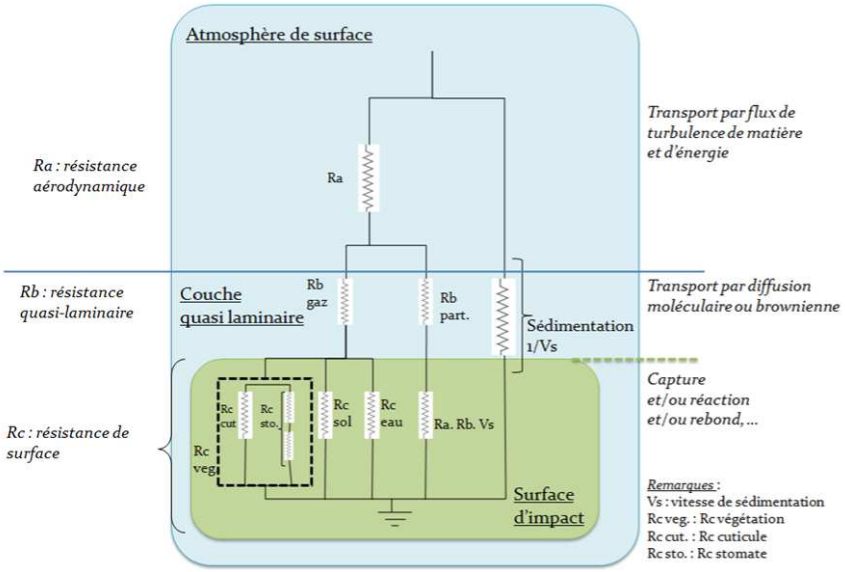


FIGURE 1.9 – Processus de dépôts secs vers le sol d'après Seinfeld and Pandis (1998)

Les équations qui permettent d'estimer les flux de dépôts en phase gazeuse et en phase particulaire sont données en annexe A. Elles sont basées sur la connaissance de conditions thermiques de l'atmosphère et des vitesses de dépôts du composé. Les retombées atmo-

sphériques par voie sèche concernent principalement les aérosols fins de taille inférieure à 1 μm, composés les plus représentatifs d'aérosols ruraux.

La mesure directe des retombées atmosphériques sèches n'est pas toujours facile à mettre en œuvre. Dans de nombreux cas, le flux de dépôts secs est estimé à partir de la concentration atmosphérique en polluants suivant l'équation 1.9 (Franz et al., 1998). D'autres auteurs ont développé des systèmes pour mesurer directement les dépôts particulaires secs (Tasdemir and Esen, 2007; Odabasi et al., 1999; Bozlaker et al., 2008; Demircioglu et al., 2011). Ils montrent que la vitesse de dépôt diminue avec la taille des substances chimiques considérées (paragraphe 1.1.2).

$$Flux = C_{air,particule} \times V_{dépôt} \times 8,624 \tag{1.9}$$

avec Flux : le flux en $\mu g.m^{-2}.j^{-1}$, $C_{air,particule}$ la concentration en $ng.m^{-3}$ et $V_{dépôt}$ la vitesse de dépôt $cm.s^{-1}$.

Les flux de polluants déposés varient en fonction du pays, de la saison et du site d'étude (urbain, sub-urbain, rural). Le tableau 1.3 référence les flux de dépôts mesurés dans différents environnements :

Dépôts	**Lieu**	**Composés**	**Flux**	**Source**
Totaux	BV de la Marne (France)	15 HAP	– *Urbain* : 157-1294 $ng.m^{-2}.j^{-1}$ – *Suburbain* : 2-631 $ng.m^{-2}.j^{-1}$ – *Rural* : 20-149 $ng.m^{-2}.j^{-1}$ – *Forestier* : 12-493 $ng.m^{-2}.j^{-1}$	Garban et al. (2002)
Totaux	Zone rurale + forêt (Allemagne)	15 HAP	158-228 $\mu g.m^{-2}.an^{-1}$	Gocht et al. (2007)
– Secs – Humides	Zone urbaine (Turquie)	15 HAP	– 28 ± 37 $\mu g.m^{-2}.jour^{-1}$ – 0,2-18 $\mu g.m^{-2}.jour^{-1}$	Birgul et al. (2011)
Secs	Lac Michigan (Etats-Unis)	– 17HAP – $\sum$PCB	– 280-3300 $ng.m^{-2}.jour^{-1}$ – 17-30 $ng.m^{-2}.jour^{-1}$	Franz et al. (1998)
– Secs (E) – Secs (H)	Zone industrielle (Turquie)	15 HAP	– 5792 ± 3516 $\mu g.m^{-2}.jour^{-1}$ – 2650 ± 1829 $\mu g.m^{-2}.jour^{-1}$	Bozlaker et al. (2008)
– Secs – Humides	Etang de Thau (France)	18 PCB	– 876 $ng.m^{-2}.an^{-1}$ – 669 $ng.m^{-2}.an^{-1}$	Castro-Jimenez et al. (2011)
Totaux	Porto Marghera (Italie)	– HAP – $\sum$PCB	– 337-2443 $ng.m^{-2}.jour^{-1}$ – 2,2-10 $ng.m^{-2}.jour^{-1}$	Rossini et al. (2005)
Totaux	3 sommets alpins	– 16HAP – $\sum$PCB	– 9-1096 $ng.m^{-2}.jour^{-1}$ – 0,63-23,62 $ng.m^{-2}.jour^{-1}$	Weiss et al. (2006)

Tableau 1.3 – Synthèse bibliographique des flux de dépôts atmosphériques (à noter E : été et H : hiver)

Plus l'échantillonnage est réalisé proche des sources, plus les dépôts de polluants sont importants. Les données de la littérature montrent un phénomène de dilution avec l'éloignement des sources. Le tableau 1.3 montre également l'importance du couvert végétal. En zone forestière

(Garban et al., 2002; Gocht et al., 2007), les flux de HAP sont plus importants qu'en zone rurale. Il confirme également que le compartiment atmosphérique agit comme un vecteur de la pollution des zones urbanisées vers les milieux reculés tels que les montagnes.

1.1.3.2 Les dépôts humides

Les retombées humides sont des processus naturels de transfert de matière en phase aqueuse, regroupant deux catégories de dépôts :

- les *retombées occultes*, caractéristiques des brouillards, des givres, etc., ne représentent qu'une minorité du processus et nécessitent un fort taux d'humidité pour permettre la condensation de l'eau sur une surface ;
- les *précipitations solides et liquides* (neige/pluie) sont la part principale.

Le processus de retombée de cette fraction aqueuse est l'un des plus complexes au sein de l'atmosphère, car il fait intervenir des interactions multi-phases comme le montre la figure 1.10. Dans le cas le plus simple de fronts chauds, onze voies de transformations existent. La complexité est due aux trois états de l'eau qui coexistent dans les nuages.

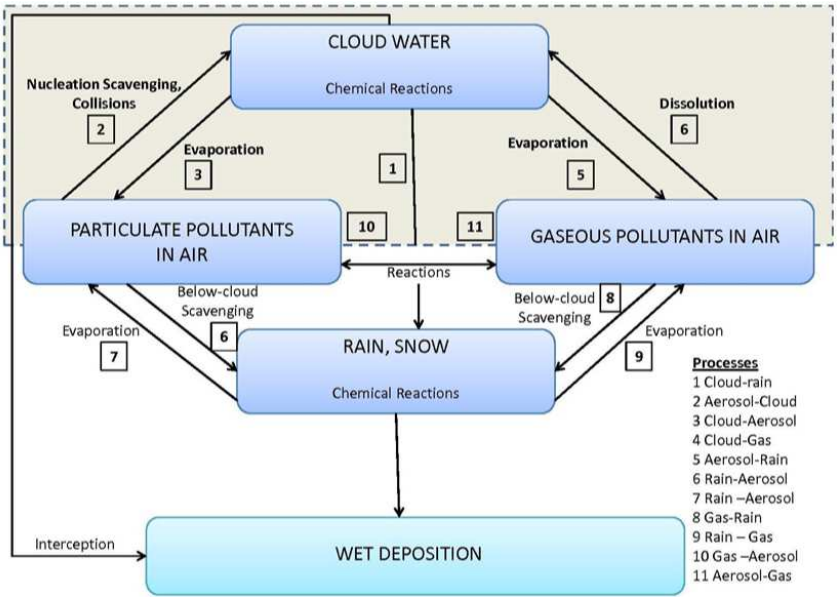


FIGURE 1.10 – Schéma simplifié des processus de dépôts humides d'après Seinfeld and Pandis (1998)

Comme pour les dépôts secs, une équation permet d'estimer le flux de dépôts humides (notés DW) (Annexe A.3). Cette relation utilise principalement la concentration du polluant dans l'eau de pluie et la quantité de précipitation de la zone d'étude. Le tableau 1.3 donne des valeurs de flux de dépôts en Europe.

Lei and Wania (2004) ont étudié le partage des polluants organiques entre la neige et la pluie, afin de déterminer quel était le phénomène le plus influent pour le transfert des polluants. Une règle unique n'est pas applicable. En effet, l'efficacité de lessivage est fonction de la température, des caractéristiques de la neige (surface spécifique) et du coefficient de partage particules-gaz du composé. Pour que la neige soit la plus efficace, il faut que le K_p soit supérieur à 10^{11} pour des températures inférieures à 0°C. La figure 1.11 illustre les résultats de cette étude. Pour des températures supérieures à zéro degré, les PCB (lignes vertes) se déposeront préférentiellement par voie gazeuse sèche alors que pour des températures négatives, ils seront associés aux particules et à la neige. Pour des milieux froids, tels que les zones de montagne, les dépôts humides dominent pour de nombreux composés organiques.

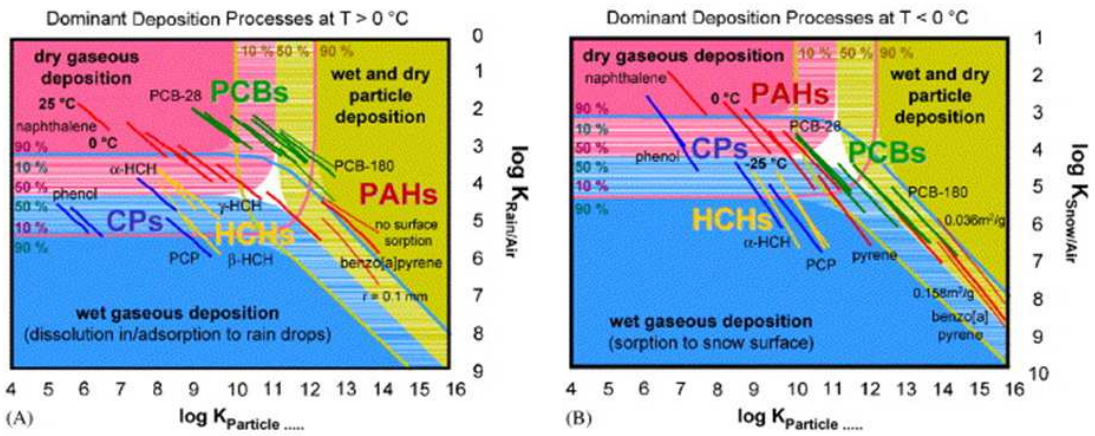


FIGURE 1.11 – Processus dominant de dépôts des composés organiques (A) pour T >0°C et (B) pour T <0°C en fonction du coefficient de partage particule-gaz d'après Lei and Wania (2004)

Quelque soit le site, les flux de dépôts secs sont supérieurs d'un facteur 100 aux dépôts humides. En zones froides (montagne ou zones polaires), la neige et en général les dépôts humides sont la principale voie d'apports aux sols de composés organiques que sont les HAP et les PCB.

1.1.4 Rôle des sols dans le cycle des POPs

Depuis de nombreuses années, les scientifiques ont montré que le sol agissait comme un puits pour les polluants organiques et métalliques (Berset and Holzer, 1995; Brookes, 1995). Cette rétention dépend de la nature des sols. Le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), l' humidité relative (RH), et la matière organique des sols sont les principales propriétés influençant la rétention des polluants (Vega et al., 2009; Yang et al., 2010). Yang et al. (2010) montrent que suite à une contamination atmosphérique en HAP, ces derniers s'adsorbaient préférentiellement sur la fraction acides fulviques de la SOM. Avec le temps, les composés migrent lentement vers les horizons plus profonds et s'adsorbent sur des SOM de plus grosses masses molaires (acides humiques et humines). L'affinité des polluants avec le carbone organique des sols explique des temps de séjours à estimer à plusieurs années (Sweetman et al., 2005).

Odabasi et al. (2010) ont étudié l'influence d'une usine de production d'acier sur la contamination des sols autour de ce site. Le tableau 1.4, issu de cette publication, résume les teneurs en POPs retrouvés dans les sols. Une grande variabilité existe au sein d'un même environnement. Cependant, comme pour le compartiment atmosphérique, les concentrations les plus importantes sont obtenues sur les sites à proximité des sources anthropiques.

Une étude européenne (MONARPOP) réalisée sur 40 sites de l'arc alpin (hors France), a évaluée les teneurs en POPs dans les aiguilles (collectées sur les arbres), les humus et les sols (Weiss et al., 2006). Le tableau 1.5 résume les résultats obtenus. La litière agit comme un filtre vis-à-vis des polluants, et concentre la pollution (10 fois plus concentrée que les aiguilles), confirmant l'affinité des COSV pour la matière organique des sols. Desaules et al. (2008) ont estimé les concentrations en HAP et PCB sur 105 sites d'observation suisses. Elles fluctuent respectivement de 32 à 8465 et de 0,5 à 12 $\mu g/kg$. Les teneurs les plus importantes sont trouvées pour des sites urbains et viticoles. Les composés les plus abondants comportent entre 4 et 6 cycles aromatiques et représentent jusqu'à 75% des 16 HAP prioritaires de l'UE et de l'US-EPA. Bien que les teneurs dans les sols varient grandement d'un sol à l'autre, la distribution relative des polluants dans les sols est souvent similaire, caractéristique d'une source homogène, et donc d'une contamination atmosphérique à longue distance (Jones et al., 1989).

	Rural/ background/ agricultural	References	Urban/ suburban		Industrial	References
ΣPCBs	1.6–4.4	Armitage et al. (2006)	26–76	Wilcke et al. (2006)	0.7–68.4	Ruzickova et al. (2008)
	0.047–0.42	Wang et al. (2009)	1.8–20.1	Ruzickova et al. (2008)	42.5–3,085	Ruzickova et al. (2008)
	1.3–2.3	Ruzickova et al. (2008)	2.6–4.3	Backe et al. (2004)	85.4–342	Motelay-Massei et al. (2004)
	0.3–2.1	Nadal et al. (2007)	0.2–10.5	Nadal et al. (2007)	0.3–17.9	Nadal et al. (2007)
	1.1–5.0	Krauss and Wilcke (2003)	1.5–20.7	Krauss and Wilcke (2003)	2.3–70.2	Krauss and Wilcke (2003)
ΣPCNs	0.001	Nadal et al. (2007)	0.016–0.13	Nadal et al. (2007)	0.018–0.37	Nadal et al. (2007)
	0.07–0.82	Krauss and Wilcke (2003)	0.23–7.4	Krauss and Wilcke (2003)	0.67–15	Krauss and Wilcke (2003)
	0.039	Nadal et al. (2009)	0.15	Nadal et al. (2009)	0.09	Nadal et al. (2009)
ΣPBDEs	0.004–0.035	Wang et al. (2009)	0.016–211	Li et al. (2008)	0.03–1.7	Kumar et al. (2009)
	0.04–0.27	Kumar et al. (2009)	8.7–18.6	Cetin and Odabasi (2007)	5.1–207	Luo et al. (2009)
	0.065–2.4	Nam et al. (2008a)	0.54–3.9	Harrad and Hunter (2006)	50–81	Luo et al. (2009)
	3.8	Leung et al. (2007)			6–144	Li et al. (2008)
	0.07–0.29	Harrad and Hunter (2006)			28–122	Zou et al. (2007)
					48.2–3,570	Leung et al. (2007)
ΣPAHs	8.6–1,055	Nam et al. (2008b)	366–27,825	Tang et al. (2005)	152–983	Nadal et al. (2004)
	34.3	Zhang et al. (2006)	1,646–2,990	Motelay-Massei et al. (2004)	3,394–5,642	Motelay-Massei et al. (2004)
	37–503	Nadal et al. (2007)	169	Zhang et al. (2006)	34–6,056	Nadal et al. (2007)
	0.16–2.1	Krauss and Wilcke (2003)	42–1,472	Nadal et al. (2007)	2.4–48.9	Krauss and Wilcke (2003)
			0.3–186	Krauss and Wilcke (2003)		

Tableau 1.4 – Teneurs en polluants (en $\mu g/kg$ de sol sec) dans les sols en fonction du site de prélèvement [source : Odabasi et al. (2010)]

Les teneurs en HAP dans les sols forestiers sont bien connues dans la littérature de ces dernières années. Un suivi des teneurs en COSV dans les sols des pays européens, à travers la chaine alpine, a été fait. Les teneurs en HAP sont comprises entre 56 et 1899 $\mu g/kg$ de matières sèches, en accord avec la nature des sols. Le tableau 1.6 donne les valeurs mesurées au travers de l'Europe en fonction de la nature des sols.

Tremolada et al. (2009a) montrent que l'humidité du sol et des pH élevés défavorisent l'adsorption des HAP. Lorsque le pH augmente, la matière organique devient plus hydrophile et donc plus hydrosoluble. Les HAP sont alors entraînés, associés de manière physi- ou chimisorbée en surface des composés humiques dissous (Marschner, 1999; Hippelein and McLachlan, 2000). Les teneurs en polluants dépendent notamment de l'exposition, de l'altitude du site, et de la présence de végétation arborée. À même altitude, la somme des 16 HAP présents sur un versant nord des Alpes italiennes est de l'ordre de 10 - 80 $\mu g/kg$, contre 5 - 40 $\mu g/kg$ sur le versant sud. Cette variation de concentrations traduit en fait les différences de température et de RH entre les deux versants : -5°C et +10% RH entre la face nord et le versant sud (Tremolada et al., 2009b). Des résultats similaires sont enregistrés pour les 7 PCB prioritaires : 1,6 $\mu g\, PCB/kg$ et 0,8 $\mu g\, PCB/kg$ respectivement pour les versants nord et sud.

La température apparait comme un facteur important vis-à-vis dans l'apport de polluants aux sols (Macdonald et al., 2002; Wania and Westgate, 2008). Cependant, une partie des sols de montagne se développe sous couvert végétal, et modifie les teneurs enregistrées. La canopée

	Aiguilles	**Humus**	**Sol minéral**
	ng/kg	ng/kg	ng/kg
Σ HCH	165.5 ± 53.8	6184 ± 2440	688 ± 825
Σ DDX	136.9 ± 63.9	14027 ± 7757	3543 ± 3906
Aldrin	0.8 ± 1.0	10.78 ± 6.46	7.6 ± 9.8
Endrin	$<$ LD	45.6 ± 36.0	5.3 ± 9.8
Heptachlore	0.2 ± 0.5	4.69 ± 2.91	1.0 ± 1.4
Σ 7PCB	969 ± 433.2	9085 ± 3987	1232.7 ± 1114.1
Σ 16HAP *	19.63 ± 9.16	209.1 ± 104.5	469 ± 573

* les données HAP sont à multiplier par 1000 (soit des concentrations en $\mu g/kg$)

Tableau 1.5 – Synthèse des mesures obtenues lors du programme de recherche MONAR-POP, sur l'arc alpin d'après Weiss et al. (2006)

Pays	**Composés**	**Concentrations**	**% OC***	**Source**
Suisse	16 HAP[a]	98-578 $\mu g/kg$ MS	2,85-22,73	Bucheli et al. (2004)
Italie	16 HAP	6,1-79,5 $\mu g/kg$ MS	6,4-16,9	Tremolada et al. (2009b)
Autriche	16 HAP	68-1342 $\mu g/kg$ MS	Humus	Weiss et al. (2000)
Autriche Allemagne Suisse	16 HAP	904 $\mu g/kg$ MS	Sols forestiers	Wilcke (2000)
Allemagne	17 HAP	23-86 $\mu g/kg$ MS	4,3	Wilcke et al. (1996)
Allemagne	20 HAP	60-1940 $\mu g/kg$ MS	0,6-13,2	Krauss et al. (2000)
Suisses	16 HAP	176-221 $\mu g/kg$ MS	<10%	Desaules et al. (2008)

Tableau 1.6 – Quantité de HAP enregistrés dans les sols forestiers alpins ([a] 16 HAP ciblés par l'UE et l'US-EPA, OC = carbone organique)

intercepte une partie de la pollution atmosphérique qui n'est transférée que lors de la sénescence (McLachlan and Horstmann, 1998; Bucheli et al., 2004; Nizzetto et al., 2006, 2008). En hiver, un stockage temporaire dans un manteau neigeux, induit des flux importants de polluants dans les sols et les eaux d'infiltration en période de la fonte (Meyer and Wania, 2008).

Bien que le sol apparaisse comme un puits à polluants, des études de terrain et en laboratoire visent à montrer que le sol peut également jouer le rôle d'émetteur secondaire (Cousins et al., 1999a; Lang and Smith, 2007; Bozlaker et al., 2008; Wang et al., 2008, 2011; Zhang et al., 2011). Des expérimentations de terrain illustrent que la distribution spatiale et les niveaux de concentrations en polluants dans les sols et dans l'atmosphère dépendent des émissions et des conditions météorologiques saisonnières (Wong et al., 2004). En laboratoire, les essais ont été menés à partir de sols agricoles minéraux, et montrent que la température joue un rôle clé dans les échanges à l'interface sol-air (Hippelein and McLachlan, 1998; Meijer et al., 2003b; He and Balasubramanian, 2009; He et al., 2009b). Les parties 1.2.1 et 4.3.6 présentent les méthodes employées ainsi que les premiers résultats obtenues pour définir le rôle du sol comme source secondaire en polluant.

1.1.5 Cycle géochimique des polluants

À la manière du cycle de l'eau, dans l'environnement les polluants suivent un cycle géochimique (figure 1.12). Ces composés sont émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques ou naturelles. Associés à l'eau ou aux PM, ces POPs migrent par des cycles successifs de volatilisation-dépôts (sec ou humide), connus sous le terme "d'effet sauterelle" ou "de condensation froide" (Gouin et al., 2004). En fonction du milieu récepteur (végétation, glacier, neige, sol), un stockage de plus ou moins longue durée se produit, dépendant de l'affinité du composé avec le milieu et des processus de dégradation.

Les régions montagneuses, les Alpes en particulier, sont des pièges géographiques et météorologiques pour les polluants atmosphériques. Ils créent des barrières qui s'opposent aux mouvements atmosphériques ouest-est, et génèrent des fortes précipitations pluvio-nivales et des faibles températures (Kalberer et al., 2004; Wania and Westgate, 2008; Kaiser, 2009). Par ailleurs, il a été montré que les flux de POPs atmosphériques à la surface de la Terre sont plus importants dans les zones forestières que dans n'importe quels autres environnements naturels ou anthropisés. Ceci résulte en partie de l'effet de la canopée et des sols (McLachlan and Horstmann, 1998). Les forêts représentant approximativement 50% de la couverture des sols alpins (7,5 millions d'hectares), elles jouent donc un rôle majeur dans le cycle géochimique des polluants.

La stabilité de ces composés dans le compartiment troposphérique conduit à des dépôts sur des zones très éloignées des sites d'émission (Masclet et al., 2000). Peuvent s'ajouter à ces sources distantes, les émissions régionales voire locales principalement dues aux activités humaines (transport routier, industries, etc.), en particulier dans les vallées de montagne (Choi et al., 2009). En hiver par exemple, lorsque les conditions météorologiques limitent la dispersion, les concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques en fond de vallée sont semblables à celles relevées dans les grandes métropoles françaises (Marchand et al., 2004). Ces HAP peuvent ensuite être transportés en altitude à l'échelle locale par les vents thermiques dits « brises de pente » (Kalberer et al., 2004; Kaiser, 2009). La contamination des écosystèmes de montagne dépendra alors des propriétés physicochimiques des composés notamment du coefficient de partage octanol-air (K_{OA}) et du coefficient de partage air-eau (K_{AW}). La rétention des polluants sera d'autant plus importante que la valeur du log(K_{OA}) est comprise entre 9 et 11 et celle du log(K_{AW}) entre 3 et 5 (Daly and Wania, 2004; Daly et al., 2007).

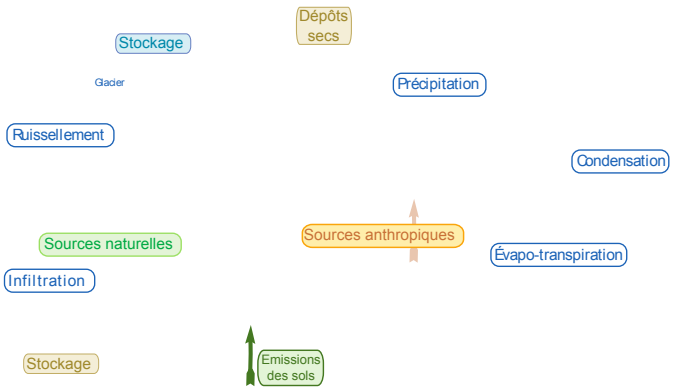


FIGURE 1.12 – Cycle géochimique des polluants dans l'environnement

Le programme de recherche MONARPOP illustre notamment ce cycle dans l'arc alpin. Les auteurs ont montré que les Alpes agissent comme un puits et une barrière aux transferts atmosphériques longues distances. En effet, en comparant les émissions polluantes aux apports mesurés sur la zone d'étude, ils ont remarqué que l'arc alpin importait et accumulait la pollution, y compris vis-à-vis de composés interdits depuis des décennies (DDTs). Cette étude confirme que les polluants une fois émis ne restent pas à proximité de leurs sources mais se dispersent , par l'intermédiaire de cycles d'émission-dépôt-stockage successifs.

1.2 Échanges sol-air : état de l'art

Les paragraphes précédents ont montré que le sol est un important réservoir en polluants et que l'atmosphère est un vecteur préférentiel de la pollution. Étudier les échanges à l'interface sol-air apparait important vis-à-vis des risques sanitaires. La littérature fait état de nombreux dispositifs d'échantillonnage. Cette partie présente, dans un premier temps les techniques employées en laboratoire pour estimer les paramètres principaux influant sur les processus, une deuxième section se rapporte aux études menées sur le terrain. Enfin un dernier paragraphe concerne les modèles permettant de prédire ces échanges.

1.2.1 Études en microcosme

Les études de la littérature, menées en laboratoire servent à étudier les variations du coefficient de partage sol-air (K_{SA}) en fonction des propriétés du sol et de l'air, afin de prédire le sens et l'ampleur des échanges. Aucun protocole standardisé n'existe pour évaluer ces processus, la littérature recense un grand nombre de dispositifs. Le tableau 1.7 présente les microcosmes (dimension, quantité de sol, débit de pompage) et donne les principaux inconvénients qui en résultent.

Les différents microcosmes utilisent en moyenne 300 grammes de sol, correspondant à une surface d'échange sol-air de 100 cm^2. Deux principes de mesures apparaissent (i) un balayage à la surface des sols, proche des conditions rencontrées sur le terrain et, (ii) un phénomène de "stripping", c'est-à-dire qu'un flux d'air traverse la colonne de sol et se charge en polluant. Ce dispositif favorise la répétabilité entre les points, mais n'est pas représentatif des conditions réelles de terrain (Hippelein and McLachlan, 1998; Meijer et al., 2003b; He et al., 2009b).

Ce sont pourtant ces derniers travaux qui ont estimé le coefficient de partage sol-air des polluants. Les études ont été réalisées à partir de matrices naturelles, plus ou moins riches en matière organique (entre 0,01 et 65%), et artificiellement dopées en polluants. Aucun dispositif n'apparait optimal, plus le débit de pompage est important, plus le risque de mise en dépression du système est grand. Cela influence également les conditions d'équilibre, qui n'ont pas été systématiquement étudiées, et qui peuvent ne pas être atteintes. Le choix d'un matériau inerte pour la chambre dépend du composé à étudier. Sont principalement retrouvé le polycarbonate, le téflon et le verre. Il est nécessaire de limiter l'adsorption des polluants à la surface des parois du microcosme. Pour l'ensemble des dispositifs, un adsorbant piège les molécules en phase gazeuse, et parfois les particules sont collectées, mais les polluants présents sont rarement quantifiés.

Hippelein and McLachlan (1998) sont parmi les premiers auteurs à avoir étudié l'influence des propriétés physicochimiques des COSV sur les échanges à l'interface sol-air pour estimer le K_{SA} (équation 1.10).

$$K_{SA} = \frac{C_{sol}}{C_{air}} \tag{1.10}$$

concentration dans le sol (C_{sol}), concentration dans l'air (C_{air}) sont obtenues à l'équilibre, en ng/m^3.

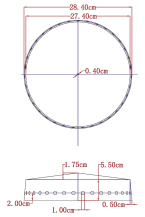
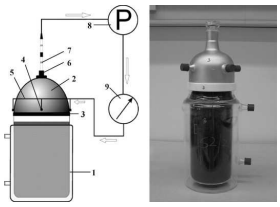
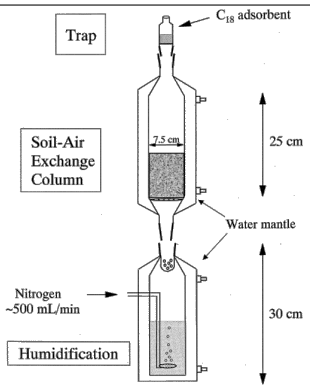
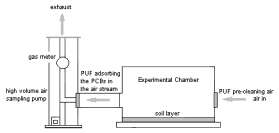
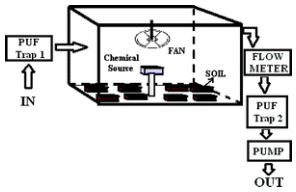
Dispositif	Schéma	Inconvénients
– Chambres cylindrique et cubique en polycarbonate et en Téflon pour étudier la volatilisation du mercure ; – Travail en recirculation à un débit de pompage compris entre 1,5 à 25 L/min ; – Injection de mercure élémentaire en début de manipulation dans l'air.	 Eckley et al. (2009)	– Un débit de pompage trop grand perturbe le milieu par la création de vent de surface ; – Adsorption du mercure sur les parois de la chambre.
– Sol placé dans un récipient en verre à double parois (hauteur de sol de 30 cm, S = 113 cm^2) couvert d'aluminium dont RH et T° régulées (10-40°C) ; – Travail en recirculation d'air par des 4 entrées périphériques et une sortie centrale à un débit de 1L/min pour étudier la volatilisation du mercure.	 Rinklebe et al. (2009a)	– Appauvrissement forcé du sol en composés volatils, – Faible temps d'expérience (6h).
– Chambre formée de deux compartiments à doubles parois : partie inférieure est remplie d'eau d'ultra haute qualité (UHQ) avec un barbotage d'azote pour saturer l'air en eau et humidifier le sol (200-400 g) de la partie supérieure (S = 71cm^2) ; – T° régulée par la circulation d'eau dans la double paroi entre 5 et 54°C ; – Adsorption des pesticides organochlorés sur des cartouches de C18.	 Meijer et al. (2003b)	– Transfert vertical de polluants ⇒ non représentatif des échanges sol-air.
– Microcosme rectangulaire en verre (395 × 250 × 350 mm) avec une entrée d'air "propre" et une sortie sur la face extérieure à deux débits de pompage (4,5 et 570 L/min) ; – Adsorption des polluants sur mousse polyuréthane changées toutes les 24 heures ; – Sols stérilisés et naturels dopés en HAP, pesticides et PCB.	 Koblizkova et al. (2009)	– Décroissance des vitesses de volatilisation entre le 1er et le 4ème jour ⇒ influence du dopage ; – Influence du vent créé.
– Une 1ère phase où les émissions primaires dominent avec la mise en place d'une boite de Pétri (18 mg de HCB), au centre de la chambre soumis à un flux d'air propre continu pour contaminer les sols par dépôts secs pendant 63 jours ; – Une 2ème phase où les sols agissent comme une source secondaire, en changeant d'enceinte mais de même configuration ⇒ prélèvements passifs à 77 et 110 jours.	 Kurt-Karakus and Jones (2006)	– Sols dopés ⇒ conditions naturelles forcées ; – Nécessité d'avoir à disposition au moins deux enceintes pour limiter les relargages des COSV potentiellement adsorbés sur les parois.

Tableau 1.7 – Microcosmes développés pour estimer les échanges sol-air

L'étude s'est intéressée aux pesticides organochlorés, aux PCB et aux HAP. K_{SA} s'est avéré dépendre des propriétés du sol (équation 1.11), d'après le modèle de Karickhoff (Karickhoff, 1981; Goss, 1993), où les polluants organiques se lient préférentiellement à la matière organique des sols.

$$K_{SA} = 0,411 \times \rho_{sol} \times f_{OC} \times K_{OA} \tag{1.11}$$

ρ_{sol} la masse volumique réelle du sol ($kg.m^{-3}$) et fraction de carbone organique (f_{OC}).

Une autre manière a été de définir K_{SA} en fonction de K_{OA} suivant les équations 1.12 et 1.13, indépendamment des propriétés des sols :

$$\log K_{SA} = 0,951 \times \log K_{OA} - 1,754 \tag{1.12}$$

$$K_{SA} = 0,0176 \times K_{OA}^{0,951} \tag{1.13}$$

Dans une seconde publication, Hippelein and McLachlan (2000) se sont intéressés à l'influence de la température et de l'humidité sur le coefficient K_{SA}. L'augmentation de la humidité relative crée un film d'eau autour de la matière solide qui entraine un processus de concurrence lors de l'adsorption des polluants. Cependant, dans des travaux précédents, les mêmes auteurs ont montré que le K_{SA} était indépendant de l'humidité du sol, et en concluent que seuls des phénomènes d'absorption permettent d'expliquer le piégeage des COSV dans les sols, par des interactions de type Van Der Waals. Cette hypothèse est vérifiée par l'étude en fonction de la température, où la notion d'enthalpie de changement de phase ($\Delta\ H_{SA}$) , qui dépend directement des processus d'adsorption, est introduite dans l'équation 1.14.

$$K_{SA} = 2 f_{OC} \frac{K_{OW}}{K_{AW}} \exp\left\{\left(\frac{\Delta H_{SA}}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right) - 0,0437(RH - 100)\right\} \tag{1.14}$$

ΔH_{SA} représente l'enthalpie de changement de phase entre le sol et l'air (en $Joules.moles^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($= 8,314\, Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température en Kelvin et RH l'humidité relative du sol.

Ces études montrent de bonnes corrélation entre la température et la concentration en polluant émis depuis les sols. En traçant la relation $\ln(K_{SA}) = a/T + b$, la pente de la droite est égale au $\Delta H_{SA}/R$ (Meijer et al., 2003b; He et al., 2009a). En comparant ces enthalpies de changement de phase sol-air à celles de la littérature, l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}) et l'enthalpie de changement de phase octanol-air (ΔH_{OA}), ils constatent qu'un apport d'énergie est nécessaire pour désorber les polluants depuis les sols, en lien avec les interactions existantes (van Der Waals, dipôle-dipôle).

Ces études en microcosme montrent que la température est le principal paramètre régulant les échanges sol-air. Les données thermodynamiques confirment cette tendance. Par rapport à une phase "pure" de type octanol, il est nécessaire de fournir plus d'énergie pour désorber les polluants, ce qui souligne bien les interactions fortes existantes entre les polluants et les sols étudiés. Connaissant le coefficient de partage sol-air à l'équilibre, des études de terrain sont mises en place pour estimer le sens des échanges à l'interface sol-air.

1.2.2 Études de terrain

Malgré l'interdiction d'emploi de certaines molécules, comme certains pesticides organochlorés, il est commun de les retrouver dans l'environnement. Estimer les émissions de ces composés depuis les sols vers l'atmosphère, directement sur le site d'étude, sert à confirmer que le sol peut agir comme une source polluante secondaire. Deux techniques sont employées, principalement

dans des zones agricoles, vis-à-vis des pesticides organochlorés : (i) des pompages dynamiques de manière majoritaire et, (ii) minoritairement des prélèvements passifs (Wang et al., 2011). Le tableau 1.8 donne les principales techniques utilisées.

En résumant, les dispositifs couvrent des surfaces de pompage inférieures à $1\,m^2$, pour des débits allant jusqu'à 200 L/min. Le choix des matériaux s'est orienté généralement vers de l'acier inoxydable. À l'exception du fugacimètre employé pour mesurer les flux de mercure, les dispositifs sont surélevés du sol de quelques centimètres, favorisant ainsi des apports atmosphériques latéraux. Comme pour les études en microcosme, seule la phase gazeuse est analysée. Il apparait qu'aucun système n'est optimal. Il semble nécessaire de trouver un dispositif simple à mettre en œuvre, limitant la perturbation du milieu (forçage minimum) et confinant au maximum les émissions des sols (limiter les apports latéraux).

À partir des données obtenues, Meijer et al. (2003a) calculent des rapports de concentrations (en ng/m^3) entre les compartiments sol et air, Q_{SA}, défini par l'équation (1.15), et vérifient par la suite que les résultats correspondent bien à des conditions d'équilibre.

$$Q_{SA} = \frac{C_{sol}}{C_{air}} \tag{1.15}$$

avec concentration dans le sol, concentration dans l'air en ng/m^3.

Malgré la sorption préférentielle des COSV aux matières organiques (Karickhoff, 1981; Ahmad et al., 2001), les auteurs montrent que corriger Q_{SA} par la teneur en carbone organique n'explique pas les différences de partage sol-air existantes entre deux natures de sol étudiées. L'humidité relative des sols est alors invoquée pour expliquer les différences de comportements à l'émission. Cette première approche montre l'intérêt de vérifier que l'équilibre est atteint entre les compartiments sol et air, avant toute interprétation des phénomènes.

Une autre approche permettant d'appréhender le phénomène de volatilisation est l'estimation de la fugacité, c'est-à-dire de la propriété pour un composé de quitter le milieu dans lequel il se trouve initialement (Mackay et al., 1992, 1996; Mackay, 2001). Pour un composé à l'état gazeux, sa fugacité dans l'air (f_{air}) est définie par l'équation (1.16) et sa fugacité dans le sol (f_{sol}) par l'équation (1.17).

$$f_{air} = \frac{10^{-9} \times C_{air} \times R.T}{MM} \tag{1.16}$$

avec T la température, R la constante des gaz parfaits, MM la masse molaire du composé étudié et C_i la concentration dans le média i en ng/m^3.

$$f_{sol} = \frac{10^{-9} \times C_{sol} \times H}{K_{SA} \times MM} \tag{1.17}$$

avec H la constante de Henry en $Pa.m^3.mol^{-1}$, et K_{SA} défini suivant l'équation 1.11.

Le but est toujours de prédire le sens des échanges des composés organiques étudiés entre le sol et l'air. Il s'agit de mettre en évidence soit un phénomène de déposition des POPs de l'atmosphère vers la surface du sol, soit, l'émission des POPs à partir des sols vers l'atmosphère (Finizio et al., 1997; Cousins and Jones, 1998; Ribes et al., 2003).

Choi et al. (2009) ont mené une étude, au Canada, sur le transfert des HAP à différentes altitudes, entre le sol et l'atmosphère. À partir des échantillons collectés, ils ont estimé les rapports relatifs de fugacités $\frac{f_{sol}}{f_{sol} + f_{air}}$. Si le ratio est supérieur à 0,7, le composé aura tendance à se volatiliser, sinon la voie de transfert préférentielle sera le dépôt, pour des valeurs inférieures à

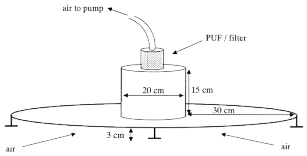
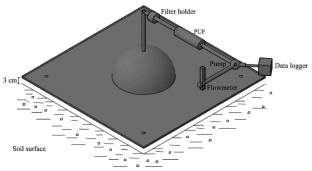
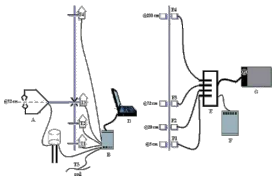
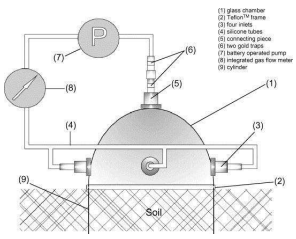
Dispositif	Schéma	Inconvénients
– Préleveur en acier inoxydable de 80cm de diamètre avec un cylindre central de $\phi = 20cm$ et 15 cm de haut ; – Pompage à 200 L/min ; – Echantillonnage de la couche stagnante du sol ; – Analyse de la phase gazeuse par piégeage sur PUF ; – Retrait de la végétation.	 Meijer et al. (2003a)	– Débit important ⇒ équilibre sol-air atteint ?, – système non clos ⇒ risque d'apports latéraux et surface d'intégration minimisée. – Matériau non transparent ⇒ condensation non visible.
– Préleveur carré en acier inoxydable de 1m^2 avec une demi-sphère centrale de $\phi = 40cm$; – Pompage variable entre 1 et 10 L/min pendant 24 heures ; – Fugacimètre sur pieds à hauteur modulable entre 1 et 6 cm ; – Analyse de la phase gazeuse par piégeage sur PUF ; – Conservation de la végétation du sol.	 Cabrerizo et al. (2009)	– Temps de pompage court ⇒ équilibre sol-air atteint ?, – Système non clos ⇒ risque d'apports latéraux et surface d'intégration minimisée ; – Matériau non transparent ⇒ condensation non visible.
– Mesure à quatre hauteurs pour évaluer un gradient de concentration entre le sol et l'atmosphère (h = 1,5m) ; – PUF couplés à des observations micro-météorologiques pour l'analyse des COSV en phase gazeuse ; – Débit de pompage de 23 L/min ; – Flux déterminé à partir des coefficients d'échange turbulent.	 Kurt-Karakus et al. (2006)	– Pas de mesures réelles à l'émission ; – Flux surfaciques "théoriques".
– Cloche de prélèvement en verre de 0,145 m^2 optimisée à partir du modèle de Bohme et al. (2005) ; – Canal périphérique en acier inox planté dans le sol pour limiter les apports latéraux, connecté à la cloche par un joint en Téflon © ; – Système développé pour estimer les flux de mercure (adsorption sur des cartouches en or) ; – Débit de pompage de 1 L/min ; – Travail en batch, avec une recirculation continue de l'air à la surface du sol.	 Rinklebe et al. (2009b)	– Forçage créé par la recirculation ⇒ appauvrissement plus rapide du sol ; – Adapté pour estimer les échanges sol-air du mercure ⇒ adapté aux COSV ?

Tableau 1.8 – Préleveurs utilisés sur le terrain pour évaluer les échanges à l'interface sol-air de COSV et de métaux

0,3. Les auteurs considèrent, pour des matrices naturelles, un intervalle de confiance de $0,5 \pm 0,2$, sur le rapport précédent, pour caractériser de manière certaine la nature du processus impliqué. Pour quatre HAP à quatre cycles aromatiques étudiés, les auteurs montrent que la voie de transfert préférentielle est en faveur d'un processus de dépôts.

Des études récentes menées en Espagne et en Angleterre se sont intéressées aux transferts sol-air des HAP et des PCB (Cabrerizo et al., 2009, 2011a,b). Ils calculent la fugacité des composés dans le sol à partir, non plus de leurs teneurs dans les sols, mais de leur concentration mesurée dans l'air à 3 cm du sol. Seuls les HAP remobilisables sont considérés comme pouvant intervenir dans les processus d'échanges entre les deux médias. La fugacité dans le sol est alors estimée suivant l'équation 1.18 où $C_{air-3cm}$ est égale à celle mesurée à 3 cm du sol suite au pompage. La fugacité dans l'air est calculée à partir de la concentration en polluant à 1,5 m du sol, suivant l'équation 1.16. Les résultats de leur campagne montrent qu'en automne les échanges sol-air sont proches de l'équilibre et ce quelque soit le site et le composé, alors qu'au printemps et en été, c'est le processus de volatilisation qui domine.

$$f_{air-3cm} = f_{sol(2)} = \frac{10^{-9} \times C_{air} \times R.T}{MM} \tag{1.18}$$

Ces travaux montrent que les sols sont une source secondaire potentielle en polluants, cependant, il est important d'établir des bilans complets pour confirmer ce rôle. En effet, les études de terrain se sont intéressées aux échanges sol-air en ne prenant généralement pas en compte les phénomènes de dépôts. Des auteurs ont travaillé sur des modèles prédictifs qui permettent d'évaluer l'influence des "entrants" (dépôts secs et humides), présentés dans la section suivante.

1.2.3 Les modèles prédictifs des échanges sol-air

Pour prédire le rôle des sols dans la rétention des COSV, les scientifiques ont développé, dans les années 90, des modèles prédictifs des échanges sol-atmosphère (Harner et al., 1995; Mackay et al., 1996; Jaarsveld, 1996). La plupart se base sur la notion de fugacité développé par Mackay et al. (1996). L'équation générale est donnée par l'expression 1.19 où la capacité de fugacité du composé est prise en compte ($Z_{média}$, équations données dans le tableau 1.9). Ce facteur dépend du milieu mais aussi du composé.

$$f_{média} = \frac{[Composé]_{média}}{Z_{média}} \tag{1.19}$$

D'après le modèle proposé par Cousins et al. (1999b), le sol est constitué par une succession de couches uniformes d'épaisseur = 1 cm, en équilibre les unes avec les autres et avec l'atmosphère. Sur la base des calculs de fugacité de Mackay et al. (1992), sont estimés des flux pour (i) les dépôts secs, (ii) les retombées humides, (iii) l'advection dans l'air, (iv) la volatilisation depuis le sol, (v) le transfert entre les horizons.

Par la suite, le Centre of Environmental Modelling and Chemistry (CEMC), dirigé par D. Mackay et rattaché à l'Université de Trent, a développé différents modèles pour prédire le comportement des polluants dans l'environnement (CEMC, 2011). Les échelles d'études sont d'une grande amplitude puisqu'elles varient de l'organisme (Fish Model ©), à un média spécifique (SOIL model©) jusqu'au Bassin Versant (BV) (Level I, II, III©).

Ces différents programmes sont disponibles en ligne sur le site internet du laboratoire (*http ://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/*).

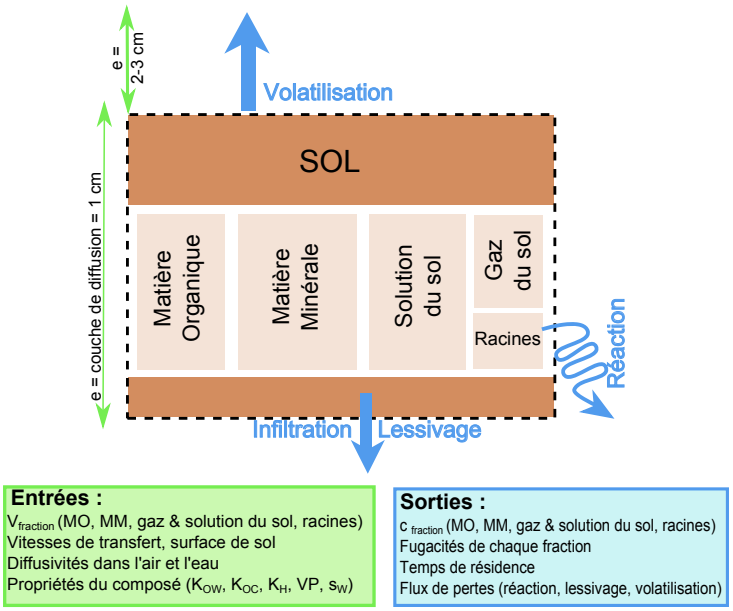
Le modèle SOIL©, qui nous intéresse plus particulièrement, est basé sur la théorie de la fugacité. Il permet de prédire la répartition d'un composé organique au sein de la matrice sol, c'est-à-dire entre les différentes phases du sol (solution du sol, gaz, matières organique et minérale, racines), et les voies de transfert. Le programme travaille à des conditions d'équilibre sans intégrer les apports atmosphériques. La figure 1.13 schématise les entrées (en vert) et les

Média	$\mathbf{Z_{média}}$ $(mol.m^{-3}.Pa^{-1})$
Air	$Z_{air} = \frac{1}{R \times T}$
Aérosol	$Z_{aérosol} = \frac{6000000 \times Z_{air}}{VP}$
Atmosphère	$Z_{atmo} = Z_{air} + v_q \times Z_{aérosol}$
Eau	$Z_{eau} = \frac{1}{H}$
Matière organique	$Z_{OM} = 0,56 \times K_{OC} \times Z_{eau}$
Matière minérale	$Z_{MM} = Z_{MW} = K_{MW} \times Z_{eau}$
Sol	$Z_{sol} = v_{gaz} \times Z_{air} + v_{solution} \times Z_{eau} + v_{OM} \times Z_{OM} + v_{MM} \times Z_{MM}$

v_i la fraction volumique de la phase i, H la constante de Henry, K_{MW} le coefficient de partage matière minérale-eau égal à 1, VP la pression de vapeur du composé, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

Tableau 1.9 – Équations pour les calculs des capacités de fugacité (Z_i) (Cousins et al., 1999b)

sorties (en bleu) du modèle. Les propriétés physicochimiques du composé (coefficient de partage octanol-eau (K_{OW}), coefficient de partage carbone organique du sol-eau (K_{OC}) et la solubilité dans l'eau) doivent être connues.



Les entrées sont schématisées en vert, les sorties en bleu

FIGURE 1.13 – Schéma du modèle SOIL© du laboratoire CEMC (Université de Trent)

À l'interface sol-air, de nombreuses voies d'échange existent : les diffusions sol-air et sol-eau, le transfert dans la couche de mélange (zone sous l'influence de la végétation, e = 1 m), les dépôts atmosphériques secs et humides, la réaction dans le sol ainsi que le lessivage des particules et des gaz du sol. Cependant, la version téléchargeable ne permet qu'une simulation composé par composé.

D'autres modèles ont été développés pour estimer la répartition d'un polluant dans l'environnement, à l'échelle d'un Bassin Versant théorique : LEVEL I et III©. Les différentes versions

de ce programme reposent sur l'état du système : à l'équilibre pour le premier, et dans un état pseudo-dynamique par l'intégration d'échanges aux interfaces pour le dernier (Fenner et al., 2005). Ces modèles sont applicables à toutes les familles de molécules (organiques, métalliques ou ioniques) et intègrent l'ensemble des compartiments de l'environnement (figure 1.14) :

- **l'atmosphère** avec ces particules, pris à une épaisseur de 2 km (hauteur de la couche limite avec la troposphère libre) ;
- **l'eau** comprenant tous les systèmes aqueux d'un bassin versant (rivières, lacs, etc.). Ce compartiment inclut les poissons et les matières en suspension (MES) ;
- **les sédiments** caractérisés par leurs fractions en matières organiques (MO) et en eau ;
- **le sol** dont sont connus la fraction en eau, en MO, en matière minérale et en gaz.

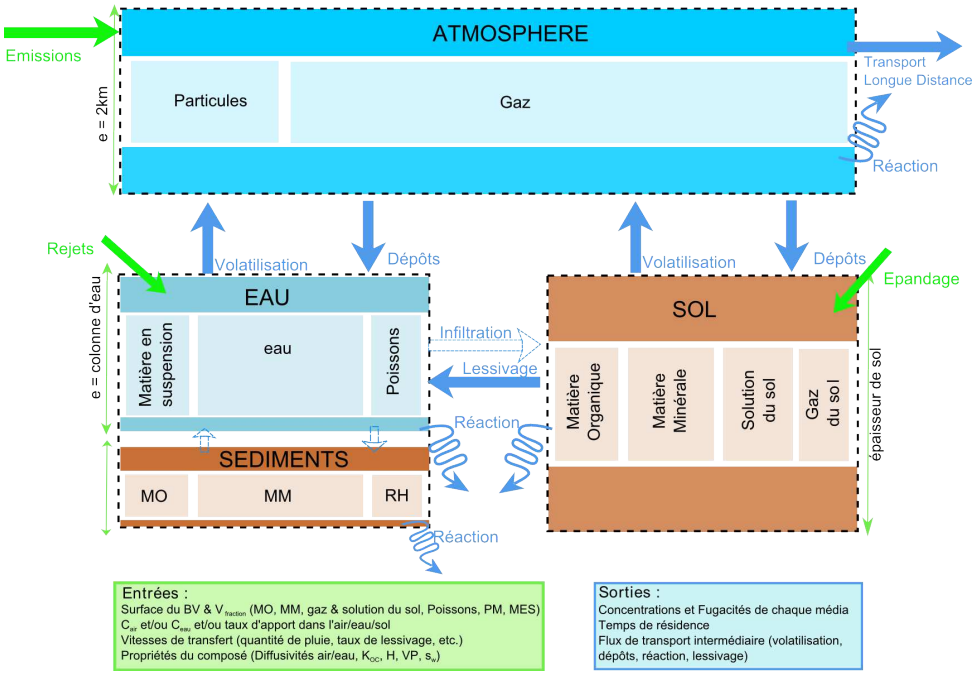


FIGURE 1.14 – Schéma du modèle Level III© du laboratoire CEMC (Université de Trent). Les flèches verte correspondent aux données d'entrée et les bleues à celles de sortie

Ces modèles complets nécessitent une bonne connaissance du bassin versant. Cependant ils peuvent être utilisés pour une interface particulière telle qu'entre le sol et l'air. Il est ainsi possible d'estimer les flux entre les compartiments, avec notamment, les quantités déposées par voies sèches et humides. Cependant, le stock initialement présent en polluant dans les sols n'est pas intégré, ce qui peut minimiser les processus d'émission depuis cette matrice. Comme pour le modèle SOIL©, les versions téléchargeables ne permettent de travailler que molécule par molécule, imposant une forte contrainte, dans l'étude de familles de composé.

Une revue bibliographique de 2002 réalisée par l'Ineris (Denys, 2002) résume les modèles disponibles dans la littérature et montre que ceux développés par Mackay (2001) sont les principaux utilisés. À partir de ces modèles, d'autres auteurs ont repris les bases de calculs et complexifié les simulations. Ghirardello et al. (2010) considèrent, par exemple, les sols comme une succession de couches homogènes en équilibre les unes avec les autres. Ils reprennent les caractéristiques des sols naturels et intègrent les processus de dépôts atmosphériques dans leurs simulations, combinant une partie des deux modèles précédents.

1.3 Contexte des travaux de recherche

Les expérimentations scientifiques menées au cours de cette thèse ont été de deux types, celles menées en microcosme et celles réalisées sur le terrain.

Pour les premières, comme vu précédemment, il est possible de contrôler parfaitement température et RH de l'air. Nous avons décidé de travailler avec des sols identiques à ceux rencontrés sur le terrain. Le but est de voir s'il est possible d'extrapoler les résultats de laboratoire aux mesures sur site. Pour cela, ce sont des sols forestiers alpins de moyenne altitude du massif des Bauges qui ont été sélectionnés. Ces sols naturels présentaient l'avantage d'avoir des teneurs en polluants (HAP et pesticides notamment) ainsi que des fractions en matière organique différentes. Cela a permis de conduire des études fondamentales.

Concernant les études de terrain, notre choix s'est porté sur deux grands types de sites :

1. Des **zones polluées** présentant de fortes teneurs en polluants organiques (HAP, PCB) et inorganiques (métaux notamment l'arsenic) : le *site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac (Savoie)* situé en plaine, en zone suburbaine du bassin chambérien, et un *ancien site industriel du bassin stéphanois.*
2. Des **sites naturels** de milieu de montagne (massif des Bauges), sélectionnés pour leurs sols aux caractéristiques physicochimiques et aux teneurs en HAP variables (plus faible au minimum d'un facteur 3 par rapport aux sols industriels cités ci-dessus). Ce sont les mêmes sols de montagne qui ont été étudiés, initialement en microcosme.

L'intérêt est d'étudier dans quelles conditions, les polluants présents dans les sols de vallée peuvent être réémis par ces derniers et transportés en zone de montagne, où les sources primaires sont faibles. Le but est de vérifier s'il existe réellement un "effet sauterelle", si oui, à quelle saison se produit-il ?

1.3.1 Sites du bassin versant du lac du Bourget

Situés en Savoie, deux sites d'études ont été choisis sur le BV du lac du Bourget qui représente une surface de $588 km^2$, où vivent 180 000 personnes soit près de 50 % de la population savoyarde (figure 1.15).

Le lac du Bourget, plus grand lac naturel français, est une ressource stratégique en eau. Dans les années 80, suite au début de l'eutrophisation du lac, le Comité InterSyndical pour l'Assainissement du Lac du Bourget (CISALB) a été créé pour suivre la qualité physicochimique des eaux du BV et diminuer la pression anthropique des agglomérations environnantes, sur cette ressource. Le contrat de Bassin Versant (2011-2017) est un programme d'actions visant à rétablir une bonne qualité des cours d'eau, notamment par une réduction à la source des apports. Depuis 2010, l'"Opération Zéro pesticide" a été mise en place pour limiter l'emploi de pesticides par les collectivités locales. Actuellement, 30 communes se sont engagées sur cette action.

Situé au pied du massif du Revard, l'ancienne décharge du Viviers du Lac a collecté de 1955 à 1976 les déchets ménagers et industriels des agglomérations environnantes. Ce sont 1 200 000 m^3 d'ordures enfouis sur 30 hectares et recouvert de terre. Soumis à la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), un suivi environnemental est réalisé (relevés piézométriques des eaux de nappes, mesures des biogaz, analyse des eaux des fossés ceinturant le secteur). Après un diagnostic de pollution des eaux de ruissellement par des micropolluants (HAP et PCB), une réhabilitation paysagère a été décidée et est en cours actuellement, avec pour but de limiter l'infiltration des eaux météoriques au travers des déchets et faciliter leur évacuation dans les fossés environnants. À la fin du chantier, les déchets seront confinées sous un niveau d'argile (imperméable) et 5 m de terre d'excavation. En collaboration avec le CISALB, une étude a été entreprise sur les échanges de polluants (HAP et PCB) à l'interface sol-atmosphère sur ce site. L'intérêt de ce site d'étude réside dans la possibilité d'évaluer

l'impact de la décharge sur le sol en contact avec les déchet (intitulé par la suite zone non réhabilitée (ZNR))et ce qu'elle deviendra dans quelques années suite aux travaux de confinement (nommé ensuite zone réhabilitée (ZR)).

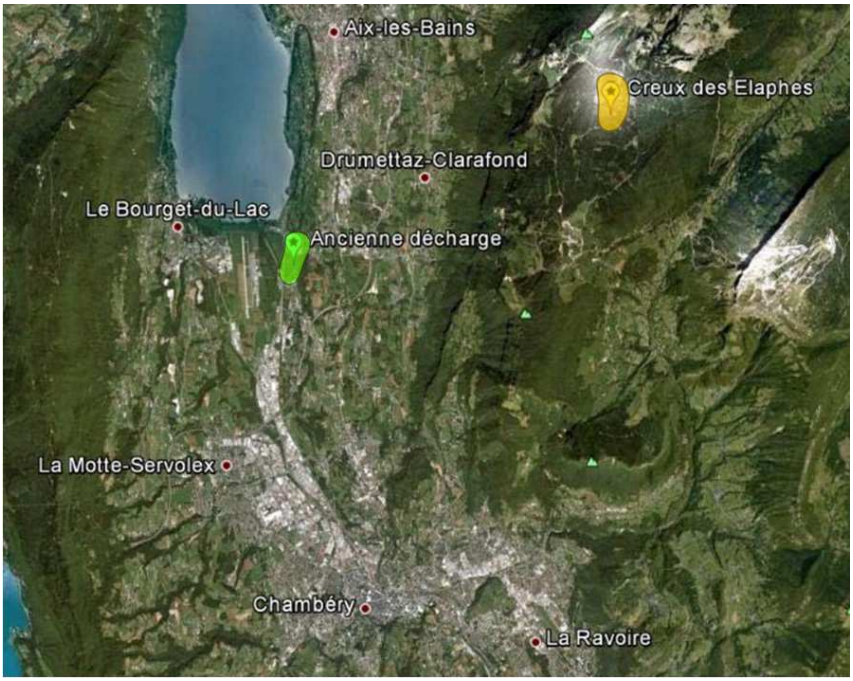


FIGURE 1.15 – Localisation des sites d'étude des échanges à l'interface sol-atmosphère [source : Google Earth] (vert : ancien site industriel, jaune : site atelier FLAME)

Dans le cadre d'une démarche globale d'établissement des bilans de HAP dans les écosystèmes de montagne (Schwarz et al., 2011), un site atelier instrumenté a été utilisé en zone de montagne sous couvert végétal, à proximité de la station de ski de Savoie Grand Revard, à 1350 mètres d'altitude (coordonnées GPS : 45°40'27"N - 5°59'49"E). Ce site, pris comme référence dans nos études, est géré par la Fédération de recherche Lac Montagne Environnement (FLAME), qui regroupe trois laboratoires de l'Université de Savoie (dont le LCME), afin de mutualiser les matériels. Il permet à des thématiques scientifiques transversales (géologie, hydrologie, chimie environnementale) de posséder le même "objet" d'étude et de mener des actions concertées. Un des axes de recherche de la fédération concerne la compréhension de la dynamique actuelle des polluants organiques dans les compartiments environnementaux. Sur ce secteur, deux sols aux propriétés différentes ont été étudiés, l'un riche en matière organique (figure 2.11(a)) l'autre en matière minérale et ayant des caractéristiques proches d'un sol agricole (figure 2.11(b)). Ce dernier possède également quelques propriétés comparables à celles des sols de la décharge du Viviers du Lac. Dans le chapitre 2 (Techniques de prélèvement et méthodes analytiques), le tableau 2.1 récapitule l'ensemble des caractéristiques des sols étudiés. Une grotte karstique de subsurface facilement accessible permet la collecte des eaux d'infiltration.

1.3.2 Site de la région stéphanoise

En 2007, dans la région stéphanoise, une émission atmosphérique importante en arsenic a été enregistrée sur un site de surveillance de la qualité de l'air. Afin d'expliquer ce phénomène, Air Rhône Alpes a émis plusieurs hypothèses : (i) une émission atmosphérique en provenance de sites industriels en activité ; (ii) un fort trafic routier (engins de chantier notamment) générant la mise en suspension de particules ; (iii) une émission à partir des sols anciennement contaminés par l'arsenic.

La première hypothèse étudiée par Air Rhône-Alpes, semble la moins probable dans la mesure où la DREAL n'a pas enregistré officiellement de déclaration d'accident en provenance des sites susceptibles d'émettre de l'arsenic. Pour ce qui concerne le trafic routier, celui-ci peut générer la mise en suspension de particules fines associées à l'arsenic. cependant aucune activité d'envergure (travaux de chantier) n'a été enregistrée durant cette période. La dernière hypothèse était donc intéressante à investiguer puisque de nombreux anciens sites miniers, avec un fond géochimique naturellement important en arsenic, sont référencés dans le voisinage de la station de prélèvement de Saint-Étienne, ainsi qu'un certain nombre de sites contaminés par les métaux (en annexe C, carte des sites pollués dans la région stéphanoise). Les « crassiers » (ou terrils dans le Nord) qui font partie du paysage stéphanois, pourraient également être à l'origine d'émission de métaux dans l'atmosphère associés aux particules. En effet, si la végétation a envahi les flancs des crassiers, les sommets restent vierges facilitant ainsi le phénomène d'érosion.

L'objectif de l'étude sur ce site vise à améliorer l'état des connaissances relatives aux sources potentielles d'émission atmosphérique de composés métalliques, que peuvent constituer les sols. Les émissions issues de sols provenant d'un site industriel pollué localisé à Saint-Étienne ont ainsi été caractérisées. L'accent est mis sur l'identification des métaux réglementés : As, Pb, Ni, Cd, et sur 29 autres métaux et éléments non réglementés, potentiellement émis par le sol à la fois en phases particulaire et gazeuse. Les flux surfaciques en métaux émis en direction de l'atmosphère sont aussi déterminés. Un bilan matière sera dressé en comparant ces émissions des sols aux retombées atmosphériques totales (sèches et humides), en prenant le sol comme compartiment de référence.

1.4 Les Composés Semi-Volatils

Les COSV regroupent un vaste ensemble de molécules, d'origines naturelles et anthropiques. Certaines sont classées en tant que molécules persistantes (POPs) et sont plus ou moins réglementées en raison de leur ubiquité et de leur caractère toxique (ONU, 2001). Un composé est classé comme POP si (i) il présente une **persistance** dans l'environnement, c'est-à-dire une dégradabilité lente ; (ii) il s'accumule dans les organismes : phénomène de **bioaccumulation** ; (iii) il est **toxique** et présente un risque sanitaire ; (iv) il est **"mobile"** c'est-à-dire qu'il peut être transporté sur de grandes distances.

Les composés inorganiques semi-volatils, quant à eux, regroupent les métaux dont certains sont réglementés du fait des risques sanitaires majeurs qu'ils présentent.

1.4.1 Composés organiques semi-volatils

Lors de nos travaux, quatre familles ont été étudiées dont les trois premières sont classées comme POPs : (i) les HAP ; (ii) les PCB ; (iii) les pesticides ; (iv) les métaux. Comme cela a été expliqué dans les paragraphes précédents, certaines propriétés du composé conditionnent son partage entre les différentes matrices environnementales :

- la pression de vapeur saturante ($p^{\circ}{}_{v}$) caractérise le volatilité du composé ;
- la pression de vapeur de surfusion ($p^{\circ}{}_{L}$), pour un composé toujours à l'état liquide alors qu'il devrait être solide ;
- la solubilité dans l'eau (s_w) ;
- la constante de partage octanol-eau (K_{OW}) définit le caractère lipophile du composé, c'est-à-dire son affinité avec la matière organique notamment.

Chaque grandeur dépend de la température. Paasivirta et al. (1999) définissent les coefficients permettant de calculer ces propriétés en fonction de la température, pour les HAP et les PCB. En annexe B, sera donné un tableau synthétique des propriétés physicochimiques, de chaque famille de composés.

1.4.1.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des molécules organiques constituées au minimum par deux cycles aromatiques. Ils résultent de la combustion incomplète de la matière organique naturelle ou fossile. Bien qu'il existe des sources naturelles (feux de forêt, volcanisme), les apports anthropiques (chauffage, trafic routier, etc.) sont majoritaires avec 95 % des émissions (CITEPA, 2013). En milieu urbain, plus de cent HAP différents ont été mesurés (Seinfeld and Pandis, 1998). De part leur persistance et leurs risques sanitaires, ces composés sont très étudiés depuis de nombreuses années (Black, 1983; Behymer and Hites, 1985) et se retrouvent dans l'ensemble des compartiments environnementaux.

En 1976, l'UE et l'US-EPA ciblent 16 HAP listés comme prioritaires, car présentant des risques sanitaires importants en tant que molécules cancérigènes ou potentiellement cancérigènes (figure 1.16). Ces 16 molécules sont des sous-produits indésirables formés dans de nombreux procédés de combustion. En France, seul le benzo(a)pyrène est réglementé dans l'air. D'après le CITEPA, les émissions annuelles française de huit HAP surveillés (FLA, B(a)A, B(b)F, B(k)F, B(a)P, B(ghi)P, IP) sont de l'ordre de 81,4 tonnes en 2010 (CITEPA, 2013) dont la majorité est due au secteur résidentiel (environ 68%). Sur la période 1990-2010, les quantités émises sont en baisse d'environs 45%, grâce à une forte réduction de ce dernier secteur.

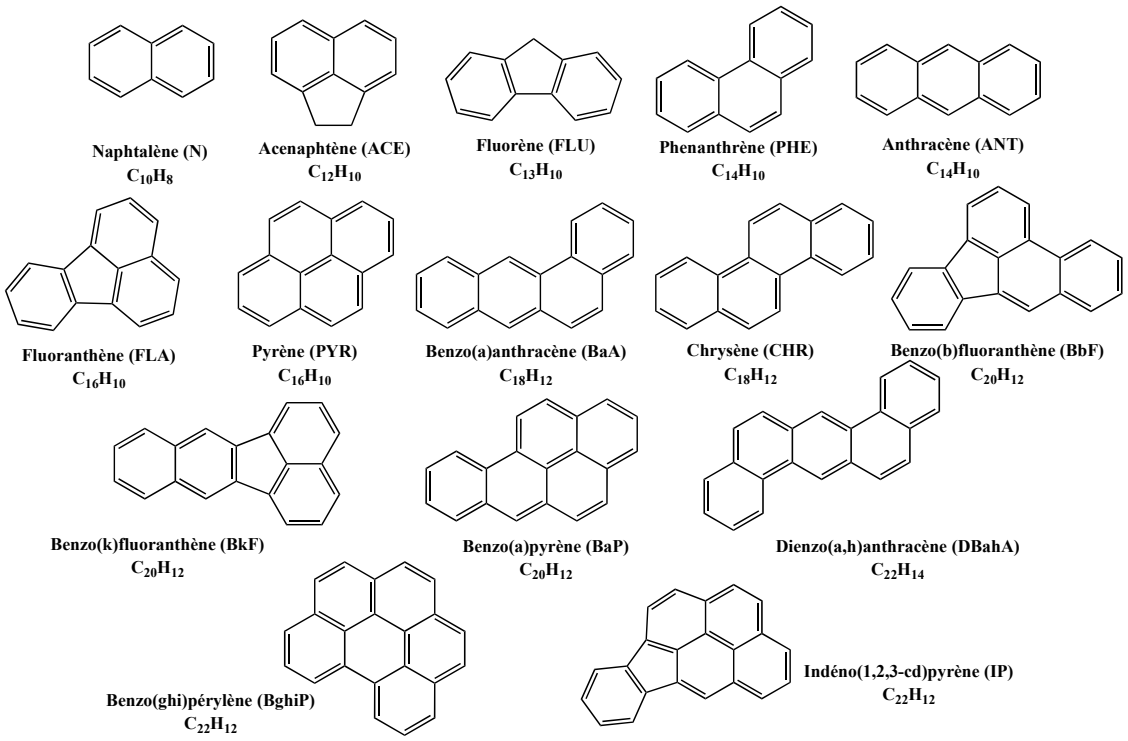


FIGURE 1.16 – Liste des 16 HAP ciblés par US-EPA et l'union européenne

1.4.1.2 Les polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont issus de la chloration d'un biphényle. Cette famille regroupe théoriquement 209 congénères de formule chimique générale : $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ (avec 1 < n < 10) (figure 1.17). Environs 150 existeraient réellement, respectant les conditions de stabilité thermodynamiques et de configurations spatiales. Ces composés sont classables en deux groupes en fonction de leurs risques sanitaires : les *PCB dioxins-like (PCB-DL)* de configuration plane, les plus toxiques,

et les *PCB no dioxins like (PCB-NDL)*, qui représentent la majorité des PCB retrouvés dans l'environnement.

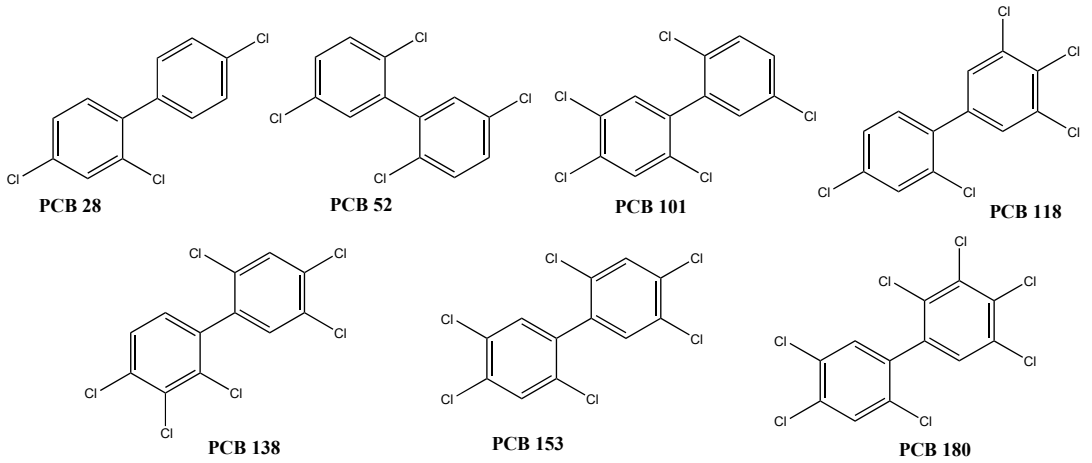


FIGURE 1.17 – Schématisation générale des PCB d'après INERIS (2011b)

D'origine purement anthropique, ces molécules n'existaient pas dans la nature avant leur emploi dans les années 30. Des mélanges, à degré de chloration variable du noyau biphényle, sont produits majoritairement par l'industrie chimique MONSANTO aux Etats-Unis. Ils ont été commercialisés jusqu'à leur interdiction dans les années 80 (1987 pour la France). Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des atouts vis-à-vis de leurs usages comme isolants thermiques ou comme liquides de refroidissement. En effet, ils sont : (i) liquides à température ambiante, (ii) très faiblement solubles dans l'eau, (iii) non explosifs et non conducteurs électriques, (iv) très stables thermiquement et chimiquement.

Ces atouts industriels en font cependant des désavantages pour l'environnement, d'autant plus que le nombre de chlore augmente, accroissant le caractère lipophile des molécules. Elles s'associent préférentiellement aux matériaux riches en substances organiques (sols, sédiments et tissus graisseux), ce qui va engendrer leur persistance dans l'environnement et, à terme, leur bioaccumulation dans les tissus graisseux des organismes des différents réseaux trophiques. Dans la Convention de Stockholm, ces composés sont cités comme molécules à éliminer.

En 1982, le Bureau communautaire de référence de la Commission Européenne cible 7 PCB indicateurs, du fait, de leur persistance, de leur abondance (80% de tous les PCB) et de leurs propriétés toxiques (classés comme cancérigène probable, 2B selon le CIRC). Le tableau B.3 en annexe donne quelques propriétés de ces composés. Seul le PCB 118 appartient au groupe des dioxines-like.

D'après les données du CITEPA (2013), les quantités émises vers l'atmosphère sont passées de 180 kg/an en 1993 à 59 kg/an en 2010, soit une réduction de 67%. Suite aux réglementations sur les déchets (arrêtés du 20 septembre 2002), à leur interdiction d'emploi et à la mise en conformité des installations, le secteur de l'industrie (premier émetteur) a pu grandement réduire ces apports à l'atmosphère. Le principal risque sanitaire pour l'homme est la voie alimentaire, par la consommation de poissons gras. Pour limiter les risques, l'OMS a défini en 2001 des doses journalières tolérables pour les PCB totaux de 2 mg/kg de poissons, abaissées, en 2006, à 8 ng/kg de poissons frais pour les PCB-DL.

Ces composés demeurent des substances prioritaires ciblées par le deuxième plan national santé environnement (2009-2013), avec pour objectif de réduire de 30% les émissions en PCB sur cette période.

1.4.1.3 Les pesticides

Les pesticides regroupent un grand nombre de composés organiques et inorganiques, et servent dans la lutte contre les espèces "nuisibles". Si le soufre et l'arsenic ont été très utilisés depuis l'antiquité, un premier essor a eu lieu, au XIXe siècle, avec les progrès de la chimie inorganique (sulfate et arsénite de cuivre, arsénite de plomb). Suite à la seconde guerre mondiale et au développement de la chimie organique, la démocratisation dans l'utilisation de ces produits a lieu. Les insecticides de première génération sont basés sur la famille des organochlorés (DDT, dieldrine, heptachlore, etc.). Ce sont des molécules très stables, résistantes à la dégradation, persistantes et bioaccumulables. De 1945 à 1985, la consommation des pesticides doublait tous les dix ans. Cela a permis d'améliorer les rendements agricoles, la maitrise des ressources alimentaires et la santé publique. En 2009, la France était le premier consommateur européen de pesticides, avec ces 63 700 tonnes utilisés (Observatoire des Résidus de Pesticides, 2013). Cependant rapporté à l'hectare cultivé, elle se retrouve en troisième position (5,4 kg/ha/an). Ce sont 300 substances actives homologuées qui sont utilisées dans près de 3 000 spécialités commerciales, dont 80% sont achetés pour l'agriculture. Au niveau de la région Rhône Alpes d'après l'Observatoire Régionale de la Santé Rhône Alpes (2007), ce sont 6 109 tonnes appliquées par an, dont 15% hors agriculture.

Malgré leurs bienfaits, des complications sont apparues notamment par des phénomènes de résistance de certains insectes à des biocides particuliers, puis à l'apparition de problèmes liés à la reproduction des oiseaux. Pour limiter les effets néfastes, les politiques ont décidé de mettre en place des plans d'actions pour : (i) améliorer les connaissances et les risques encourus (mesures environnementales, études épidémiologiques), (ii) mettre en place des mesures réglementaires, par exemple, avec des autorisations de mises sur le marché plus strictes (évaluations des risques sur la santé et l'environnement et des mesures biologiques de l'efficacité et de la sélectivité), (iii) encourager les bonnes pratiques par des aides financières, (iv) pénaliser les mauvais usagers en payant des taxes supplémentaires (Taxe Générale pour les Activités Polluantes, informations consultables sur le site AGRITOX).

Il existe actuellement un vaste contexte réglementaire qui a conduit au retrait de 1 673 substances entre 2002 et 2005, et bien d'autres avant notamment de nombreux organochlorés de première génération (dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) interdit en 1972). Par la directive cadre sur l'eau de 2000, ce sont 16 pesticides qui ont été ciblés, dont quatre sont réglementés dans les eaux potables (aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachloroepoxyde, seuil $< 0,5 \mu g/L$ pour la somme des quatre).

En 1991, la région Rhône-Alpes a créé une cellule régionale d'observation, de prévention des pollutions par les pesticides (CROPPP) pour mettre en place des plans d'actions opérationnels sur les BV prioritaires. En 2004, parmi 29 BV jugés prioritaires, six, dont le bassin versant du Lac du Bourget, ont engagé des programmes d'actions de réductions des pollutions par les pesticides. Dans ce contexte, le CISALB a mené des campagnes de prélèvements dans les rivières par temps de pluie en 2000, 2004 et 2006. Entre 2000 et 2004, une baisse des teneurs moyenne en pesticides est observable alors qu'elles restent constantes en 2006 (pour la somme de 45 pesticides, respectivement en 2000, 2004 et 2006 : 13,52 ; 3,49 et 4,86 $\mu g/L$). Les composés majoritairement retrouvés sont le glyphosate, l'oxadiazon, le diuron, le diflufénican et l'atrazine. Deux seulement sont interdits (atrazine et diuron) (figure 1.18). Les caractéristiques physicochimiques sont synthétisées dans le tableau B.4, en annexe.

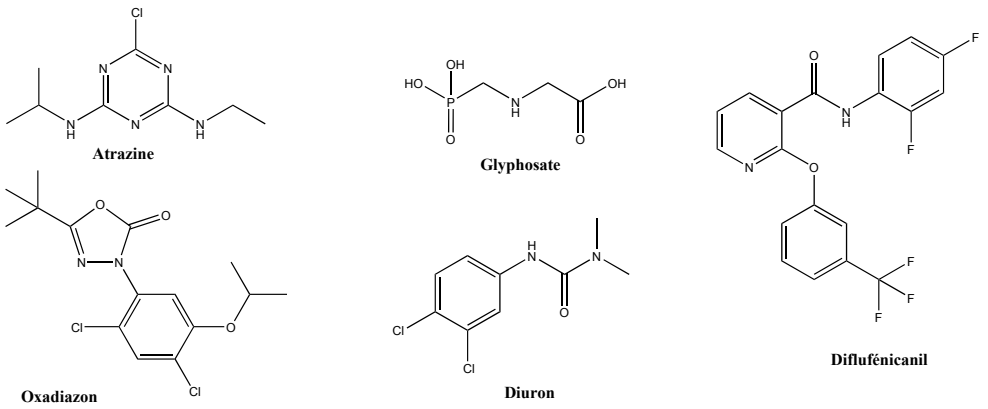


FIGURE 1.18 – Formules développées des pesticides retrouvés dans les eaux du bassin versant du lac du Bourget

1.4.2 Les métaux

Les métaux sont des éléments constitutifs de la croûte terrestre (niveau rocheux le plus externe de la Terre). En fonction de la nature des roches, les proportions sont variables. Les roches magmatiques, comme le granit, sont par exemples plus riches que les roches sédimentaires (ex. du calcaire) en silicium et aluminium. L'utilisation de certains éléments remonte à 2500 ans avant J-C pour le cuivre et -1100 pour le fer. Cependant, pour les éléments plus rares, leur découverte et leur extraction remontent au XVIIe siècle, en corrélation avec les progrès de la chimie. D'origines naturelles et anthropiques, les sources atmosphériques principales en métaux sont l'érosion naturelle des sols et l'industrie manufacturière (53% des apports "humains").

Par rapport aux molécules organiques, une spéciation existe en fonction des conditions environnementales (pH et potentiel redox) et les métaux peuvent former des complexes organo-métalliques. Ces propriétés influencent la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité de ces éléments dans l'environnement, et donc leur cycle géochimique. De nombreuses études se sont intéressées au devenir des métaux en fonction de cette spéciation (Charlot, 1966).

Dans le cadre de l'étude menée dans la région stéphanoise, ce sont 33 éléments qui ont été analysés : les quatre réglementés dans l'air : l'Arsenic, le Plomb, le Nickel et le Cadmium, et, 29 autres : Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pd, Pt, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr.

1.4.2.1 L'arsenic

L'arsenic (As) est la première substance visée par l'étude. Suite à des émissions importantes mesurées en 2007, l'association agrée pour la surveillance de la qualité de l'air (AASQA), Air Rhône-Alpes, a voulu rechercher l'origine de cet épisode de pollution. C'est un élément ubiquiste présent dans les différents compartiments de l'environnement. Sa présence dans les sols à des teneurs moyenne, dans les sols français, de 6 mg/kg (BRGM, 2004), s'explique par l'existence de plus de 200 minéraux le contenant : il s'agit du cinquante et unième élément de la croûte terrestre, en importance. Au cours de son transfert dans l'environnement, cet élément subit des transformations chimiques et biologiques en fonction des conditions locales. Présent sous quatre degrés d'oxydation (-III, 0, +III, +V), l'arsenic se retrouve principalement sous forme inorganique d'arséniates (As(III)) ou d'arsénites (As(V)) associés au fer et au soufre (espèce chalcophile). Comme pour la plupart des métaux, sa spéciation est fonction du potentiel redox et du pH (figure 1.21). Celle-ci est relativement complexe à cause des différents degrés d'oxydation du métal. Des mesures dans les eaux souterraines montrent des teneurs générale-

ment inférieures à $1\mu g/L$, cependant des concentrations plus élevées sont observables notamment pour des aquifères sédimentaires (sols généralement basiques). Connaitre la spéciation de l'arsenic peut permettre de prédire la migration de cet élément dans l'environnement. Présentant les mêmes caractéristiques que le phosphore, ces deux éléments seront en concurrence pour les phénomènes d'adsorption. Pour des pH élevés (> 8), l'adsorption de l'arsenic V par les oxydes et hydroxydes métalliques sera faible.

Selon le compartiment environnemental, l'arsenic se trouve à différents degrés d'oxydation. La figure 1.19 présente le cycle géochimique global de l'arsenic dans l'environnement (Matschullat, 2000).

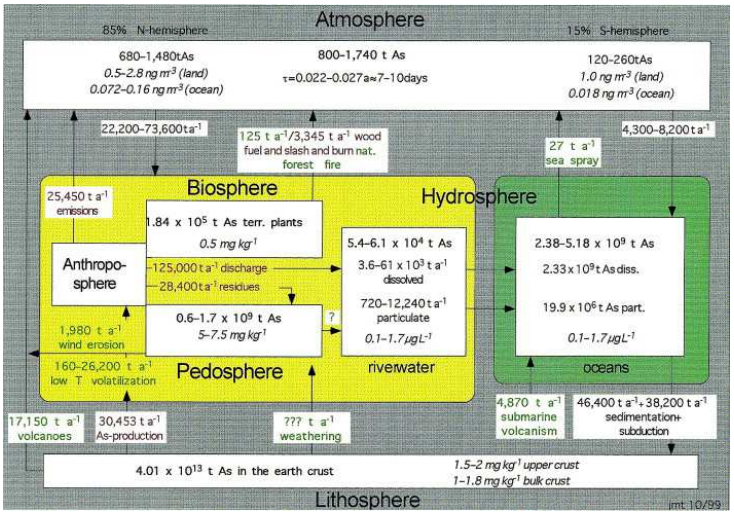


FIGURE 1.19 – Cycle géochimique de l'arsenic, d'après Matschullat (2000)

Dans les sols, l'arsénite As(III) (ou $As(OH)_3$), l'arséniate As(V) (ou H_3AsO_4), sont les deux formes majeures en équilibre d'oxydoréduction. Sont également retrouvées dans les sols, des formes méthylées acides telles que l'acide monométhylarsonique (MMAA) et l'acide diméthylarsinique (DMAA), accompagnant la réduction biologique de l'arséniate en arsénite (Pongratz, 1998; Sadiq, 1997). Dans la solution du sol, ce sont aussi l'arsenic (III) et (V) qui sont retrouvés (Onken and Hossner, 1995).

Dans les sédiments, l'arsenic(III) s'oxyde rapidement en arsenic(V) grâce aux oxydes de manganèse (Bombach et al., 1994; Manning and Martens, 1997). Dans l'eau, l'arsenic est principalement présent aux degrés d'oxydation (III), d'arséniate(V) et également (-III) et 0 (Das et al., 1996). Dans les eaux de pluies, l'arséniate (V) est majoritaire, l'acide diméthylarsinique est aussi retrouvé (Andreae, 1980).

Dans l'atmosphère, suite aux processus d'oxydoréduction engendrés dans les sols par les microorganismes, sont retrouvés des arsines méthylées ou non, qui sont des composés très volatils (figure 1.20). Les arsines peuvent ensuite se réoxyder en acide DMAA puis en arséniate avant d'être redéposées sur les sols par l'intermédiaire des retombées sèches et humides.

Les formes volatils de l'arsenic sont plus particulièrement l'arsine AsH_3 (T_{eb}= -62,5°C) au degré d'oxydation (-III) qui possède une très forte toxicité, équivalente à celle du degré (III), et la triméthylarsine ($As(CH_3)_3$) avec une température d'ébullition de T_{eb} = + 52,5°C.

D'un point de vue toxicologique, cet élément est une substance cancérigène avérée, réglementée dans l'air et dans l'eau (paragraphe 1.4.3). L'OMS recommande une concentration maximale admissible de $1\mu g/L$. Sa demi-vie biologique est estimée à 60 jours chez le rat/lapin. Sa toxicité dépend des conditions abiotiques (pH, température, potentiel redox, fraction de matière organique, teneur en phosphore, etc.). De façon générale, les complexes inorganiques sont plus toxiques que les organiques, agissant comme des neurotoxiques, notamment neurotoxiques non spécifiques pour l'arsenic (+III). Les deux formes les plus volatiles sont l'arsine (AsH_3, à la

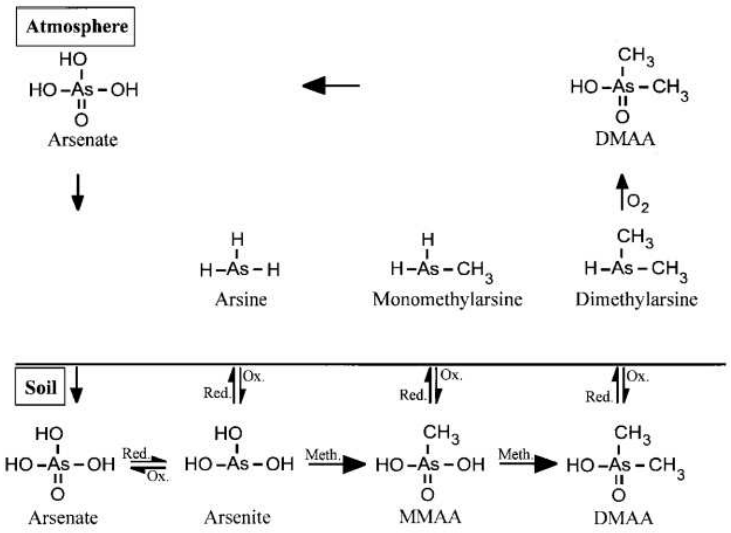


FIGURE 1.20 – Spéciation de l'Arsenic rencontrée dans les sols et l'atmosphère.

toxicité similaire à l'arsenic (+III)) et la triméthylarsine ($As(CH_3)_3$). Les effets dépendent de la dose et de la durée d'exposition, la dose létale pour l'homme est comprise entre 70 et 180 mg (INERIS, 2008).

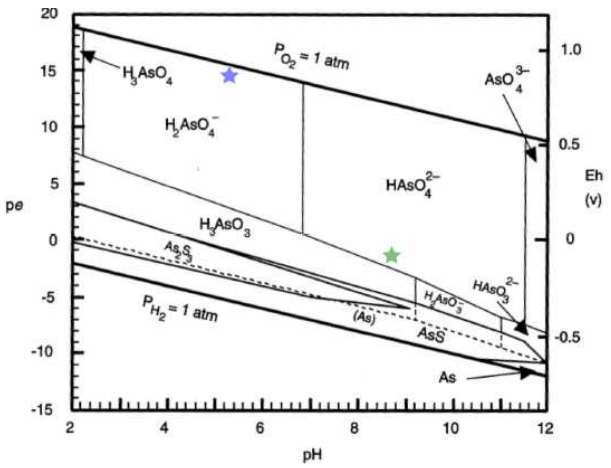


FIGURE 1.21 – Spéciation de l'arsenic dans les sols en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction d'après Applied speciation (2013), étoile bleue site de Chambéry, étoile verte sol de Saint-Étienne

1.4.2.2 Le Cadmium

Le cadmium (Cd), autre métal réglementé dans la qualité de l'air est un constituant de la croûte terrestre (1 à 2 ppm), qui n'existe pas à l'état natif. Il est introduit dans l'environnement associé au plomb, au zinc et au cuivre, lors d'opérations de raffinage (INERIS, 2011a), et est utilisé dans les accumulateurs électriques Cd-Ni. Suite à l'érosion et aux activités industrielles. Les teneurs atmosphériques sont de l'ordre de quelques $ng.m^{-3}$, uniquement associés aux particules (faible volatilité). En fonction de la nature des sols (argileux ou limoneux), les concentrations sont respectivement de l'ordre de 0,1 à 0,2 mg/kg. Le cadmium se retrouve à un degré d'oxydation (+II) associé à l'oxygène, au soufre et au chlore. Par rapport à l'arsenic, sa spéciation en fonction du pH et du potentiel redox est beaucoup plus simple. Relativement

mobile dans les sols, il peut se stocker temporairement dans les horizons supérieurs, riches en matières organiques et ce d'autant plus que le pH du sol est compris entre 4 et 8.

D'un point de vue de la toxicité aigüe, le rapport de l'INERIS (2011a) montre que les concentrations létales (CL_{50}) dépend de l'espèce, de la voie de contact et de la forme du métal. Ainsi par inhalation d'oxyde de cadmium, la concentration létale dans l'air (CL_{50}) varie entre 0,5 et 15 g de Cd/m^3, et par ingestion, la dose létale (DL_{50}) est comprise entre 0,05 (pour le $CdSO_4$) et 3,89 (pour le CdS) g de Cd par kg de poids corporel. Il apparait que le $CdSO_4$ est le plus toxique. Une exposition chromique au cadmium peut entrainer des problèmes rénaux, en plus de son caractère potentiellement cancérigène.

1.4.2.3 Le Nickel

Le troisième élément réglementé dans l'air est le nickel. Élément de la croûte terrestre (0,8-0,9%), il est associé à différents minerais et est utilisé dans la production d'aciers et d'alliage. L'industrie métallurgique, l'épandage de boues d'épuration et la combustion de fuel sont des sources anthropiques de nickel. En milieu de référence, les concentrations dans l'air sont inférieures à 3 ng/m^3, dans l'eau de pluie inférieure à 1 $\mu g/L$ et dans les sols de l'ordre de 20 mg/kg (INERIS, 2006). Présent essentiellement à l'état d'oxydation +II, il forme une large gamme de composés faiblement absorbables par les organismes vivants. Dans le sol, comme pour les autres métaux, les conditions de pH et d'oxydation conditionnent son devenir dans l'environnement. Ainsi en milieu alcalin, l'adsorption sera favorisée. En présence de sulfates de magnésium et de calcium crée des complexes, un phénomène de compétition sur les sites d'adsorption se produit. Retrouvé dans l'atmosphère essentiellement associé aux matières particulaires (diamètre moyen de 5,4 μm), cet élément peut être en phase gazeuse sous la forme de nickel tétracarbonyle, composé ayant la toxicité aigüe la plus forte. Dans le cas d'une exposition chronique, des problèmes respiratoires pourraient survenir. Suivant la spéciation du nickel, ses dérivées passent de substances préoccupantes pour l'homme à cancérigène (mono, di et trioxyde de Nickel, sulfure et sous sulfure de Nickel (Ni_3S_2)).

1.4.2.4 Le Plomb

Dernier élément réglementé, le plomb était émis dans l'atmosphère par le trafic routier, avant l'interdiction en 2000 des essences au plomb. Depuis, l'industrie métallurgique est devenue la principale source de cet élément dans l'air. Constituant de différents minéraux de la croûte terrestre (environs 14 ppm), la galène (PbS, associé à des traces d'autres métaux) est la première source pour la production de plomb. Cet élément est utilisé essentiellement dans la production de batterie. Les teneurs dans l'environnement sont inférieures à $0,1 ng/m^3$ d'air, $0,1 \mu g/L$ d'eau de pluie et entre $5 \, et \, 60 \, mg/kg$ de sol sec, en fonction de la roche mère (INERIS, 2003). Retrouvé majoritairement au degré d'oxydation +II, cet état est stable dans les conditions environnementales. La solubilité du plomb dépend de sa forme. A titre d'exemple, associé aux oxydes, il est peu mobile et à tendance à s'accumuler dans les sols. L'acidité d'un sol, à l'inverse, favorise la solubilité des dérivés du plomb et leur migration vers des horizons plus profonds.

Les effets toxicologiques sont importants et dépendent du mode d'exposition. La toxicité aigüe qui n'est que très rarement rencontrée, se traduit par des troubles digestifs. Les principaux syndromes de saturnisme sont dus à une exposition chronique. Les interdictions du plomb pour les canalisations d'eau potable, et dans les peintures, ont permis de réduire les expositions. Les pathologies caractéristiques sont des troubles du système nerveux central et périphérique, des anémies et des problèmes rénaux. Ces symptômes apparaissent de façon croissante en fonction de la teneur en plomb dans le sang : chez l'enfant premiers effets dès $100 \mu g/L$, chez l'adulte à partir de $200 \mu g/L$, (INERIS, 2003). Vis-à-vis des risques cancérigènes, seul l'arséniate de plomb a un risque avéré.

1.4.3 Contexte réglementaire

La première conférence des Nations Unies sur l'environnement, de 1972, marque le début des discussions internationales vis-à-vis des relations entre l'économie, l'environnement et le bien-être de chacun. En 1992, lors du *sommet pour la Terre* de Rio, la détérioration considérable des milieux, observée par l'ensemble de la communauté scientifique, marque un tournant sur les questions de protection de l'environnement et de son interdépendance avec les progrès économiques. De cette conférence nait le premier texte de loi en matière d'environnement basé sur le principe de précaution (ONU, 1992).

En juin 1998, lors de la quatrième conférence ministérielle "Environment for Europe", le protocole d'Aarhus est signé par 39 États. Ce texte pose de nouveaux principes pour

- lier les droits de l'environnement à ceux de l'homme ;
- responsabiliser les actes actuels vis-à-vis des générations futures ;
- entreprendre un développement responsable entre tous les partis (état, industriel, citoyen) ;
- prendre en compte dans la loi locale la protection de l'environnement ;
- faire participer les citoyens sur les questions d'environnement.

Le premier article définit le but de ce texte : "*Afin de contribuer à protéger le droit de chacun, dans les générations présentes et futures, de vivre dans un environnement propre à assurer sa santé et son bien-être, chaque Partie garantit les droits d'accès à l'information sur l'environnement, de participation du public au processus décisionnel et d'accès à la justice en matière d'environnement conformément aux dispositions de la présente Convention.*" (United Nations Economic Commission for Europe, 1998). Cette convention a été modifiée en 2003 par le protocole PRTR relatif à l'établissement d'un registre des rejets et du transfert de polluants, et transposée dans la législation européenne par le règlement $n°166/2006$ du 18 janvier 2006.

En 2001, lors de la Convention de Stockholm sur les POPs, 159 pays adoptent un nouveau traité visant à protéger la santé humaine et l'environnement à long terme vis-à-vis des produits chimiques. Il est entré en vigueur en Europe en 2004 par le règlement CE $n°850/2004$. Il insiste sur l'élimination, la réduction et le contrôle de l'utilisation de 12 composés listés dans les annexes de cette convention (ONU, 2001) soit 8 pesticides organochlorés, l'hexachlorobenzène, les PCB et les PCDD/Fs. Révisée en 2009 et en 2011, dix substances sont ajoutées aux annexes. Ce projet doit permettre de trouver des solutions alternatives et responsables pour diminuer l'utilisation des produits chimiques à risque. Dans ce cadre, l'UE a mis en place la réglementation REACH qui responsabilise les industries sur les risques encourus par la production et par l'utilisation de leurs produits. Entré en vigueur en 2007, ce programme doit rationaliser et améliorer l'ancienne réglementation européenne vis-à-vis des produits chimiques.

Ces deux textes majeurs définissent un cadre général quant à l'utilisation et aux risques générées par certains composés chimiques. Par ailleurs, l'UE s'est dotée d'une législation plus restrictive spécifique à chaque compartiment environnemental, précisant notamment des valeurs seuils à ne pas dépasser dans l'eau et dans l'air.

Compartiment Eau :

La législation européenne vis-à-vis de la qualité physicochimique des masses d'eau repose sur deux composantes. La première consiste à définir un procédure pour qualifier l'état des eaux en Europe, la seconde s'opère à l'échelle du BV d'une rivière en ciblant une liste restreinte de composés. La directive cadre sur l'eau de 2000 (2000/60/CE) (Commission Européenne, 2000) donne, en annexe X, une liste de substances prioritaires à risques afin de limiter leurs apports. Elle a été modifiée en 2008 par la directive 2008/105/CE (Commission Européenne, 2008a), définissant des normes de qualité, pour chaque composé (tableau 1.10).

Compartiment Sol :

Différentes politiques européennes contribuent à la protection des sols, notamment vis-à-vis de l'usage qu'il en est fait. Ainsi, pour l'implantation de nouvelles industries, une évaluation des incidences du projet sur l'environnement est nécessaire (directive 2011/92/UE). Il s'agit d'un texte relatif à l'ensemble des compartiments de l'environnement : eau, air et sol. En 2006, la

Commission Européenne adopte une stratégie "thématique sol" et propose une directive cadre (COM/2006/0232) afin de prévenir la dégradation de ce média (limiter l'érosion, la salinisation, etc.). Cependant, le texte n'a pas encore été adopté. Il n'existe pas de lois internationales, mais des conventions spécifiques visent la préservation de milieux remarquables (zones marécageuses, tourbes). La Convention alpine est, parmi d'autres, un traité international entre huit États alpins (Allemagne, Autriche, France, Italie, Liechtenstein, Monaco, Slovénie et Suisse) encadrée par l'Union européenne, dont l'objectif est la promotion du développement durable dans la région alpine et la protection des intérêts de ses habitants. Ce traité recouvre des dimensions environnementales, sociales, économiques et culturelles. Elle reprend notamment le protocole de protection des sols de 1991 (Conférence alpine, 1991), et veut appliquer la *règle de pollueur payeur*. Ce fut aussi le premier texte définissant une zone de montagne comme un milieu à protéger.

Compartiment Air :

La prise en compte de la qualité de l'air dans la législation européenne est une histoire de longue date (premier texte en 1980). En 2005, le sixième programme d'actions pour l'environnement donne pour premier objectif : " *atteindre des niveaux de qualité de l'air ne donnant pas lieu à des effets et des risques inacceptables pour la santé humaine et l'environnement*" (Commission Européenne, 2013). Deux directives définissent des valeurs seuils à atteindre pour différentes familles de polluants. Celle de 2004 (2004/107/EC) donne des valeurs cibles annuelles pour quatre métaux (arsenic, cadmium, mercure, nickel) et pour un HAP (le benzo(a)pyrène) associés aux PM10 (Commission Européenne, 2004). Le tableau 1.10 donne les valeurs cibles pour ces composés. La directive de 2008 (2008/50/EC) redéfinit de nouveaux seuils et un nouvel objectif vis-à-vis des particules fines (PM2,5) (Commission Européenne, 2008b). Ces lois visent à limiter les émissions polluantes pour atteindre le premier objectif de 2005.

Composé	**Valeur cible (Air)**	**NQE (eau)**
BaP	1 ng/m^3	$< 0{,}05\ \mu g/L$
7 PCB	3 ng/m^3	$< 0{,}001\ \mu g/L$
Pesticides	-	$< 5\ \mu g/L$
Arsenic	6 ng/m^3	-
Cadmium	5 ng/m^3	$< 0{,}45\ \mu g/L$
Nickel	20 ng/m^3	$<20\ \mu g/L$
Mercure	-	$<0{,}05\ \mu g/L$

Tableau 1.10 – Quelques valeurs cibles de concentrations dans l'air et dans l'eau suivant les directives 2004/107/EC et 2008/105/EC

Deuxième partie

Matériels et méthodes

Chapitre 2

Techniques de prélèvement et méthodes analytiques

Materials and methods

Abstract

New design of dynamic chambers were developped to evaluate the pollutant exchange in field and in laboratory. In the first case, a polycarbonate bell, having a moroccan tajine design, and covering 0.5 m^2 of soil, has been built. With microcosms, a glass funnel was disposed above two mountain soils (an organic soil and one mineral). For both system, it was possible to evaluate the partition of pollutants between gas and particulate phases. A dynamic pumping was applied to simulate a tiny wind. For field studies, an automatic sampler of atmospheric deposition was used in order to establish mass balances. It was then possible to quantify pollutants in rain and on dry deposits. An atmospheric low volume sampler completed installed materials.

To assess the influence of properties of soils, several physico chemical characteristics were determined: pH, moisture, organic matter content, texture. All samples were extracted and analysed to quantity PAHs, PCBs, pesticides or metals.

Keywords : microcosm, field experiments, soil-air exchanges, SVOCs and metals, physicochemical soil's properties.

Highlight

- Use of new dynamic chambers to evaluate soil-air exchange.
- First estimations of PAHs and metals fluxes emitted from soil to the atmosphere with partition between gas and particules.
- Physicochemical properties of soils
- Analyses of PAHs, PCBs, pesticides and metals.

Sommaire

2.1 Études des échanges sol-air en laboratoire 55
2.1.1 Dispositifs d'étude des émissions en phases gazeuse et particulaire 55
2.1.2 Paramètres étudiés en laboratoire 56
2.2 Campagne de terrain 57
2.2.1 Collecte des phases gazeuses et particulaires de l'air 57
2.2.2 Collecte des dépôts atmosphériques secs et humides 57
2.2.3 Émission des sols 58
2.2.4 Dispositifs mis en place sur le terrain 59
2.3 Analyses physicochimiques des sols 61
2.3.1 Détermination de la teneur massique en eau 61
2.3.2 Détermination de la matière organique 61
2.3.3 Dosage de la calcite ($CaCO_3$) 61
2.3.4 pH et potentiel redox 61
2.3.5 Analyse infrarouge des sols 62
2.3.6 Masse volumique réelle d'un sol (ρ_{sol}) 62
2.3.7 Granulométrie 62
2.3.8 Caractérisation des sols étudiés 63
2.3.8.1 Sols du massif des Bauges 63
2.3.8.2 Sols de l'ancienne décharge du Viviers du Lac 65
2.3.8.3 Sols agricoles en Savoie 67
2.3.8.4 Sols contaminés de la région stéphanoise 68
2.4 Extraction des COSV 71
2.4.1 Matrice sol 71
2.4.2 Matrice filtre 71
2.4.3 Matrice PUF 71
2.4.4 Dépôts atmosphériques secs 71
2.4.5 Retombées humides 72
2.5 Analyse et quantification des COSV 72
2.5.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 72
2.5.2 Les polychlorobiphényls (PCB) 72
2.5.3 Les pesticides 73
2.5.4 Profils en COSV dans les sols étudiés 73
2.5.4.1 Les HAP 74
2.5.4.2 Les PCB 76
2.5.4.3 Les pesticides 77
2.6 Analyse et quantification des métaux 78
2.6.1 Méthodes analytiques 78
2.6.2 Profils en métaux dans les sols contaminés 79

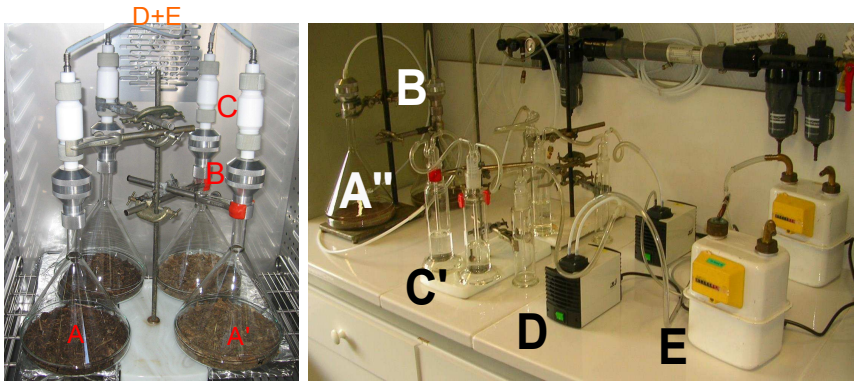
Dans le cadre de ce travail de recherche, différents sites ont été étudiés pour déterminer l'influence des seuils de contamination et de la nature des sols, sur les processus d'échanges à l'interface sol-air. Ce chapitre décrit l'ensemble des méthodes mises en place en laboratoire et sur le terrain permettant d'évaluer les paramètres influents, et d'estimer la variabilité saisonnière de ces échanges. Une description des différentes techniques analytiques utilisées pour traiter nos échantillons sera présentée avant de donner les principales caractéristiques des sols étudiés.

2.1 Études des échanges sol-air en laboratoire

Les essais en laboratoire, réalisés sur des microcosmes (étude de phénomènes à échelle réduite), ont été menées dans une enceinte climatique, permettant de contrôler la température et l'humidité de l'air de manière précise. Les dispositifs utilisés pour étudier les émissions polluantes des sols sont décrits ci-dessous. Les modes opératoires ainsi que les principaux moyens de régulation des échanges sol-air sont également détaillés.

2.1.1 Dispositifs d'étude des émissions en phases gazeuse et particulaire

Afin de corréler les résultats de laboratoire à ceux obtenus sur terrain, le dispositif de terrain, également appelé fugacimètre a été réduit à l'échelle 1/16. Pour faciliter la mise en œuvre, le choix s'est porté sur un entonnoir en verre de 20 cm de diamètre surmontant des boites de Pétri en verre, contenant entre 100 à 300 grammes de sol naturel. Nous avons opté pour ce matériau car il limite l'adsorption des polluants à sa surface. La chaine de prélèvement (figure 2.1) est constituée par un filtre en fibres de quartz (diamètre 47 mm, rétention à $99,99\%$ des particules d'un diamètre supérieur à $0,3\mu m$), recueillant la phase particulaire (B sur la figure 2.1). Pour l'échantillonnage des COSV en phase gazeuse (figure 2.1(a)), une mousse polyuréthane (PUF) de diamètre 2 cm et de longueur : 10 cm est utilisée (formule chimique : $[R-NH-COO-R']_n$) (Koblizkova et al., 2009). Pour les métaux (figure 2.1(b)), deux barboteurs remplis d'acide nitrique (HNO_3 à 1 M) assurent le piégeage de la phase gazeuse issue du sol. Pour chaque sol, les essais sont menés en double. Chaque dispositif est relié à une pompe de laboratoire Laboport, N86KT18 (KNF Lab), et à un compteur volumétrique (Actaris, Gallus 2000, pour des débits compris entre 0,016 et 2,5 m^3/h). Les conditions de vent générées par le pompage sont proches de celles mesurées sur le terrain (voir figure 2.6).



(a) Pour les COSV (b) Pour les métaux

FIGURE 2.1 – Microcosmes pour évaluer les émissions de COSV et de métaux depuis les sols (A, A' et A" : les sols , B : filtres quartz, C : PUF/ HNO_3, D : pompes, E : compteurs volumétriques)

2.1.2 Paramètres étudiés en laboratoire

Les travaux de la littérature ont montré que les paramètres les plus influant dans les échanges sol-air sont la température et l'humidité relative de l'air (Hippelein and McLachlan, 1998; Meijer et al., 2003b; He et al., 2009b). Les expériences en laboratoire ont été menées sur deux sols naturels de montagne (organosol et brunisol), dans une enceinte climatique (KMF 240, Binder) régulant la température et l'humidité relative de l'air sur les gammes [-10 ;100]°C et [10 ;90]%. Les conditions permettant la meilleure régulation de T° et RH sont données par la figure 2.2).

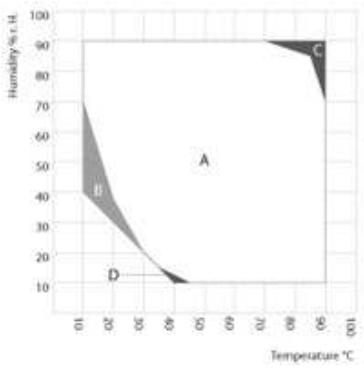


FIGURE 2.2 – Diagramme des conditions de travail en température & humidité contrôlées de la chambre climatique KMF240. (A) Utilisation normale, (B) possible sur une courte période (<24h) et (C & D) pas de garantie de stabilité.

À chaque changement de condition opératoire, l'ensemble de la chaine de pompage est renouvelée. La durée des prélèvements varie entre 3 et 7 jours afin d'être sûr d'atteindre les conditions d'équilibre entre le sol et l'air. Pour vérifier l'atteinte de cet état, une cinétique d'émissions des HAP a été faite avec des prélèvements au bout de 1, 3, 4, 5, 6 et 7 jours pour les deux sols de montagne.

Les variables étudiées sont les suivantes :

- Paramètre 1 : La **température**, entre 10 et 40°C, pour une humidité relative fixée à 75% (valeur moyenne sur la région Rhône-Alpes). Cette gamme est caractéristique des conditions rencontrées en plaine au cours de l'année (Jacq, 2012).
- Paramètre 2 : L'**humidité relative de l'air**, entre 40 et 85%, pour une température fixée à 25°C (température de référence des propriétés physicochimiques des HAP).
- Paramètre 3 : L'**humidité relative du sol**, à une température de 30°C et une RH de l'air de 75%.

Les conditions sont stationnaires sur l'ensemble de la période d'échantillonnage.

Ce dernier paramètre nécessite un mode opératoire différent des deux premiers. L'expérience se déroule en deux temps :

1. le sol est asséché entre 2 et 3 jours ;
2. puis, à partir du même sol, une humidification quotidiennement est réalisée pendant 4 jours, afin de conserver une humidité du sol constante.

Ce cycle est répété une seconde fois.

Dans la littérature, les auteurs ont montré que l'évaporation de l'eau contenue dans les sols agit comme un vecteur préférentiel au processus de volatilisation (Qi et al., 2006).

2.2 Campagne de terrain

Les campagnes de terrain ont été menées sur trois sites d'études : dans le massif des Bauges, sur un ancien site industriel du Bassin Versant du lac du Bourget et dans la région stéphanoise (figure 1.15). Le matériel mis en place permet l'échantillonnage des émissions gazeuses et particulaires des sols, du compartiment atmosphèrique (gaz et matière particulaire) et des retombées totales. En fonction du site, les échantillons sont collectés tous les 4 à 7 jours pour les COSV et tous les 15 jours pour l'analyse des métaux. Les retombées atmosphériques ne sont récupérées qu'en fin de campagne.

2.2.1 Collecte des phases gazeuses et particulaires de l'air

Pour permettre l'échantillonnage du compartiment atmosphérique, sur chaque période de prélèvement, un préleveur bas débit ($1m^3/h$) est mis en place avec une tête de prélèvements (PM 10 inlet, ThermoScientific) limitant l'entrée des particules à un diamètre inférieur à $10\,\mu m$ (figure 2.3(a)).

(a) Pour les COSV (b) Pour les métaux

FIGURE 2.3 – Préleveurs atmosphériques bas débit, collectant les phases particulaire et gazeuse. (a) pour les COSV, (b) pour les métaux

Pour évaluer le partage des COSV entre les phases particulaires et gazeuses, sont placés en série un filtre en fibres de quartz et une PUF identiques à ceux utilisés pour étudier les émissions polluantes des sols en microcosmes. Une pompe PQ 167 Quick Start, (BGI Incorporated) à débit régulé à 16,7 L/min, permet d'assurer le piégeage des particules d'un diamètre inférieur à $10\,\mu m$.

Dans le cadre de l'étude menée dans la région stéphanoise, un préleveur "Partisol" a été mis en place par l'association agrée pour la surveillance de la qualité de l'air (AASQA), Air Rhône-Alpes. Il permet de collecter les métaux en phase particulaire sur des filtres en fibre de quartz de 47 mm de diamètre. La phase gazeuse n'est, qu'en à elle, pas échantillonnée.

2.2.2 Collecte des dépôts atmosphériques secs et humides

Les principales voies de transfert des COSV vers les sols sont les dépôts atmosphériques secs et humides. Afin d'évaluer ces phénomènes, un préleveur automatisé de collecte des retombées

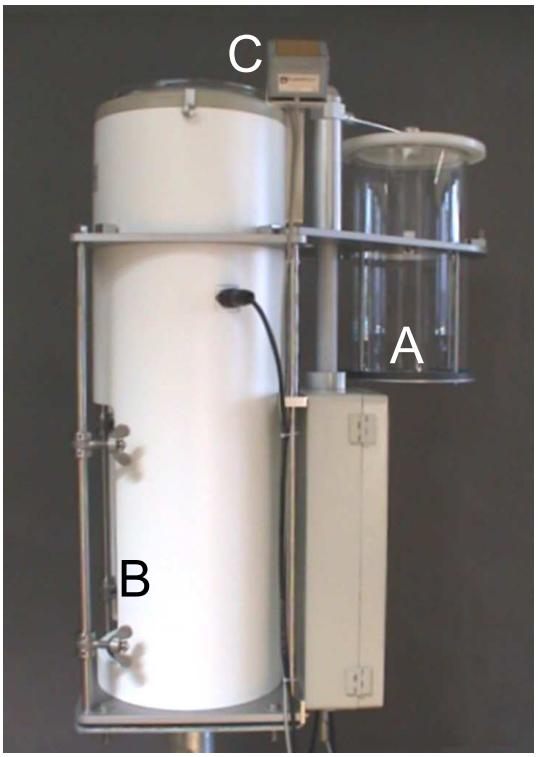


FIGURE 2.4 – Préleveur de retombées atmosphériques sèches (DS) et humides (DH). (A) collecteur des DS, (B) collecte des DH, et (C) détecteur infrarouge

sèches et humides (Precipitation collector, UNS 130/E avec DSC, Eigenbbrodt) est mis en place sur chaque site d'étude (figure 2.4). Un détecteur infrarouges (IR) (figure 2.4 C, Precipitation Sensor IRSS 88, Eigenbbrodt) capte des évènements pluvieux au delà de cinq gouttes par minute, et enclenche le changement de position du couvercle protecteur en téflon du réservoir à retombées humides (figure 2.4 B) vers celui des dépôts secs (figure 2.4 A). En dessous de ce seuil de cinq gouttes par minute, la protection retourne à sa position d'origine (entonnoir de collecte des dépôts humides clos). Un data logger (Hobo U9 state data logger) enregistre les ouvertures et fermeture du collecteur de retombées humides. Les données otenues sont transférables sur ordinateur et exploitables à partir du logiciel Hobo Event data logger© permettant de corréler les phénomènes observés à la météorologie. Des sondes humidité-température (Lascar electronics, EL-USB-2) complètent le jeu de données.

Dans la région stéphanoise, des jauges Owen ont été installées pour collecter les retombées totales.

2.2.3 Émission des sols

Pour évaluer l'importance des phénomènes de volatilisation du sol vers l'atmosphère, un préleveur spécifique a été développé au sein du laboratoire, sur la base de l'étude bibliographique (section 4.3.6). Plusieurs contraintes ont influencé les choix de forme et de taille. D'une part, la surface au sol devait être suffisamment importante pour pouvoir extrapoler les résultats, tout en permettant de transporter le dispositif dans un véhicule. Notre méthode couvre une surface de $0,5\,m^2$. La seconde contrainte était la limitation des phénomènes de vents préférentiels. Opter pour un préleveur à géométrie cubique ou sphérique, risquait de créer des zones "mortes" (non soumises au vent créé). Le choix s'est donc porté sur une forme conique inversé (ressemblant à un *tajine marocain*), tel que le montre la figure 2.5. Une entrée d'air latérale, rencontre une plaque qui permet la diffusion du flux d'air dans le canal périphérique percé. Cela permet de

générer un vent homogène qui favorise l'égalité des vitesses de vent dans tout le système (figure 2.6). Cette grandeur a été déterminée à l'aide d'un anémomètre Testo 425.

Pour évaluer le partage des polluants organiques entre les phases gazeuses et particulaires, une chaine de prélèvement similaire à celle mise en place en microcosme est employée c'est-à-dire un filtre en fibre de quartz surmonté d'une PUF. L'eau émis par les sols et non retenue par le filtre et/ou la PUF, se condense en amont de la pompe dans un condensateur. Pour limiter les phénomènes d'érosion des sols, un faible débit de pompage est appliqué, de *5 L/min*, soit $0,3\,m^3/h$. Ce sont des pompes secteur Laboport ©, N86KT18 (KNF Lab), branchées à des compteurs volumétriques (Actaris, Gallus 2000).

Pour les émissions de métaux, le système de piégeage a évolué, la mousse a été remplacée par deux barboteurs d'acide nitrique à 5 % pour piéger les composés émis en phase gazeuse.

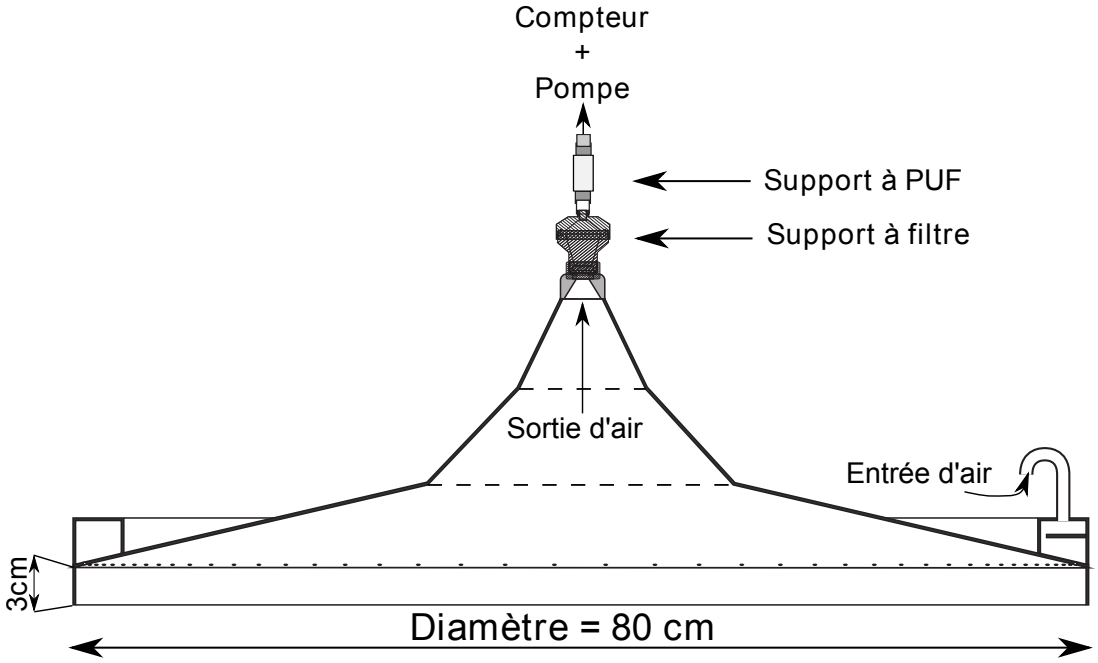


FIGURE 2.5 – Fugacimètre de terrain pour évaluer les émissions des sols

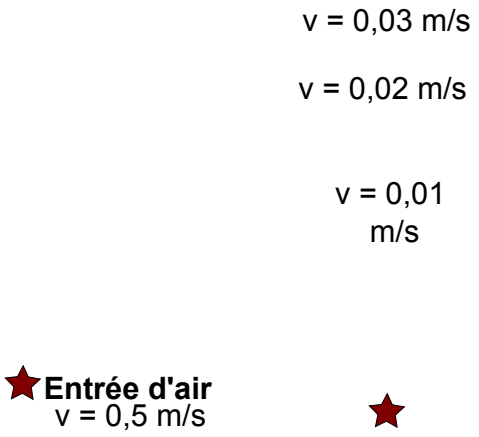
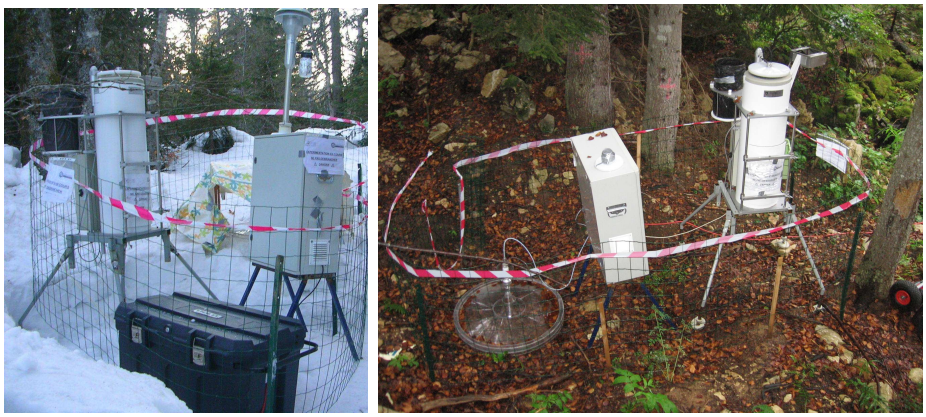


FIGURE 2.6 – Vitesses de vent créées par le pompage sous le préleveur de terrain

2.2.4 Dispositifs mis en place sur le terrain



(a) En hiver (b) En été

FIGURE 2.7 – Matériels mis en place sur le site de montagne. (a) en hiver, (b) en été

FIGURE 2.8 – Matériels mis en place sur le site de l'ancienne décharge

(a) Global (b) Zoom sur le fugacimètre

FIGURE 2.9 – Matériels mis en place sur le site de Saint-Étienne. (a) Tous les dispositifs , (b) zoom sur le fugacimètre

2.3 Analyses physicochimiques des sols

Avant toutes analyses physicochimiques, les sols sont tamisés à 2 mm pour éliminer les éléments grossiers susceptibles d'interférer avec les résultats (Mathieu and Pieltain, 2003).

2.3.1 Détermination de la teneur massique en eau

Les sols sont des milieux tri-phasiques (eau-solide-gaz). Pour estimer la teneur en eau, la norme NF ISO 11465 (AFNOR, 1994) est appliquée. Chaque échantillon est pesé puis placé à l'étuve à 110°C pendant 24 heures. Remis à température ambiante, dans un dessicateur, le sol est de nouveau pesé. La différence de masse est caractéristique de la teneur en eau du sol.

2.3.2 Détermination de la matière organique

Une fois déshydratée, le même échantillon est placé pendant 2 heures au four à 525°C, afin de carboniser la matière organique. De la même façon, une nouvelle pesée est faite, la différence de masse caractérise la teneur en matière organique (circulaire européene 200/76/CE, du 4 décembre 2000). Il est admis que 56% de la matière organique (f_{OM}) du sol correspond au carbone organique (f_{OC}) ($f_{OC} = 0.56 \times f_{OM}$) (Cousins et al., 1999a). Cette approximation sera utilisée ensuite pour déterminer cette grandeur.

Pour valider la méthode de quantification de la matière organique par combustion à 525°C, une oxydation au peroxyde d'hydrogène a également été réalisée sur les sols de montagne. Dans une fiole conique, cinq grammes de sol sont recouverts par 20 mL de H_2O_2 concentré, et mis sous agitation lente pendant deux heures. L'ensemble est laissé au repos une journée. Un nouvel ajout de 10 mL de H_2O_2 est fait, le tout est remis sous agitation. Après une nuit supplémentaire de repos, l'ensemble est filtré. Après 24 h à l'étuve à 110°C, le filtre est pesé. Les teneurs obtenues par les deux méthodes sont similaires, à l'écart-type près, ce qui permet de valider l'évaluation de la fraction de matières organiques par combustion (pour le sol organique, 86 pour 88%).

2.3.3 Dosage de la calcite ($CaCO_3$)

La plupart des sols étudiés se sont développés sur une dalle calcaire. Pour déterminer la teneur en calcaire de nos sols, la méthode par titration en retour a été utilisée (Mathieu and Pieltain, 2003).

Dans une fiole conique, un gramme d'échantillon est soumis à une attaque acide à froid par 20mL d'acide chlorhydrique, ([HCl] = 1 mol/L) ajusté à 100 mL avec de l'eau UHQ pendant une heure. L'échantillon est ensuite chauffé à 60°C pendant 45 minutes, et porté à ébullition quelques minutes. Une fois revenu à température ambiante, il est filtré dans une fiole jaugée de 250 mL, et dilué dans de l'eau ultra-pure, jusqu'au trait de jauge.

Une aliquote de 100 mL est placée dans un bécher sous agitation, avec quelques gouttes de phénolphtaléine (1%). Cette solution est dosée à la soude ([NaOH] = 0,5 mol/L) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose. Un répliqua est réalisé avec la solution restante.

Sachant que 1mL d'acide chlorhydrique à 1 mol/L titre 50 mg de carbonate de calcium, la teneur en calcite (g/kg de sol sec) est obtenue par l'équation 2.1.

$$[CaCO_3] = \left[V_{HCl} - V_{NaOH,versé} \times [NaOH] \times \frac{V_{Solution\,totale}}{V_{Solution\,titrée}}\right] \times \frac{50}{m_{sol}} \tag{2.1}$$

2.3.4 pH et potentiel redox

La mesure du pH du sol permet de caractériser l'acidité de ce milieu. Il dépend de la quantité d'ions H^+ présents dans la solution du sol et piégés dans le complexe argilo-humique. La mesure

se fait à l'aide d'un pHmètre CG 837 (Schott) composé de deux électrodes : une de référence au calomel et une indicatrice.

La norme ISO 10 390 (AFNOR, 2005) définit un rapport de 1 volume de sol pour 5 volumes d'eau UHQ. Une masse de sol de 20 grammes est pesée et mise sous agitation pendant une minute dans 50 mL de solution. L'échantillon est laissé au repos pendant 2 heures et la mesure est faite dans le liquide surnageant.

Ces mesures sont importantes vis-à-vis de la mobilité des métaux. En fonction de ces grandeurs, le degré d'oxydation peut varier et influencer la disponibilité de l'élément métallique (voir paragraphe 1.4.2). En revanche, pour les HAP et les PCB ne possédant pas de constantes d'acidité (pK_a), le pH du sol n'a pas d'influences sur leur rétention.

2.3.5 Analyse infrarouge des sols

Afin de caractériser les principales fonctions chimiques de la matrice solide de nos sols, des analyses infrarouges ont été réalisées sur un appareil Nicolet iS10, (Thermo Scientific) par réflectance diffuse (DRIFT, Smart Diffuse Reflectance iTR, Thermo Scientific).

L'échantillon est préalablement préparé en le broyant avec une poudre de bromure de potassium (KBr) pour un ratio de 10% de sol - 90% de KBr. 0,25 grammes de cette préparation sont placés dans une nacelle, la ligne de base est faite avant chaque analyse sur une poudre de KBr.

2.3.6 Masse volumique réelle d'un sol (ρ_{sol})

La masse volumique du sol est déterminée par pesée en mettant en solution une suspension de sol. La méthode normalisée emploie un pycnomètre mais repose sur le même principe.

Dans une fiole jaugée de 20 mL de masse connue, une dizaine de gramme de sol recouvert d'éthanol. Pour assurer un mouillage total de la matrice, la fiole est placée dans un bac à ultrasons pendant une minute. Le volume est ensuite ajusté jusqu'au trait de jauge et la masse correspondante déterminée. Une fiole ne contenant que de l'éthanol sert de témoin pour estimer la masse volumique de l'éthanol ($\rho_{ethanol}$). Théoriquement, à 20 °C, celle-ci est comprise entre 790 et 810 g/L.

La densité du sol est ainsi calculé par l'équation 2.2 :

$$\rho_{sol} = \frac{\left[\frac{m_{totale}}{V_{total}} - \rho_{ethanol} \times \frac{m_{totale} - m_{sol}}{m_{totale}}\right]}{\left[1 - \frac{m_{totale} - m_{sol}}{m_{totale}}\right]} \tag{2.2}$$

La densité de l'éthanol estimée par cette méthode était de 805 g/L, pour une température du laboratoire à 20 °C, ce qui nous permet de valider la technique utilisée.

2.3.7 Granulométrie

La granulométrie du sol permet d'évaluer la texture du sol, c'est-à-dire la répartition entre trois classes de taille comprise entre 0,02 et 2 000 μm :

- *les argiles* : éléments fins du sol, support de sorption pour les polluants, **de taille inférieure à 2 microns** ;
- *les limons* : particules de taille intermédiaires **de 2 à 50 microns** ;
- *les sables* : de **50 microns à 2 millimètres**.

Pour déterminer cette distribution en taille, un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malnern Instrument) est utilisé. L'échantillon est placé dans un bain d'eau agité (Agitation : 1000 rpm). La quantité introduite varie en fonction de la nature du sol pour atteindre un pourcentage d'obscurité du laser compris entre 10 et 20 %.

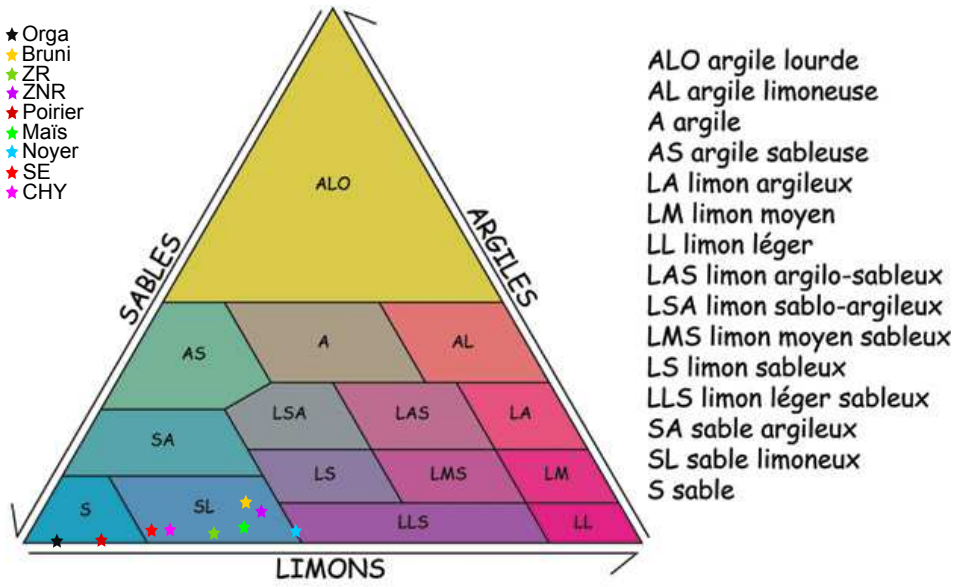


FIGURE 2.10 – Diagramme textural des sols

2.3.8 Caractérisation des sols étudiés

La qualité des sols joue sur les mécanismes d'échanges aux interfaces. Cette section résume pour chaque zone d'étude les principales caractéristiques physicochimiques des sols étudiés.

2.3.8.1 Sols du massif des Bauges

Le site du Creux des Elaphes, se situe dans un espace forestier du massif des Bauges (figure 1.15). En Savoie, ces espaces occupent 31% du territoire [source : Observatoire des Territoires de la Savoie (2013)]. Ce sont donc des milieux importants dans le cycle des polluants, car ils constituent une barrière physique à la dispersion des polluants atmosphériques (altitude et faibles température) (Wania and Westgate, 2008; Kaiser, 2009; Tremolada et al., 2009b,a).

Sur cette zone, deux sols aux propriétés différentes se sont développés sur même dalle calcaire, mais ont des couleurs très différentes (figure 2.11) :

- un *leptosol* : sol formé par un unique horizon riche en matière organique, d'une vingtaine de centimètres au maximum. La litière est formée par des aiguilles d'épicéa, faiblement dégradées. Il sera dénommé par la suite *organosol*.
- un *cambisol* : sol d'une quarantaine de centimètres d'épaisseur, formé de deux horizons aux caractéristiques proches des sols agricoles. La litière est plus dégradée, formée de feuilles de hêtre et d'aiguilles de conifères. Il sera dénommé par la suite *brunisol*.

Le tableau 2.1 résume l'ensemble des propriétés physicochimiques de ces sols. Les teneurs en calcite mesurées montrent bien que les sols sont posés sur une dalle calcaire. La fraction minérale est plus importante pour le sol brun. D'après leur granulométrie, le sol organique est classé comme sableux (figure 2.12), et le sol brun comme limoneux sableux. Ces résultats sont assez surprenants. Une étude préalable avait déterminée que les sols contenaient plus d'argiles que de sable. Pour l'organosol moins dense que l'eau, l'échantillon flottait dans le bac. Sa faible mouillabilité implique que seules les matières les plus grossières ont traversées le faisceau laser, minimisant la fraction d'argiles. Des mesures de granulométrie ont donc été refaites dans l'éthanol, assurant une parfaite solubilisation des sols. Les résultats montrent que la fraction argileuse est bien plus apparente en utilisant ce solvant, à la place de l'eau.

(a) Organosol (b) Brunisol

FIGURE 2.11 – Sols du massif des Bauges. (a) le sol organique, (b) le sol minéral

Sol	**Organosol**	**Brunisol**
Teneur en eau (m/m .100)	69 %	30%
g Matière organique. kg^{-1}	450	120
g C kg^{-1}	429	88
Fraction d'acides humiques et fulviques	19 $\pm$ 2%	$8,7 \pm 1\%$
pH	6,0	6,0
potentiel redox (E° mV)	89	-106
$\rho\,(kg/m^3)$	994	1 367
$[CaCO_3]\,(g/kg)$	669 ± 5	836 ± 21
% Argile	0	3
% Limons	6	40
% Sable	94	57

Tableau 2.1 – Propriétés des sols de montagne

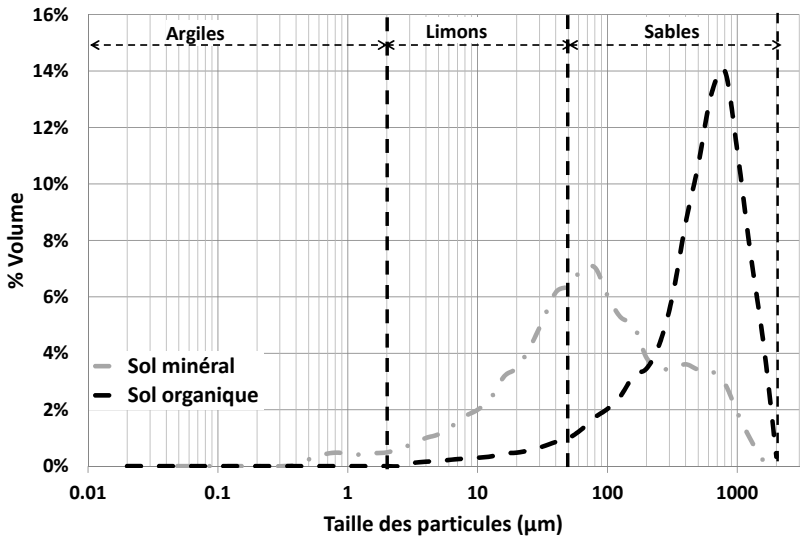
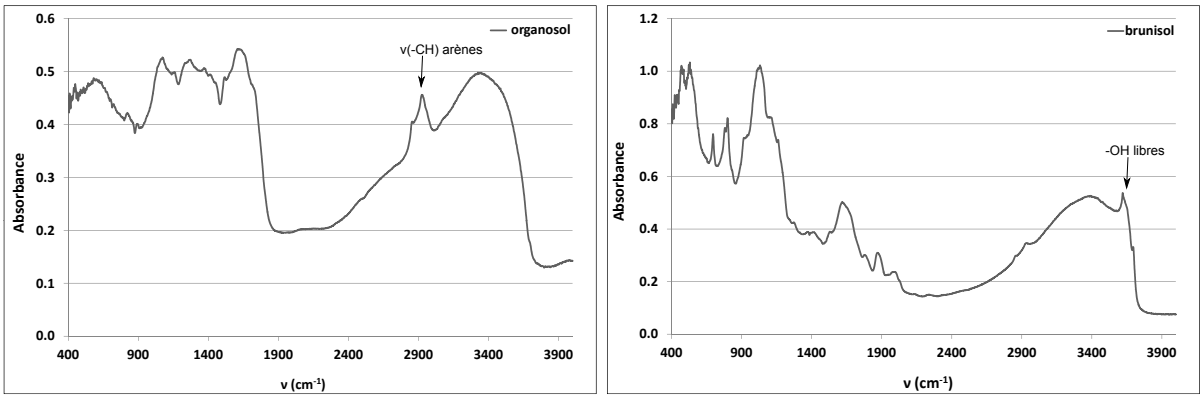


FIGURE 2.12 – Granulométrie des sols de montagne



(a) Organosol (b) Brunisol

FIGURE 2.13 – Spectres IR-DRIFT des sols de montagne. (a) Organosol (b) Brunisol

Les spectres infrarouges des deux sols de montagne sont très différents (figure 2.13). Le sol organique est riches en substances humiques (45% de sa matière solide). Ces macromolécules sont assimilées à des "pelotes" de chaines carbonées sur lesquelles sont fixées des groupes fonctionnels. Pour les deux sols, la large bande entre 3000 et 3800 cm^{-1} caractérisent les -OH associés aux alcools, avec la présence de -OH "libres" pour le brunisol (3500-3700 cm^{-1}). Les pics à 3000 cm^{-1} correspondent à la vibration v(=C-H) d'arènes, forcément présents dans la matière organique des sols, spécialement pour l'organosol. Les deux sols présentent une bande large centrée vers 1700 cm^{-1}, qui correspond à la vibration v(C=O) de cétones, d'aldéhydes ou d'acides. L'absorption élévée entre 900 et 1200 cm^{-1} démontre la présence d'alcool (v(C-O)), et de chaines carbonées (v(C-C)). Il n'est pas possible ici de distinguer les absorptions dues aux fonctions acides (γ(OH) : 1250-1300 cm^{-1}) et phénoliques (δ(OH) : 1350-1400 cm^{-1}) du fait de la forte absorbance continue dans tout ce domaine de fréquence. La matière minérale est caractérisée par des argiles de type montmorillonite (à 1000 cm^{-1}), et de la calcite (à 1450 cm^{-1}) (en annexe, figures D.3), de plus faible intensité pour le sol organique que pour le sol minéral.

2.3.8.2 Sols de l'ancienne décharge du Viviers du Lac

Le site de la décharge du Viviers du lac comprend deux zones (figure 2.14) :

- une *zone non réhabilitée* (ZNR) où les terres recouvrent les déchets de quelques centimètres.
- une *zone réhabilitée* (ZR) résultant du confinement des déchets sous un niveau d'argile de quelques centimètres et de près de 5 mètres de terre d'excavation provenant de chantiers environnants.

Ces deux sols ont des caractéristiques proches d'un cambisol. Cependant, un niveau végétalisé ne permet pas la formation d'une litière. Le tableau 2.2 résume l'ensemble des propriétés physicochimiques de ces sols. Les teneurs en calcite montrent que les sols se sont développés sur une matrice calcaire, naturellement abondante dans la région. L'analyse granulométrique (figure 2.3.8.2) classe les sols comme sablo-limoneux pour la ZR et limoneux sableux pour la ZNR. La partie réhabilitée drainera plus les eaux de pluie que le secteur non réhabilité.

En étudiant les spectres infrarouges, une grande similitude existe entre les deux sols (figure 2.16) avec à 3000 cm^{-1} des fonctions -OH , à 1700 cm^{-1} des groupements -C=O. La matière minérale est ici aussi caractérisée par des argiles de type montmorillonite, et de la calcite (en annexe, spectres D.3).

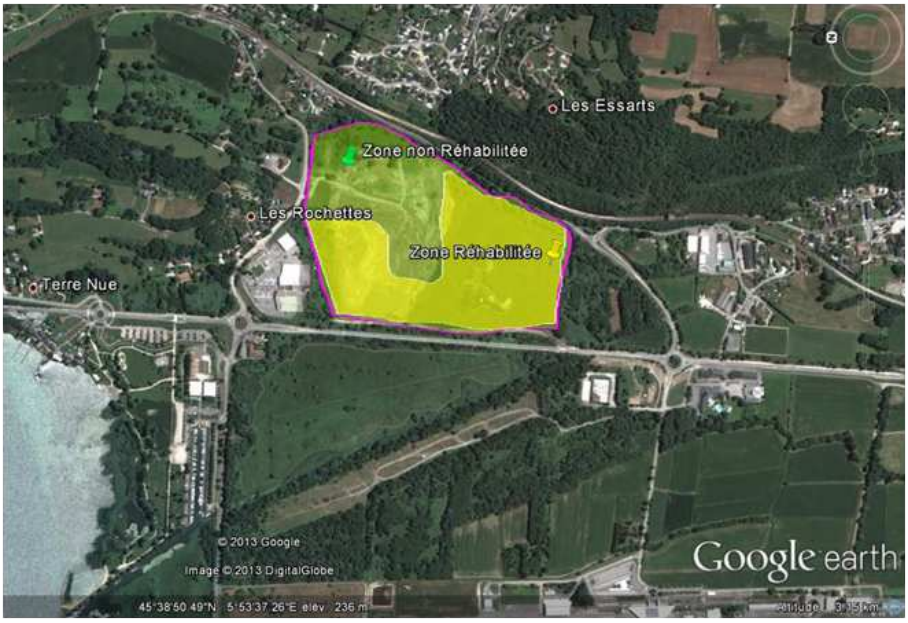


FIGURE 2.14 – Site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac en cours de réhabilitation

Sol	Sol pollué	Sol réhabilité
Teneur en eau (m/m .100)	130-290	40-290
g Matière organique. kg^{-1}	60	50
g C kg^{-1}	35	29
pH	8,5	8,4
$\rho\,(kg/m^3)$	1 301	1 355
potentiel redox (E° mV)	-100	-96
$[CaCO_3]$ (g/kg)	446 ± 27	476 ± 22
% Argile	4	1
% Limons	44	19
% Sable	52	80

Tableau 2.2 – Propriétés des sols de l'ancienne décharge

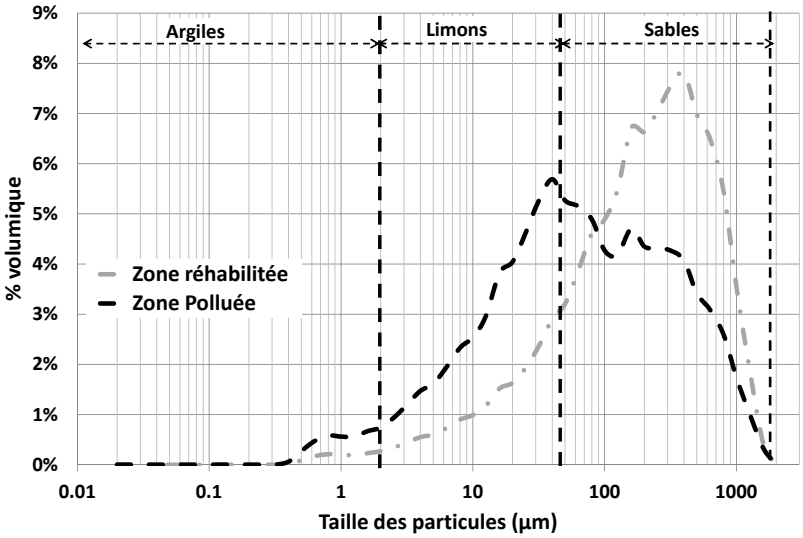
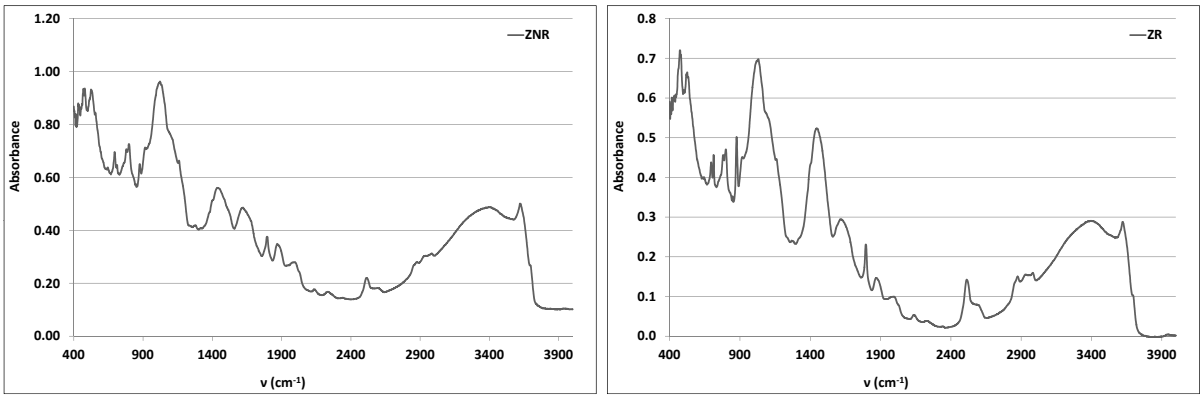


FIGURE 2.15 – Granulométrie des sols de l'ancienne décharge



(a) ZNR (b) ZR

FIGURE 2.16 – Spectres IR-DRIFT des sols de l'ancienne décharge (a) ZNR (b) ZR

2.3.8.3 Sols agricoles en Savoie

Pour étudier les émissions de pesticides, il a été décidé d'étudier l'influence de la nature des cultures sur les profils en polluants. L'Observatoire des Territoires de la Savoie (2013) qui recense l'occupation des terres en Savoie, montre que les terres agricoles représentent 31% du territoire dont 7% par des cultures céréalières (maïs en grande majorité) et 2% par les vergers.

La figure 2.17 situe les points de prélèvements effectués. Nous avons opté pour trois cultures différentes :

- un sol *sous poirier*, sur le secteur du Tremblay, correspondant à l'un des principaux secteurs arboricoles savoyards (étoile rouge) ;
- un sol *sous maïs*, sur le secteur de Montarlet, caractérisant les cultures céréalières (étoile verte) ;
- un sol *sous noyer*, à proximité de Pontcharra (Isère), se situant sur le BV de l'Isère. Il s'agit également de plantations principales dans la plaine du Grésivaudan (étoile bleue).

FIGURE 2.17 – Localisation des sols agricoles

Comme pour les autres sites de prélèvement, le tableau 2.3 résume l'ensemble des propriétés des sols. La teneur en calcite renseigne sur le substrat de formation des sols. Le sol sous noyer

Sol	Sous Poirier	Sous Maïs	Sous Noyer
Teneur en eau (m/m .100)	200	250	230
g Matière organique. kg^{-1}	70	60	60
g C kg^{-1}	41	35	35
pH	8,4	8,5	8,6
$\rho\,(kg/m^3)$	1 022	1 429	1 890
potentiel redox (E° mV)	-98	-105	-111
$[CaCO_3]$ (g/kg)	293 ± 54	645 ± 31	188 ± 68
% Argile	0	2	2
% Limons	12	32	43
% Sable	88	66	55

Tableau 2.3 – Propriétés des sols agricoles

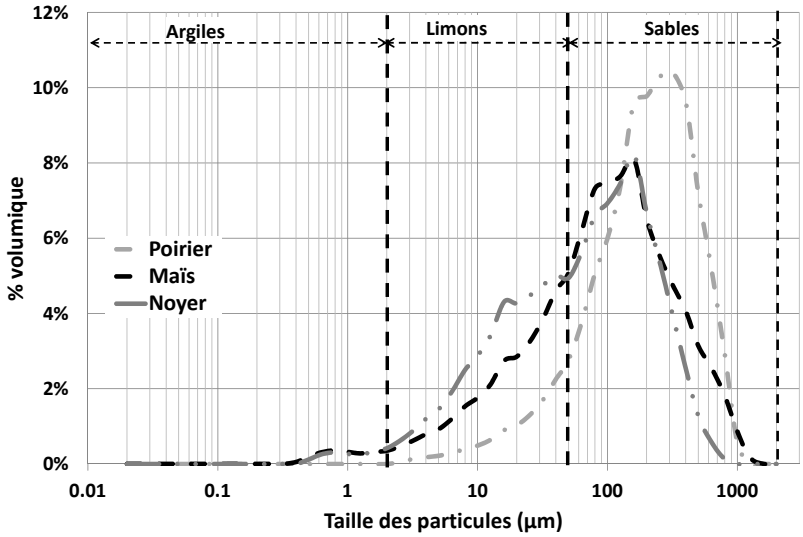


FIGURE 2.18 – Granulométrie des sols agricoles

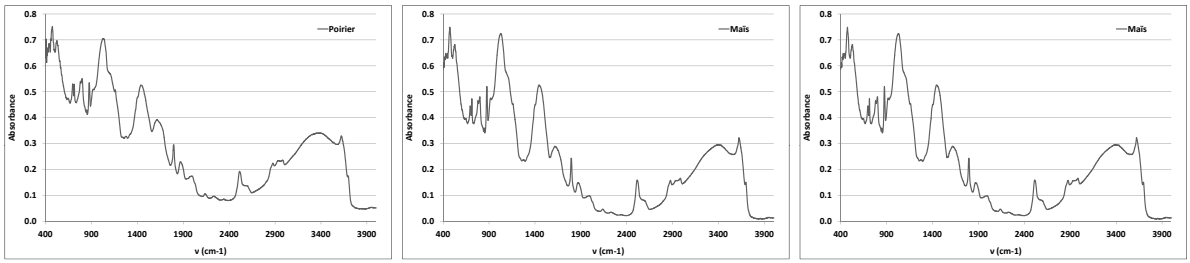
s'est développé sur un sol pauvre en calcite (plaine alluviale de l'Isère) alors que les sols sous poirier et sous maïs ont eu une pédogénèse à partir de roches sédimentaires calciques (plaine alluviale du lac du Bourget). L'analyse granulométrique (figure 2.3.8.3) confirme les origines différentes avec une caractéristique sableuse limoneuse pour les sols du BV du lac du Bourget, alors que celui isérois est plus limoneux légèrement sableux.

Les spectres infrarouges (figure 2.19) montrent l'existence de vibrations caractéristiques des carbonyles à 1 600 cm^{-1} (*v(=CO)* et *v(C=C)*) et à 1 500 cm^{-1} (*v(C-O)* et *v(C-C)*). La bande proche de 1000 cm^{-1} traduit la présence d'argiles (*v(Si-O)*) de type montmorillonite (en annexe, figure D.3)

2.3.8.4 Sols contaminés de la région stéphanoise

Ce dernier site d'étude est un ancien site contaminé à la fois par des hydrocarbures et par des métaux dont l'arsenic. Le bassin houiller de Saint Étienne est situé sur une zone de conglomérats et de grès (roche issue de l'agglomération et de la cimentation de grains de sable) de la plaine alluviale de la Loire. La figure 2.20 présente le site d'étude stéphanois. Un site de référence a été par ailleurs choisi dans une zone pavillonnaire à Chambéry.

Le tableau 2.4 résume l'ensemble des propriétés des sols. Les teneurs en calcite confirment



(a) sous Poirier (b) sous Maïs (c) sous Noyer

FIGURE 2.19 – Spectres IR-DRIFT des sols agricoles ((a) poirier, (b) maïs,(c) noyer)

FIGURE 2.20 – Site d'essai à Saint-Étienne

que la pédogénèse a eu lieu sur deux substrats différents : conglomérats et grès sableux à Saint-Étienne, versus calcaires à Chambéry. Ces différences sont observables également sur les spectres infrarouges (figure 2.22). Pour les deux sols, la matière organique fait apparaitre des fonctions -OH. La bande à 1500 cm^{-1} présente uniquement pour le sol stéphanois est caractéristique de la matière minérale du sol. La bande autour de 1000 cm^{-1} peut être attribuée à de la montmorillonite (en annexe, figure D.3). D'après leur granulométrie (graphique 2.3.8.4), les sols sont classés comme sableux-limoneux : ils possèdent donc un bon pouvoir drainant.

Sol	Saint-Étienne	Chambéry
Teneur en eau (m/m .100)	161	213
g Matière organique. kg^{-1}	50	39
g C kg^{-1}	29	23
pH	8,6	5,3
$\rho\,(kg/m^3)$	1 447	1 431
potentiel redox (E° mV)	-107	80
$[CaCO_3]$ (g/kg)	172 ± 4	547 ± 13
% Argile	1	2
% Limons	22	25
% Sable	77	73

Tableau 2.4 – Propriétés des sols pour l'étude du transfert sol-air des métaux

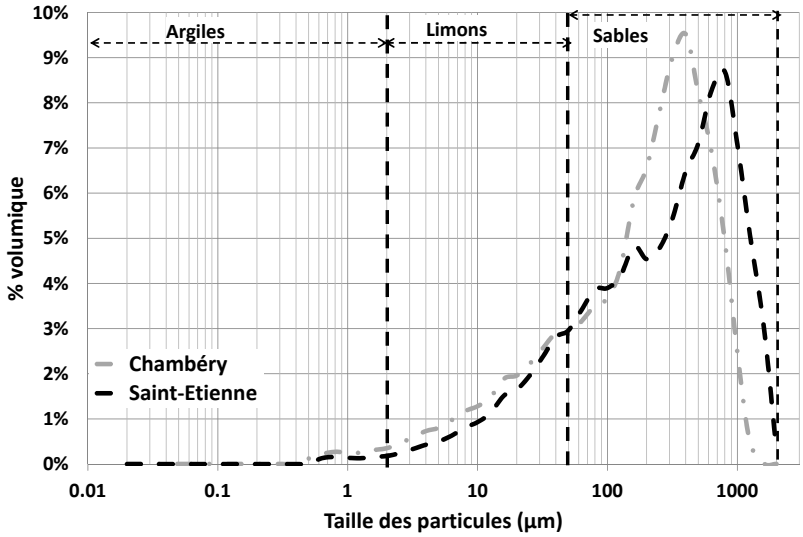
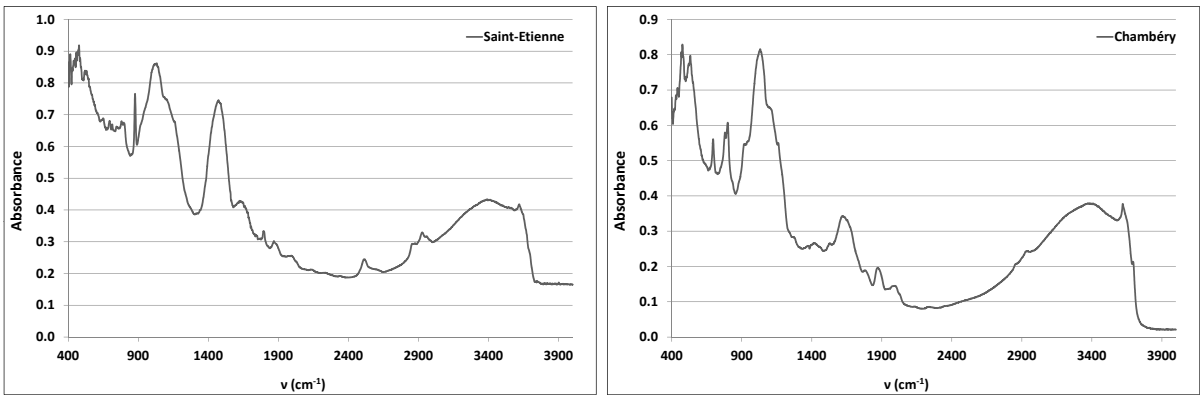


FIGURE 2.21 – Granulométrie des sols de l'étude métaux



(a) Saint-Étienne (b) Chambéry

FIGURE 2.22 – Spectres IR-DRIFT des sols de l'étude métaux (a) SE et (b)CHY

2.4 Extraction des COSV

2.4.1 Matrice sol

L'extraction des COSV contenus dans les sols est réalisée en plusieurs étapes. Entre 2 et 10 grammes de sol humide sont pesés, séchés au sulfate de sodium et placés dans un erlenmeyer. Plusieurs extractions successives aux ultrasons sont réalisées en quatre étapes de 15 minutes, par ajout de 20 mL de solvant de plus en plus polaire (cyclohexane, dichlorométhane, acétone et méthanol). L'extrait obtenu est évaporé jusqu'à 1mL au Turbovap II (Zimark), et purifié sur une colonne silice-alumine (3g à un rapport massique de 50-50). L'élution est faite grâce à un mélange heptane-dichlorométhane (90-10 v/v). La purification permet d'éliminer la matière organique, interférant dans la détection des COSV. Cet éluat est filtré à $0,2\mu m$ (PTFE), évaporé à sec sous flux d'azote et repris dans $500\mu L$ d'acétonitrile.

2.4.2 Matrice filtre

Avant emploi, les filtres sont conditionnés au four à 525°C pendant 8 heures, afin d'éliminer les contaminations éventuelles. Ils sont ensuite pesés, placés dans un support en Téflon pour l'échantillonnage.

Une fois les filtres récupérés, ceux-ci sont pesés et stockés dans du papier d'aluminium au réfrigérateur, avant analyse. Les filtres sont extraits aux ultrasons pendant 15 minutes, trois fois de suite en renouvelant le mélange de solvants (50% acétone, 50% CH_2Cl_2) selon la norme AFNOR NF X43-025. L'extrait est filtré à $0,2\mu m$ (PTFE), évaporé à sec sous flux d'azote et repris par $500\mu L$ d'acétonitrile.

2.4.3 Matrice PUF

Les mousse polyuréthane sont conditionnées avant utilisation à l'aide de l'Accelered Solvent Extraction (ASE 200, Dionex). Les PUF sont placées dans des cellules en acier inoxydable, chauffées à $90°C$, sous 100 bars de pression, et extraites par deux cycles d'un mélange(50-50) d'acétone - CH_2Cl_2. Un cycle se compose d'une première étape de chauffage pendant 5 minutes, d'une période de 6 minutes en mode statique, d'un rinçage par 10% du volume extrait et d'une purge de 100 secondes. Ensuite, celles-ci sont placées sous vide dans un dessicateur pour évacuer l'excédent de solvants, et stockées dans du papier d'aluminium avant toute utilisation.

Une fois l'échantillonnage réalisé, les mousses sont conservées à 4°C à l'abri de la lumière. Les PUF sont ensuite extraites à l'ASE comme précédemment, sur trois cycles avec un mélange 30-70 d'acétone - CH_2Cl_2. L'extrait est ensuite filtré à $0,2\mu m$, évaporé à sec sous flux d'azote et repris par $500\mu L$ d'acétonitrile.

2.4.4 Dépôts atmosphériques secs

Les dépôts atmosphériques secs sont collectés dans un vasque en verre de 20 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur sur une durée moyenne de 15 jours.

La vasque est placée sur une plaque d'agitation à 290 tours/minute, et rincée avec un mélange de 200 mL acétone - 200mL de CH_2Cl_2, pendant 30 minutes. L'opération est répétée une seconde fois. Les deux extraits sont combinés, évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 500 μL d'acétonitrile.

La vasque est rincée à l'eau osmosée et séchée avant la mise en place sur le terrain.

2.4.5 Retombées humides

Les retombées humides sont collectées dans une bouteille en verre ambré de 10 litres. Une fraction du volume collecté est prélevé pour effectuer une extraction liquide-liquide dans une ampoule à décanter de 1L.

10 volumes d'eau sont mis en contact avec 1 volume de dichlorométhane et agités manuellement pendant deux minutes. La phase organique est récupérée, et l'opération est répété deux fois de plus. Une fois avoir récupéré les trois extraits, la solution extraite est de nouveau agitée et laissée au repos 30 minutes pour récupérer les résidus de dichlorométhane.

L'extrait est ensuite évaporé jusqu'à 1 mL, séché au sulfate de sodium, filtré sur filtre seringue à 0,2μm (PTFE), évaporé à sec sous flux d'azote et repris dans 500 μL d'acétonitrile.

2.5 Analyse et quantification des COSV

2.5.1 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont étudiés depuis longtemps au laboratoire. L'analyse est réalisé sur une chaine de chromatographie liquide haute performance (HPLC) à détection par fluorescence (Intelligent Pump L6200A, et Autosampler AS-2000A, Merck , Fluorescence Detector series 200, Perkin-Elmer) (Besombes et al., 2001).

Cette méthode permet l'identification des 15 HAP ciblés par l'union européenne et l'US-EPA. La quantification se fait par étalonnage externe. Placée dans un four à 30°C, la colonne possède une phase stationnaire garnie de silice greffée C18 (Nucleosil 100-5 C18, Macherey-Nagel). Les limites de quantification (LQ) et de détection sont respectivement inférieures à 1 ng/mL et à 0,4 ng/mL pour l'ensemble des HAP analysés.

Le tableau 2.4(a) récapitule la rampe d'élution et le tableau 2.4(b), le programme de détection du fluorimètre liés aux composés détectés (à noter Ex. & Em. correspondent aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission en nm, et le temps en min).

(a) Programme d'élution des HAP

Durée	Débit	CH_3OH	H_2O
min	L/min	%	%
2	1	80	20
15	1	83	17
5	1	90	10
19	1	100	0
15	1.4	100	0
5	1	80	20

(b) Programme de détection

Temps	Exc.	Em.	Composés détectés
0	225	320	N, ACE, FLU
11,5	250	362	PHE
14	244	400	ANT
17	286	460	FLA
20	333	382	PYR
26	265	380	B(a)A, CHR
33	261	415	BbF
36,6	296	405	BkF, BaP, BghiP, DBahA
47,6	300	500	IP

Tableau 2.5 – Analyse des 15 HAP ciblés, par HPLC détection par fluorescence

2.5.2 Les polychlorobiphényls (PCB)

Les 7 PCB indicateurs sont analysés par chromatographie gazeuse avec une détection par spectroscopie de masse (Clarus 500 GC, et Clarus 560 MS, Perkin-Elmer). Pour abaisser les seuils de détection, l'analyse est réalisé en mode SIR (selected ion recording), en choisissant des masses spécifiques au composé à identifier. Par rapport à l'analyse des HAP, un étalonnage interne

permet la quantification des congénères par le calcul du facteur de réponse. La colonne capillaire Optima 5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm, Macherey-Nagel) possède une phase stationnaire apolaire (5% phényl, 95% méthylpolysiloxane) permettant l'analyse d'un vaste panel de composés.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température d'injection : 300 °C ;
- Température de la ligne de transfert : 250 °C
- Température de la source : 200 °C ;
- Conditions de la source : Trap emission : 100 & énergie de l'électron : 70 eV ;
- Volume injecté de 1 μL, en mode splitless ;
- Programme du four : 60 °C pendant 1 minute puis une rampe de 45°C/min jusqu'à 240°C, puis une seconde de 5 °C/min jusqu'à 320 °C maintenu pendant 5 min ;
- Débit d'hélium : 1 mL/min.

Les limites de quantification et de détection sont respectivement de 2,5 pg/mL,et de 1 pg/mL. Les conditions du mode SIR sont résumées dans le tableau 2.6, pour un divel de 0,04 :

Temps (min)	**Masses sélectionnées (m/z)**	**Composés**
0 - 4	0	Solvant
4 - 6,35	186, 256, 258	PCB 28
6,35 - 6,80	290, 292, 294	PCB 52
6,80 - 8,15	324, 326, 328, 329, 331, 333	PCB 101, 116D5* & 118
8,15 - 9,00	358, 360, 362	PCB 153 & 138
9,00 - 11,00	392, 394, 396	PCB 180

Tableau 2.6 – Conditions opératoires pour analyse des PCB en mode SIR. * *l'étalon interne*

2.5.3 Les pesticides

Dans le cadre de cette thèse, une méthode analytique a été développé pour quantifier les pesticides dans nos différentes matrices par chromatographie gazeuse à détection FID (Carlo Erba GC 8000 series). La méthode permet de quantifier par étalonnage externe un mélange de 35 composés. La colonne capillaire (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm, HP 1701) utilisée possède une phase stationnaire moyennement polaire (14% cyanopropyl-phényl et 86% diméthylpolysiloxane) idéale pour l'analyse des pesticides.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température d'injection : 290°C ;
- Température du détecteur : 310°C ;
- Débit d'hélium : 3,3 mL/min ;
- Débit de fuite : 40 % pour un volume injecté de 10 μL ;
- Programme du four : 60°C pendant 1 min puis une rampe de 15°C/min jusqu'à 290°C maintenue pendant 5 min.

2.5.4 Profils en COSV dans les sols étudiés

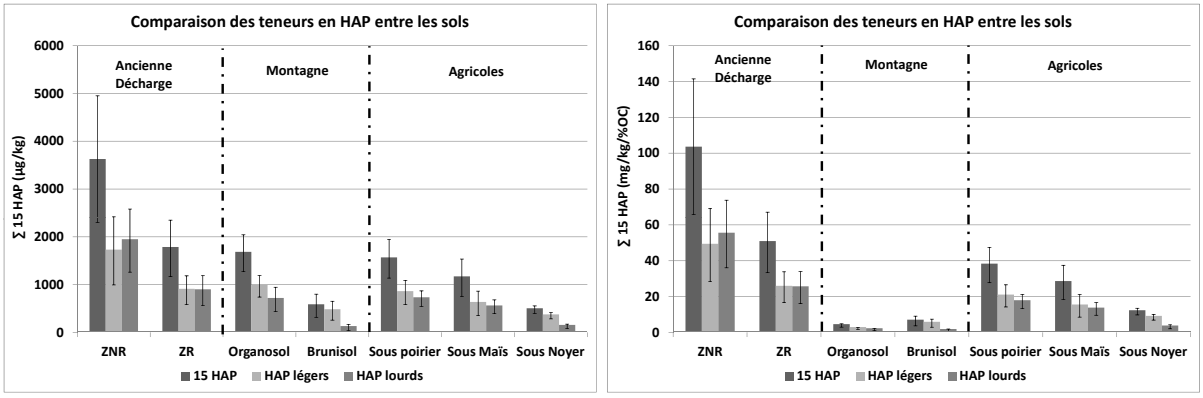
L'analyse chimique des sols a permis de déterminer les teneurs en polluants. Les profils en composés organiques semi-volatils des différents sols étudiés sont donnés pour : (i) les sols de montagne (brunisol et organosol) ; (ii) ceux de l'ancienne décharge du Viviers du Lac (zone non réhabilitée (ZNR) et zone réhabilitée (ZR)) ; (iii) et les sols agricoles (sous poirier, sous maïs et sous noyer).

2.5.4.1 Les HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés ubiquistes, stockés temporairement ou définitivement dans les sols (Migaszewski et al., 2002; Vergnoux et al., 2010; Yang et al., 2010).

La figure 2.23 et le tableau 2.7 comparent les teneurs mesurées pour la somme des 15 HAP dans les différents sols. La ZNR montre bien que le terrain a un historique industriel notamment vis-à-vis de la quantité de HAP lourds (composés > chrysène) par rapport aux légers. Rapportées à la masse de carbone organique des sols, l'organosol apparait comme celui dont la matière organique est finalement la moins efficace pour piéger les HAP. Ceci peut s'expliquer par l'absence de porosité du sol organique, indiquant que l'adsorption des HAP ne peut être qu'un phénomène de surface. Pour les sols minéraux, les argiles permettent également, de part leur plus grande surface spécifique, d'adsorber les HAP au même titre que la matière organique.

Rapporter les teneurs en polluants à la fraction de carbone organique du sol illustre donc le fait que la charge polluante se partage entre les fractions organiques (majorité) et inorganiques (adsorption en surface et exceptionnellement entre les feuillets d'argiles).



(a) Concentrations en $\mu g/kgMS$ (b) Concentrations en $mg/kgMS/\%OC$

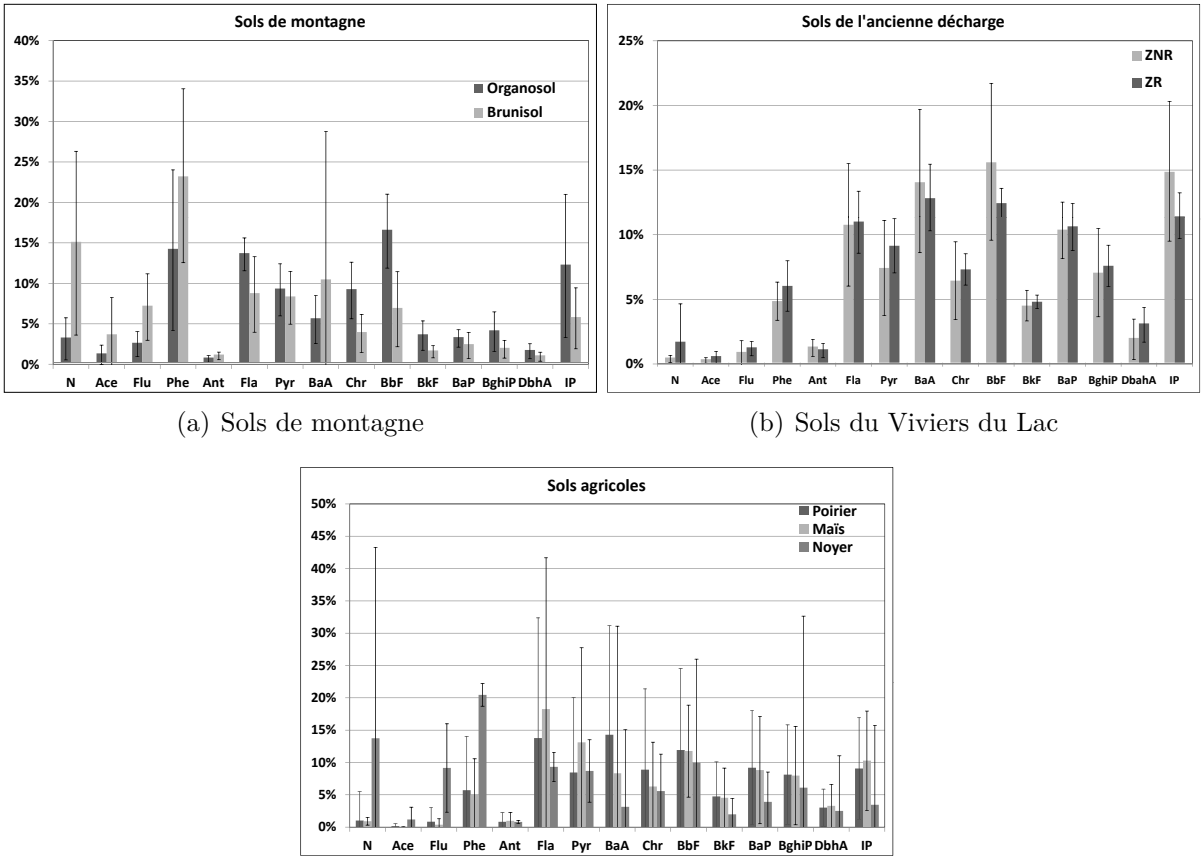
FIGURE 2.23 – Comparaison des teneurs en HAP dans les différents en sol. (a) Teneurs en $\mu g/kg$ de sol sec et (b) concentration en mg/kg de carbone organique du sol

[$\sum$ 15HAP]	μg/kgMS	mg/kgMS/%OC
Organosol	1657 ± 385	$3,9 \pm 0,9$
Brunisol	560 ± 242	$6,4 \pm 2,8$
ZNR	3628 ± 1323	$103,6 \pm 37,8$
ZR	1759 ± 591	$50,2 \pm 16,9$
Sous Poirier	1542 ± 404	$37,6 \pm 9,9$
Maïs	1145 ± 391	$32,7 \pm 11,1$
Noyer	476 ± 77	$13,6 \pm 2,2$

Tableau 2.7 – Teneurs en HAP dans les sols de la région chambérienne

Selon le site d'échantillonnage et la nature du sol, des différences sont observables en terme de quantité et de profils (figure 2.24). Quelque soit le lieu de prélèvement, l'ensemble des 15 HAP mesurés est présent dans les sols. En zone de montagne, malgré des sols aux propriétés différentes, les profils sont similaires. Ces sols sont soumis aux mêmes apports atmosphériques. Cependant la teneur plus importante en matière organique de l'organosol explique la rétention préférentielle des composés les plus lourds. Les profils en HAP des sols du site de l'ancienne décharge montrent

l'influence de l'histoire du site. La forte proportion en composés lourds (> chrysène) confirme l'ancienne utilisation industrielle de la ZNR. La ZR présente un profil comparable à d'autres sites urbains (Motelay-M. et al., 2004; Jensen et al., 2007). Les sols agricoles du Bassin Versant du lac du Bourget (sous poirier et sous maïs) présentent des profils comparables alors que le sol sous noyer présente des pourcentages majoritaires en HAP à 4 cycles aromatiques. Ces trois sols montrent que les sources polluantes ne sont pas les mêmes entre les deux BV.



(a) Sols de montagne

(b) Sols du Viviers du Lac

(c) Sols agricoles

FIGURE 2.24 – Rapports massiques en HAP ($\frac{m_i}{\Sigma 15HAP}$) dans (a) les sols de montagne, (b) de l'ancienne décharge et (c) les sols agricoles

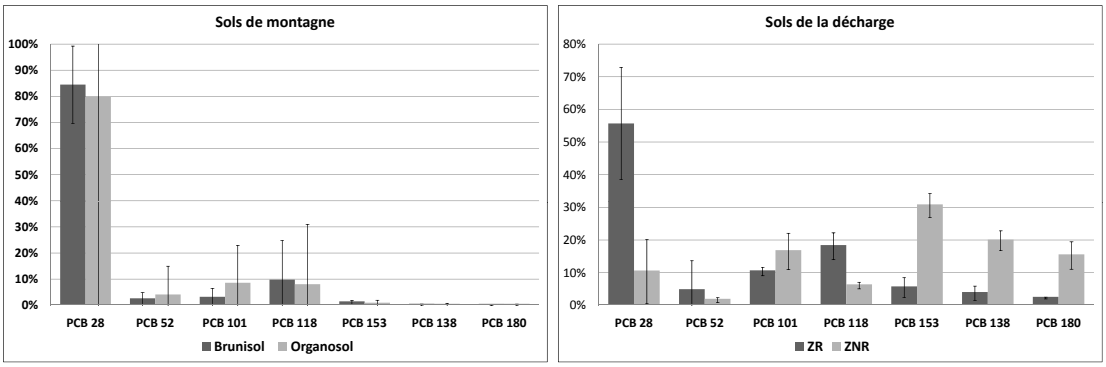
La ZNR présente des teneurs de 2 à 6 fois plus importantes (3628 $\mu g/kg$) que sur les autres sites, avec notamment une dominance des HAP les plus lourds. À l'exception de l'échantillon prélevé sous noyer (plaine de l'Isère), les profils et les niveaux de concentrations des sols minéraux de plaine sont similaires. Situés tous les trois entre le lac du Bourget et de grands axes routiers et autoroutiers (Voie Rapide Urbaine de Chambéry et Autoroute A43), ces trois sites sont soumis aux mêmes sources primaires. Le sol sous noyer est comparable au brunisol. Ils sont caractéristiques des sols de référence éloignés de sources d'émissions directes. Les teneurs en polluants de ces deux derniers sols sont comparables à celles obtenues par le programme de recherche MONARPOP (Weiss et al., 2006). Le sol organique, situé sur le même secteur que le brunisol présente, cependant un profil plus riche en HAP lourds, avec des teneurs plus importantes. Cela concorde avec la quantité de matière organique, matrice d'adsorption préférentiel pour les HAP. L'importance de composés à 3 cycles aromatiques tels le phénanthrène dans les sols de montagne traduit des origines biogéniques (biodégradation par les fourmis notamment) et anthropiques (Atanassova and Brummer, 2004).

L'utilisation d'un site et sa localisation conditionnent la teneur en HAP dans les sols, notamment la proximités d'axes routiers importants.

2.5.4.2 Les PCB

Les polychlorobiphényles sont des composés introduits dans l'environnement uniquement par les activités humaines. Ce paragraphe compare les profils obtenus dans des sols de référence (ceux du massif des Bauges, car éloignés des sources primaires de PCB) à ceux de l'ancien site industriel du Viviers du Lac (Savoie)(figure 2.25). Pour la zone de montagne, seuls les PCB les plus volatils, à moins de 4 chlores, sont présents avec une dominance du PCB 28. Ces observations diffèrent de travaux menés dans la littérature où Grimalt et al. (2004b) montrent que dans les premiers horizons des sols de hautes altitudes, les PCB à masse molaire importante sont les plus abondants. À proximité des points de prélèvements, il n'existe aucune source potentielle (telle que des transformateurs). La contamination est due à un apport atmosphérique, à plus ou moins longue distance. Les teneurs mesurées sur la somme des 7 PCB indicateurs sont de 285 ± 238 ng/kg pour le sol brun, et de 730 ± 619 ng/kg pour l'organosol, en accord avec les données de la littérature (Odabasi et al., 2010). Dans le programme de recherche MONARPOP, les concentrations mesurées dans les sols alpins, pour les 7 PCB indicateurs, sont en moyenne de 1232.7 ± 1114.1 ng/kg (Weiss et al., 2006). Les sols sont des matrices complexes, présentant une importante variabilité spatiale. Associée aux faibles concentrations mesurées dans les sols, cela explique l'incertitude de mesures. Comme pour les HAP, ces composés s'adsorbent préférentiellement à la matrice organique des sols, avec une différence d'un facteur 2,5 entre le sol organique et le sol brun, sur lequel une fraction est associée aux matières minérales.

Pour l'ancien site industriel, l'ensemble des PCB est présent dans les deux zones de prélèvement, avec, cependant, des teneurs et des profils différentes. Sur la zone non réhabilitée, les PCB à 6-7 chlores dominent, caractéristiques de l'histoire du site. En effet, la collecte non contrôlée de déchets industriels (probablement des transformateurs), potentiellement contaminés par les PCB explique des teneurs importantes dans les sols recouvrant l'aire de stockage des déchets. Pour les terres apportées pour la réhabilitation, le profil est caractéristique de zones urbaines (concentrations comprises entre 0.2 et 76 $\mu g/kg$ (Odabasi et al., 2010)). En comparant les concentrations, il existe un facteur 50 entre les deux sols (respectivement 197 ± 78 ng/kg pour la zone réhabilitée, et $\mathbf{10,4 \pm 5,1}$ μ**g/kg** pour la ZNR).



(a) Sols de montagne (b) Sols du Viviers du Lac

FIGURE 2.25 – Comparaison des rapports massiques en PCB ($\frac{m_i}{\Sigma 7PCB}$) : (a) dans les sols de montagne pris comme référence et (b) dans les sols de l'ancienne décharge du Viviers du Lac

Bien qu'il n'existe pas de réglementation spécifique aux teneurs en PCB dans les sols, celles-ci varient grandement en fonction de l'usage du site. Connaitre le stock initial présent dans les sols

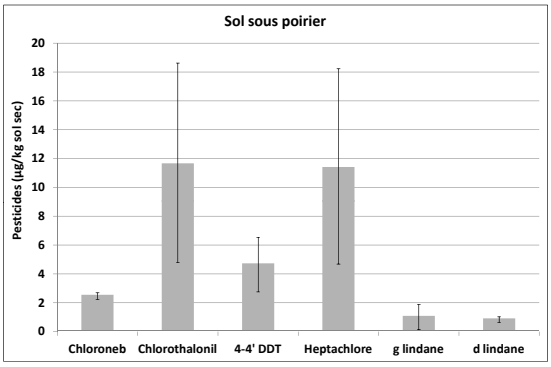
permet de prédire la remobilisation de ces composés. Suite à leur interdiction d'utilisation, les sources primaires en PCB deviennent de plus en plus limitées. Les sols contaminés vont pouvoir cependant devenir une source secondaire non négligeable.

2.5.4.3 Les pesticides

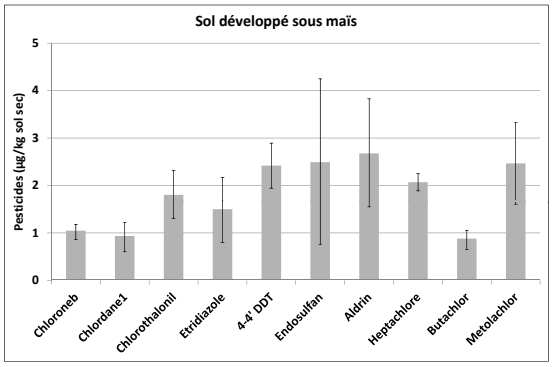
Composés très employés dans l'agriculture, les mélanges utilisés en fonction de la nature des plantations sont méconnus à l'heure actuelle. Parmi la quarantaine de molécules analysées, quatorze ont été détectées. Les profils diffèrent en fonction du type de culture (figure 2.26) et l'ensemble des molécules n'est pas présent dans tous les sols. Ce sont en moyenne que 5-6 composés qui ont été mesurés.

Il en ressort que les pesticides retrouvés sur des zones arboricoles sont similaires, et, que sur la zone où est cultivé le maïs, il existe une plus grande variété de composés. Pourtant non soumis à des pratiques agricoles, on observe que le sol de montagne contient, lui aussi des pesticides. Cela prouve que les sols de montagne sont soumis à des apports atmosphériques à courte distance, de la plaine vers les massifs.

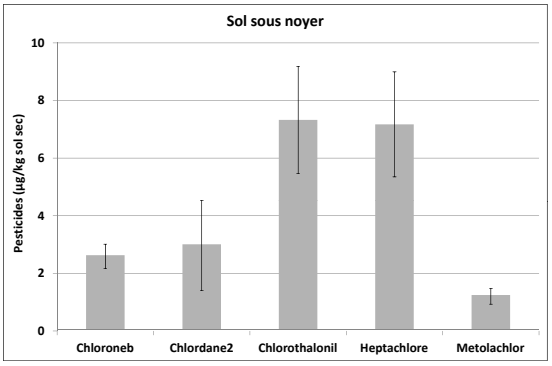
Sur le site internet du Ministère de l'Agriculture et de l'agroalimentaire (2013), il est possible de connaitre l'usage d'une substance active. Parmi toutes les molécules identifiées, seul le chlorothalonil est actuellement autorisé à l'emploi pour lutter contre la germination des spores sur les parties aériennes des plantes. Ce composé est pulvérisé sur les plantations, ce qui favorise sa dispersion atmosphérique et son transport à courte distance. Cela explique sa présence dans les sols de montagne.



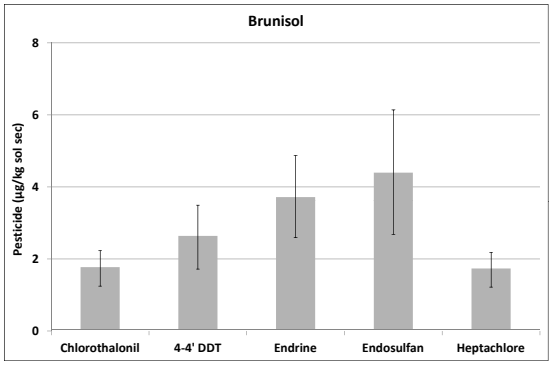
(a) Sol sous poirier



(b) Sol sous maïs



(c) Sol sous noyer



(d) Sol forestier

FIGURE 2.26 – Comparaison des profils en pesticides selon la nature des cultures

Pour faciliter les comparaisons entre les sols, les concentrations ont été calculées sur la somme des 14 pesticides détectés. Le sol de montagne étudié présente les teneurs en pesticides

les plus faibles (tableau 2.8). D'un point de vue structurel (figure 2.27), ce sont les molécules possédant un grand nombre d'atomes de chlores qui sont présentes (plus de 5), c'est-à-dire les plus persistants. Pour les vergers, les concentrations sont plus importantes que pour les cultures céréalières. Ceci s'explique soit (i) par un nombre de traitement plus important au cours de l'année ; (ii) par des doses appliquées plus concentrées ; (iii) des modes d'application différents. Sur la partie bibliographique relative aux dépôts atmosphériques, il a été montré que la canopée retenait une partie des polluants (Linders et al., 2000; Moeckel et al., 2008). L'augmentation de la surface foliaire favorise ainsi la rétention du polluant à la surface des plantes et limite l'apport direct au sol. À la différence des arbres perdant leurs feuilles à l'automne, la totalité des plants de maïs est collectée au cours des moissons, ce qui limite la dégradation de la matière organique végétale résultante, tout comme l'apport aux sols de COSV.

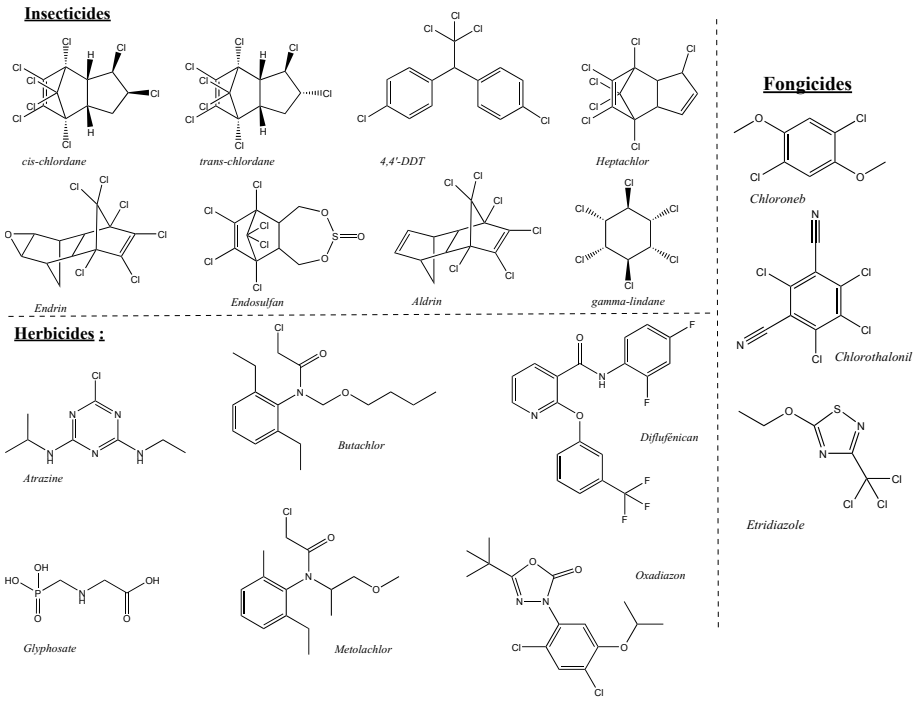


FIGURE 2.27 – Structures des pesticides détectés dans les sols

Sol	Poirier	Noyer	Maïs	Montagne
[**Σpesticides**] ($\mu g/kg$)	30,0 ± 15,5	21,3 ± 5,6	18,2 ± 2,3	14,2 ± 4,6

Tableau 2.8 – Concentrations de la somme des 14 pesticides mesurées dans différents sols

Malgré leur interdiction d'emploi, depuis de nombreuses années pour certains, les pesticides restent stocker dans les sols. La présence, en montagne, du DDT, de l'heptachlore, de l'endrine et de l'endosulfan interdits respectivement, en France, en 1972, 1987, 1992 et 2007, illustrent de nouveaux les processus de transport atmosphérique à longue distance et du rôle potentiel du sol comme source secondaire.

2.6 Analyse et quantification des métaux

2.6.1 Méthodes analytiques

L'analyse des 33 métaux y compris le mercure a été sous-traitée au laboratoire Tera - Environnement (Agence de Fuveau, ZAC St Charles, 131 av. de l'étoile, 13710 FUVEAU). Ces

analyses sont effectuées en salle blanche classe ISO 6 et sous flux laminaire de classe ISO 3. Deux techniques ont été utilisées :

- *ICP-MS* Elan 6100 DRC (PerkinElmer) suivant une configuration "ultra traces" disposant d'une chambre d'introduction en PFA et d'un injecteur en platine.
- *ICP-OES* Optima 2000 DV, équipée d'une chambre de Schott et d'un injecteur en alumine. Les éléments analysés sont déterminés en rapport avec la longueur d'onde correspondante.

Selon la matrice, des pré-traitements sont effectués :

- **Les eaux** : Les particules contenues dans les eaux sont récupérées par évaporation de l'échantillon puis minéralisées à l'aide d'un mélange d'HNO_3/HF à chaud à sec. Les contaminants présents sont ensuite solubilisés avec de l'acide nitrique à 5% (HNO_3) puis analysés par ICP-MS.
- **Les acides nitriques** : sont analysés directement par ICP-MS.
- **Les sols** : Une fraction du sol (environ 0.5 g) est minéralisée avec un mélange d'HNO_3/HCl à chaud à sec. Les contaminants présents sont ensuite solubilisés avec de l'acide nitrique 5% puis analysés par ICP-MS.
- **Prélèvements atmosphériques** : Les filtres résultants des prélèvements atmosphériques sont minéralisés avec d'un mélange d'HNO_3/HF à chaud à sec. Les contaminants présents sont ensuite solubilisés avec de l'acide nitrique 5% puis analysés par ICP-MS.

Selon le composé et la nature du support, les limites de quantification varient et sont données en annexe E.1.

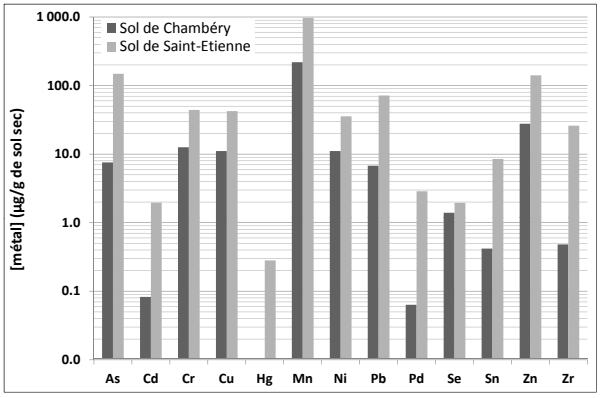
2.6.2 Profils en métaux dans les sols contaminés

L'analyse chimique des sols a permis de déterminer les teneurs en métaux. Les composés inorganiques étudiés sur le site contaminé de Saint-Étienne sont regroupés en trois groupes :

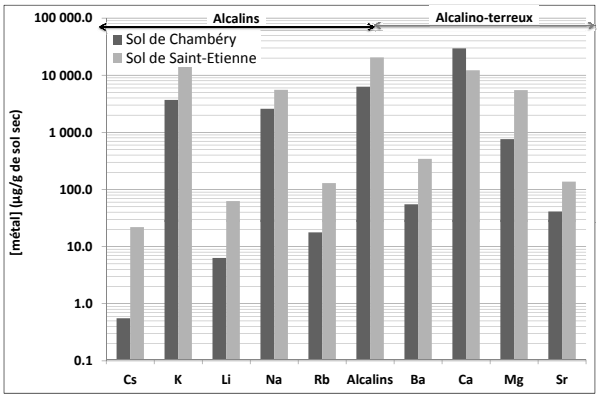
- 12 métaux ciblés : l'**arsenic** (As), le **cadmium** (Cd), le **chrome** (Cr), le **cuivre** (Cu), le **manganèse** (Mn), le **nickel** (Ni), le **plomb** (Pb), le **palladium**(Pd), le **sélénium** (Se), l'**étain** (Sn), le **zinc** (Zn) et le **zirconium** (Zr), dont quatre majeurs auxquels correspondent une réglementation ;
- les éléments alcalins et alcalinoterreux (Cs, K, Li, Na, Rb, Sr, Ba, Ca, Mg) ;
- les autres métaux et les lanthanides (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V), ne nécessitant pas actuellement de suivi précis.

Les profils obtenus pour les métaux sur le site stéphanois et le site de référence de Chambéry sont donnés par la figure 2.28. Les résultats exhaustifs des analyses en métaux et autres éléments des sols prélevés sur le site de Saint-Etienne (démarrage de l'étude en juillet 2012) et sur le site de référence (juillet 2012) sont donnés en annexe E.1. La richesse en aluminium et en calcium se traduit par l'origine des sols. En effet, ils se sont développés sur des alluvions (grès + conglomérats) issus de l'érosion de roches magmatiques. Ils sont donc riches en minéraux alumino-silicatés. Il est à noter que le silicium n'a pas été dosé, car il nécessitait une analyse particulière. La contamination du sol de Saint-Étienne est bien effective, avec une valeur de 149 mg/kg en As (200 mg/kg trouvé précédemment par SOCOTEC en 2010) comparé au 8 mg/kg en As sur le site de référence (figure 2.28) soit un facteur 18 entre les deux sols.

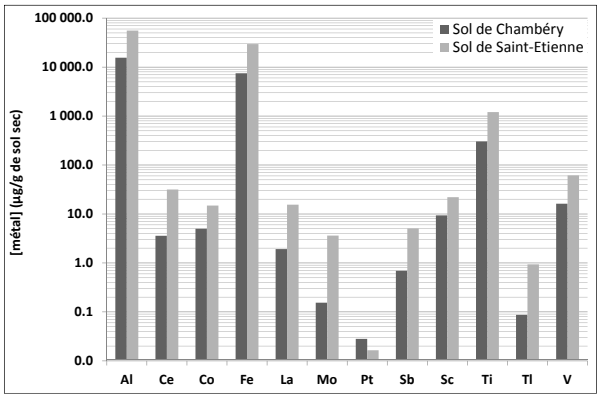
La répartition de l'ensemble des éléments analysés entre trois grandes familles (métaux, alcalins et alcalinoterreux) montre la prédominance des métaux sur le site de Saint-Étienne et celle des alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) sur le site de Chambéry (figure 2.29). À partir des valeurs du tableau E.5 données en annexe, le rapport des teneurs Fe/Al peut être calculé. C'est un paramètre intéressant à suivre comme indicateur d'un apport terrigène. Ces deux éléments sont en effet connus comme étant à l'origine du transport de la matière émise par l'érosion des sols au même titre que le chrome et le vanadium (Galsomiès et al., 2005). Pour le sol de référence, les rapports Fe/Al et Cr/V sont respectivement de 0,48 et 0,78 , voisins de ceux obtenus sur le site de Saint-Étienne respectivement à 0,53 et 0,72.



(a) 12 métaux

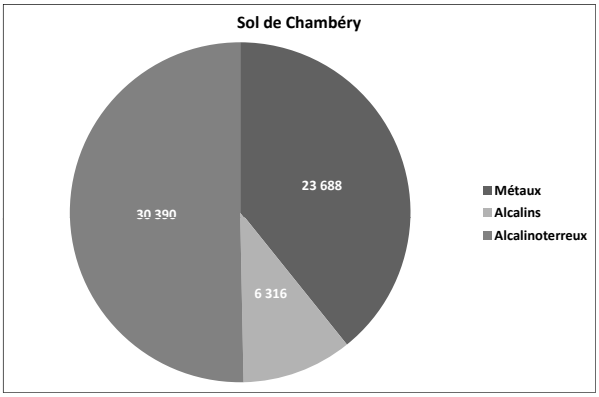


(b) Alcalins & Alcalinoterreux

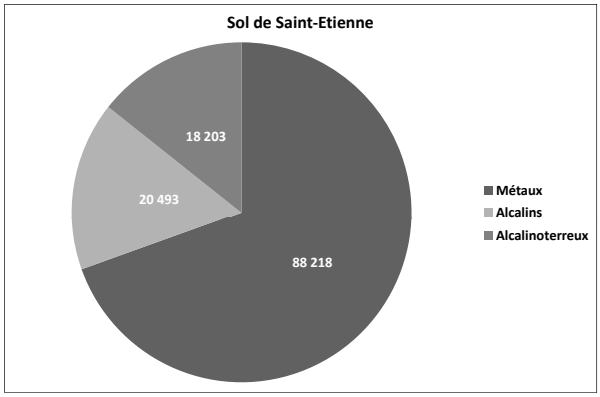


(c) Autres métaux & Lanthanides

FIGURE 2.28 – Teneurs en éléments inorganiques (mg/kg) dans les sols de Chambéry et de Saint-Étienne



(a) Chambéry



(b) Saint-Etienne

FIGURE 2.29 – Répartition entre les alcalins, alcalinoterreux et autres métaux, à l'exception des 12 métaux ciblés, dans les sols de Chambéry et de Saint-Étienne

Troisième partie

Résultats et discussions

Chapitre 3

Évaluation des paramètres régulant les échanges à l'interface sol-air en microcosme

Microcosm studies to evaluate parameters which control soil-air exchanges

Abstract

A microcosm study has been investigated in a climatic chamber, on the volatilisation of SVOCs from mountain soils in order to determine the influence of some parameters (i) *temperature* (between 10 and 40°C) ; (ii) *air relative humidity* (between 40 and 85%) ; (iii) *soil moisture* (drying and humidification cycles) ; (iv) and *soil organic matter content* (88 and 426 gC/kg of dry soil) . PAHs are the main compounds analysed as well as PCBs, pesticides and metals, for which few data are available. Concentrations were determined both in the gas and particulate phase after 5 days of dynamic pumping above soil surfaces. It was shown that a steady-state was reached after 1 day. The corresponding SVOCs volatilization fluxes were quantified and compared in both phases, according to different parameters. It appears that only PAHs emitted from soils linearly related to temperature. For this family of compounds, the soil-air partition coefficient (K_{SA}) was then expressed in relation with soil-gas and soil-particulate partition coefficients (respectively K_{SG} and K_{SP}). The soil-gas and soil-particulate enthalpies of PAHs were determined and compared to data issues of two different assumptions: (i) a desorption, volatilisation of pure substances, (ii) a desorption with aqueous solubilisation and evaporation of the aquaous mixture. For the other compounds (PCBs and pesticides), the soil-air exchange appeared to be dependent on soil moisture. The emissions processes were facilitated when the moisture increased. This finding could explain a transfer related to the aqueous phase. Microcosm studies showed that temperature and soil moisture were key parameters wich explained the soil-air exchanges. It is expected that PAHs may be entirely removed in more than 100 days, according to this study without any external input in the system.

Keywords : microcosm, soil-air partition coefficient, SVOCs and metals, phase change enthalpy, environmental fate, temperature, soil and atmospheric relative humidity.

Highlight

- First laboratory experiments guided with non-amended mountain soils from French Alps.
- First estimations of SVOCs fluxes emitted from soils in the atmosphere with gas - particles partition.
- Estimation of the main parameters which control the soil-air exchange.
- Emissions of most PAHs is demonstrated to be energetically close to either desorption, and volatilisation of pure substances, or, to aqueous solubilisation and evaporation.

Sommaire

3.1 Étude cinétique des échanges sol-air en HAP 85
3.2 Influence de la température de l'air 86
3.2.1 Les HAP 86
3.2.2 Les PCB 91
3.2.3 Étude thermodynamique et constante de partage sol-air 94
3.2.4 Bilan de l'étude en fonction de la température 99
3.3 Influence de l'humidité relative de l'air 100
3.4 Influence de l'humidité du sol 103
3.4.1 Les HAP 103
3.4.2 Les pesticides 106
3.4.3 Conclusions sur l'influence de l'humidité relative du sol 107
3.5 Conclusions sur les paramètres influençant les échanges sol-air 108

Ce chapitre est dédié à l'étude des paramètres régulant les échanges sol-air. Les expérimentations menées au laboratoire permettent de contrôler les conditions climatiques. Une première partie permettra d'évaluer l'influence de certains paramètres sur les processus d'émissions. Pour prédire les échanges sol-air, les données obtenues seront analysées vis-à-vis des constantes de partage sol-air et de l'évaluation des grandeurs thermodynamiques telles que les chaleurs spécifiques de changement de phase (Hippelein and McLachlan, 2000).

Les études en microcosme ont été réalisées majoritairement sur les sols de montagne. Cette partie vise à montrer l'influence de trois paramètres : la température, l'humidité de l'air et celle du sol, sur les échanges sol-air. Le premier paragraphe confirme que l'équilibre est atteint au cours des essais, les suivants montrent indépendamment l'influence de chaque paramètre. Pour comprendre le phénomène, une approche thermodynamique sera abordée.

3.1 Étude cinétique des échanges sol-air en HAP

Pour estimer les constantes de partage sol-air, il faut que les conditions d'équilibre soient atteintes. Une étude cinétique a été réalisée à 25°C et 75% RH, constantes sur une période de pompage allant de 1 à 7 jours. En phase particulaire, quelque soit la durée de l'échantillonnage, la masse de HAP collectée est constante alors qu'en phase gazeuse, celle-ci augmente linéairement au cours du temps ($p < 0{,}05$) (figure 3.1). Le phénomène de désorption observé en phase gazeuse suit une cinétique d'ordre 0, c'est-à-dire indépendant de la concentration dans la matrice solide.

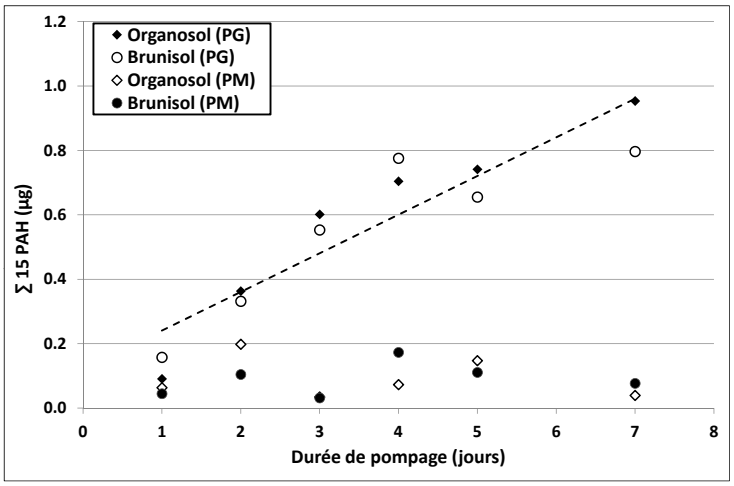


FIGURE 3.1 – Cinétique d'émission de HAP en phase particulaire (PM) et en phase gazeuse (PG) à 25 °C et 75% RH à partir des sols de montagne

Cela signifie qu'un prélèvement effectué entre 2 et 7 jours de pompage caractérise bien les émissions gazeuses des HAP à partir des 2 sols et qu'un état d'équilibre est bien atteint. La cinétique d'émission peut être décrite de manière semblable, pour les deux sols, par une unique droite, pour une intervalle de confiance de 95%, vérifié par le test de Fisher.

En phase particulaire, la quantité de HAP mesurée suite à un jour de pompage est identique à celle obtenue au bout de sept jours. Les particules remobilisables sont émis au début de l'échantillonnage, puis elles deviennent négligeables par la suite. Cela signifie qu'un état stationnaire est atteint très rapidement, probablement juste après quelques heures de prélèvement. L'érosion initiale des sols induite par le pompage n'est pas un phénomène continu, faute de particules fines disponibles. La litière, recouvrant les sols, limite l'entrainement des particules.

Les concentrations en HAP émis par les deux sols de montagne sont similaires, en ramenant à quantité de sol équivalente, le sol organique émet plus que le brunisol. Travaillant sur des matrices naturelles non dopées, la variabilité au sein des sols, explique celle observée à l'émission.

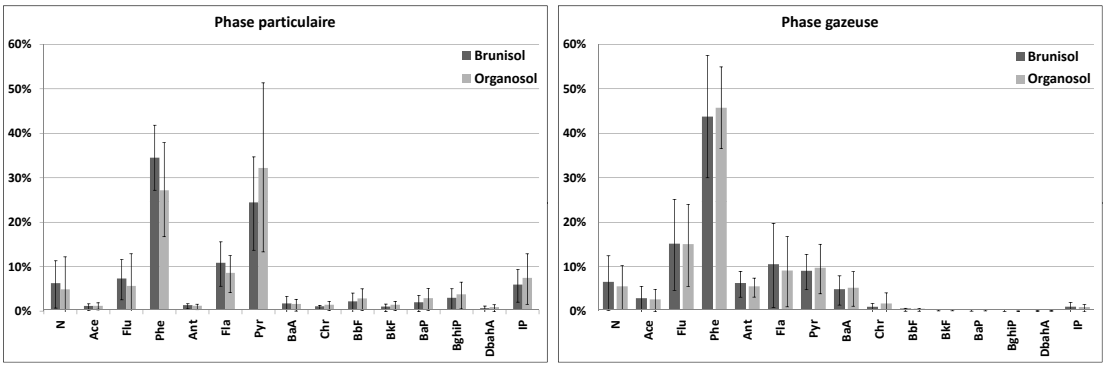
L'étude cinétique montre que la quantité de HAP émise en phases gazeuse et particulaire dépend du temps de pompage. Les conditions d'équilibre peuvent être considérées comme atteintes, à partir de deux jours, à 25 °C et 75 % RH.

3.2 Influence de la température de l'air

Dans la littérature, la température apparait comme le principale paramètre régulant des échanges entre deux milieux (Hippelein and McLachlan, 1998; Meijer et al., 2003b; He and Balasubramanian, 2009). En montagne, les amplitudes thermiques journalières et saisonnières sont importantes (Weiss et al., 2006). Les relevés effectués sur le site de référence du massif des Bauges (en annexe F.2.1) ont enregistrés des températures inférieures à -10°C en hiver pouvant aller jusqu'à 30°C en été, et une amplitude journalière de près de 10°C. Pour estimer au mieux ces variations, la plage 10-40°C a été choisie (humidité relative fixée à 75%), conditions journalières observées en été, sur le site du Massif des Bauges. Le comportement de deux familles de COSV a été étudié : les HAP et les PCB.

3.2.1 Les HAP

Ce paragraphe s'intéresse au comportement des HAP réémis vers l'atmosphère depuis la matrice sol. La figure 3.2 donne les profils moyens en HAP particulaires et gazeux mesurés à l'émission. En phase particulaire, quelque soit le sol, l'ensemble des HAP sont présents, avec une dominance du phénanthrène. Ce profil obtenu sur les particules est comparable à celui du sol (figure 2.23(a)). Ces matières solides proviennent donc de l'érosion des sols induit par le pompage. En phase gazeuse, seuls les plus volatils (masse molaire inférieure à celle du Chrysène) sont retrouvés, avec toujours le phénanthrène comme composé majoritaire.

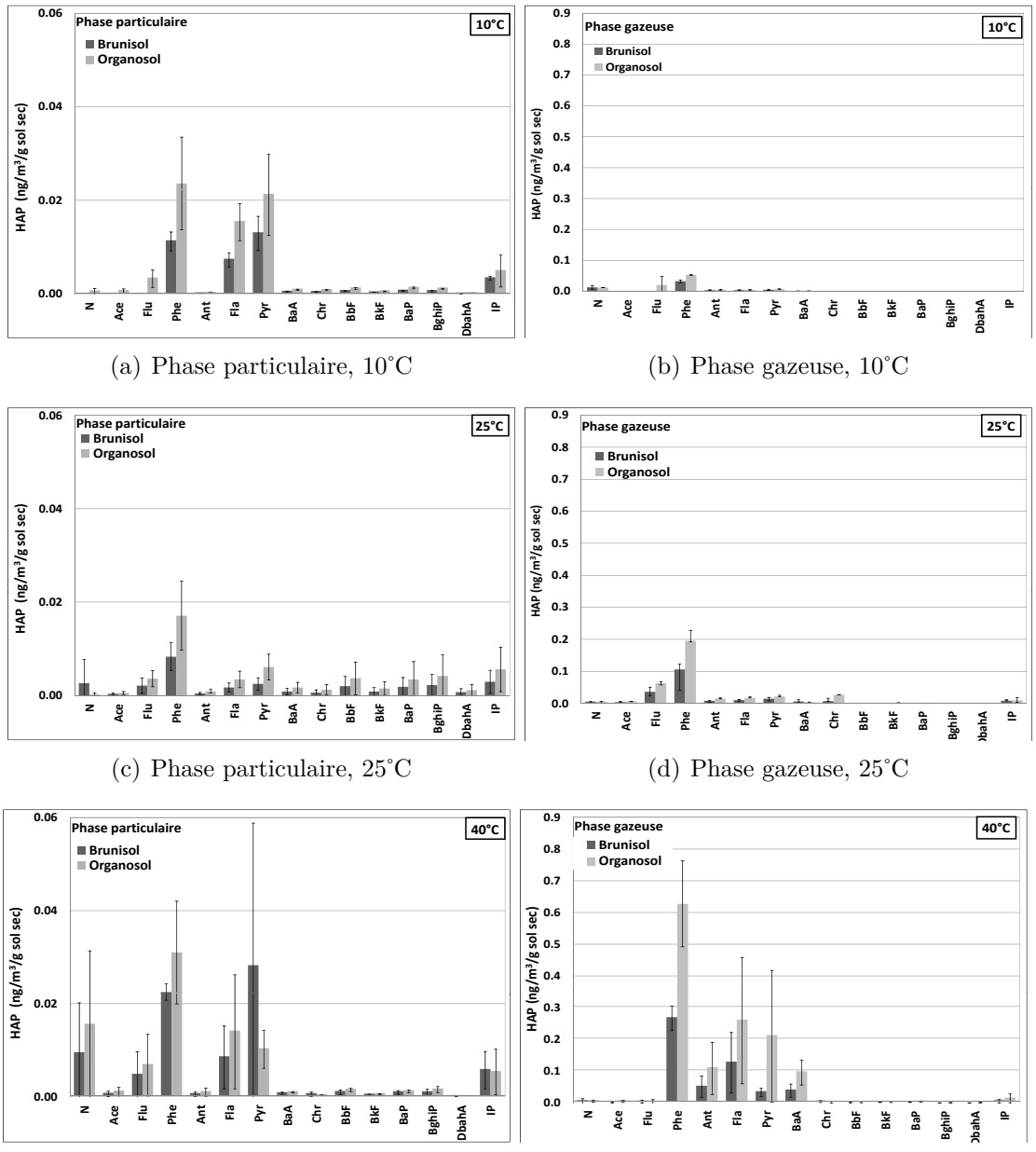


(a) Phase particulaire (b) Phase gazeuse

FIGURE 3.2 – Profils moyens en HAP émis par les sols de montagne, en microcosme,(a) associés aux particules et (b) en phase gazeuse, sur la gamme de température [10-40]°C, $RH_{air} = 75\%$ (les barres verticales représentent l'écartype sur les mesures)

La figure 3.3 donne l'évolution des concentrations en HAP émis, en phases particulaire et gazeuse, par les deux sols de montagne à 10, 25 et 40°C. Pour une même température, quelque soit la phase collectée, les profils sont similaires entre les deux sols, avec un pourcentage légèrement supérieur pour le sol organique. En phase particulaire, à 10°C, seuls quelques HAP (Phe, FLA, PYR) se retrouvent associées aux particules alors qu'à 25°C, la totalité de la famille est mesurée. Deux tendances apparaissent (i) de 10 à 25°C, pour l'ensemble des HAP, la concentration diminue avec une légère évolution du profil. On constate notamment un pic de pyrène émis par le sol organique. (ii) Au delà de 25°C, les teneurs associées aux particules augmentent à nouveau, avec une émission plus importante des sols minéraux. Par ailleurs, lorsque la température

s'élève, le pourcentage de composés volatils augmente sur les particules. Cela peut traduire une possible réadsorption de ces composés sur les particules suite à leur émission en phase gazeuse. À l'exception du naphtalène qui présente une forte variabilité dans les mesures, les profils en HAP obtenus en phase gazeuse sont similaires pour les deux sols. En accord avec la pression de vapeur de chaque composé (tableau B.2, en annexe B), les composés les plus volatils (N, ACE, FLU, PHE, ANT) sont collectés dès 10°C. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 40°C, les profils en phase gazeuse évoluent vers des composés plus lourds (FLA, PYR, BaA, CHR). Les émissions gazeuses depuis le sol organique sont toujours supérieures à celles du brunisol.



(a) Phase particulaire, 10°C (b) Phase gazeuse, 10°C

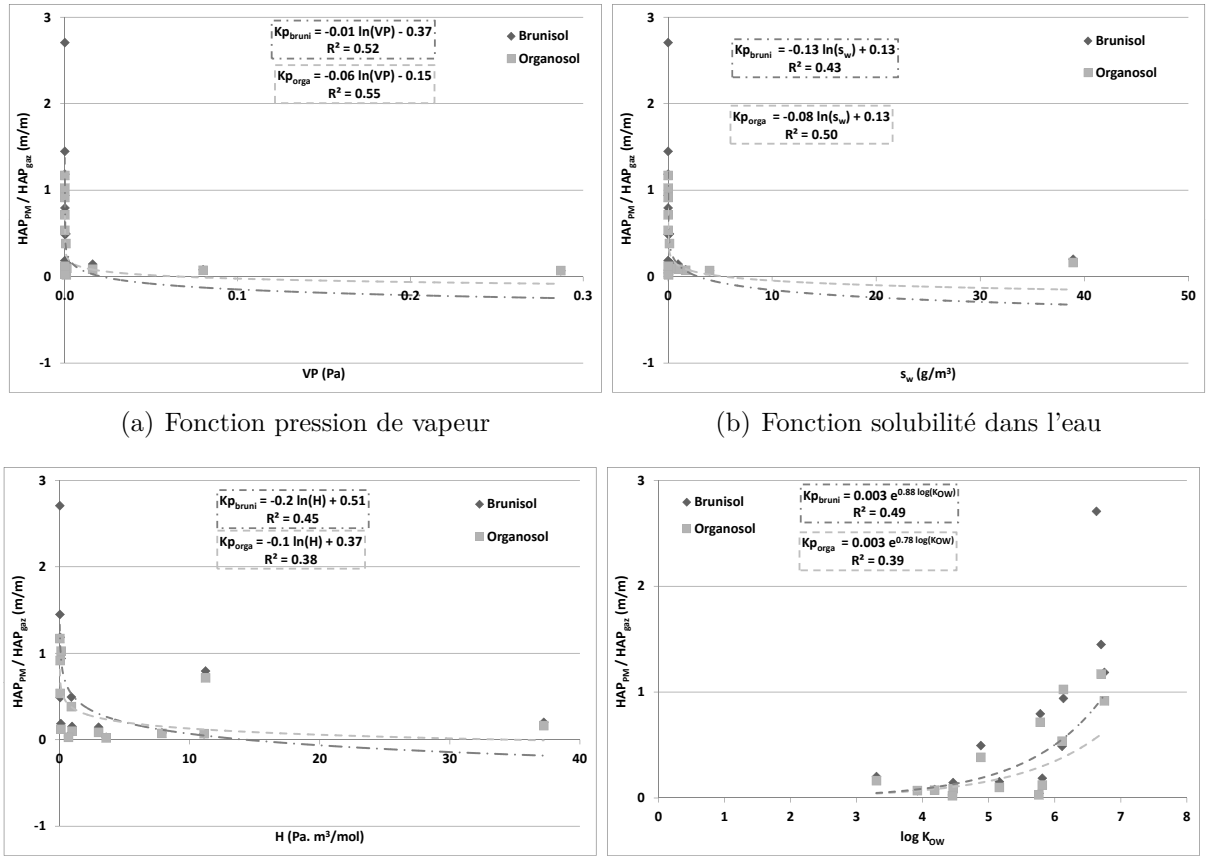
(c) Phase particulaire, 25°C (d) Phase gazeuse, 25°C

(e) Phase particulaire, 40°C (f) Phase gazeuse, 40°C

FIGURE 3.3 – Évolution des concentrations en HAP en phases particulaire et gazeuse émis depuis les sols de montagne en fonction de la température : (a-b) à 10°C, (c-d) à 25°C et (e-f) à 40°C.

Le partage gaz/particules montre que les HAP à moins de 3 cycles se trouvent principalement en phase gazeuse (89 $\pm$ 17%), ceux à 4 cycles (du fluoranthène au chrysène) se partagent entre les

deux phases (75 ± 27%) enfin les plus lourds se trouvent associés aux particules (41 ± 33%). La figure 3.4 donne l'évolution moyenne du partage particules/gaz en fonction de quelques propriétés physicochimiques des HAP.



(a) Fonction pression de vapeur

(b) Fonction solubilité dans l'eau

(c) Fonction constante de Henry

(d) Fonction $\log K_{OW}$

FIGURE 3.4 – Partage particules/gaz (K_P) en fonction des propriétés physicochimiques des HAP. (a) la pression de vapeur, (b) la solubilité dans l'eau, (c) la constante de Henry, (d) le logarithme du coefficient de partage octanol-eau

Ce partage dépend bien des propriétés physicochimiques des composés (pression de vapeur, K_{OW}, loi de Henry) et des conditions atmosphériques (température). Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (Pankow and Bidleman, 1992; Pankow, 1994; Kaupp and McLachlan, 2000; Xiao and Wania, 2003; Galarneau et al., 2006; Su et al., 2006). Ce partage conditionne notamment les voies de transfert. En moyenne, la phase gazeuse représente près des trois quarts des émissions depuis les sols, contre un quart pour la phase particulaire. *Les gaz sont donc le vecteur de transfert préférentiel de HAP vers l'atmosphère.*

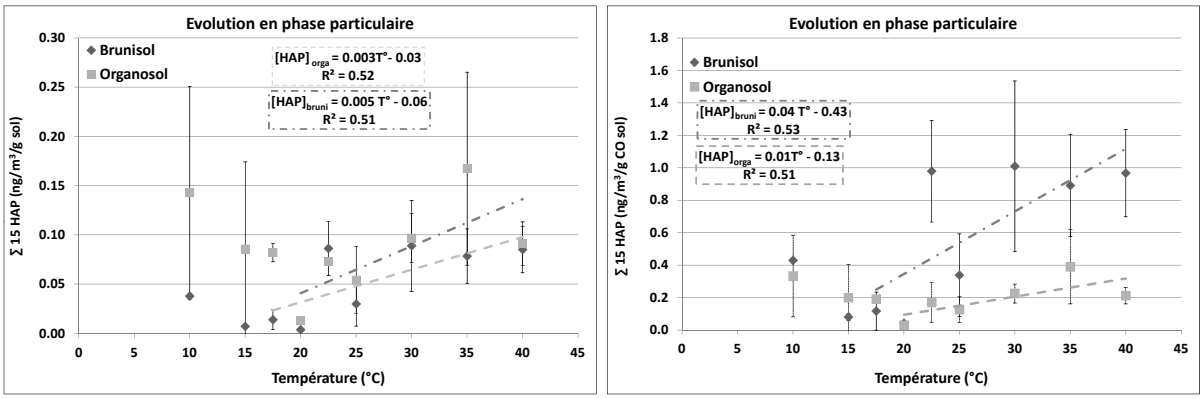
La figure 3.5 donne l'évolution, en phase particulaire, les teneurs en HAP en fonction de la température et la nature du sol. Les concentrations sur la somme des 15 HAP ciblés suivent deux tendances :

1. pour des températures inférieures à 20°C, les concentrations en HAP associées aux particules varient grandement, indépendamment de la nature du sol ;
2. au-dessus de 20°C, les teneurs particulaires sont linéairement corrélées à la température.

Il semble qu'il existe une température seuil à partir de laquelle la remobilisation des particules est favorisé. Cette rupture de pente est corrélée à la perte en eau journalière observée dans les

sols. Jusqu'à 20°C, celle-ci est respectivement de 4% et 8% pour les sols bruns et organiques alors qu'au delà de 20°C, elle est de 7 et 14 %, soit près de deux fois plus grande. Ce phénomène montre que l'entrainement des particules du sol est favorisé par une perte en eau importante.

Les particules entrainées étant très fines, il est impossible de déterminer par pesée, la masse collectée sur les filtres. En supposant que seule l'érosion est à l'origine des particules, et que la teneur en HAP est corrélée à la masse de sol, les quantités sont de l'ordre de 0,01 à 0,8 mg pour le sol minéral, et de 0,9 à 5 mg pour l'organosol. Ces données sont en accord avec la densité plus faible de l'organosol par rapport au brunisol (tableau 2.1). Pour des température comprises entres 10 et 40°C, les teneurs particulaires mesurées pour la somme des 15 HAP varient entre 0,5 et 12,3 ng/m^3 pour le sol brun, et entre 0,8 et 12,3 ng/m^3 pour le sol organique. Compte-tenu des incertitudes de mesures, les concentrations en ng/m^3 d'air pompé ne diffèrent pas entre les deux sols, malgré un stock initial plus important pour l'organosol. En rapportant les teneurs en HAP liés aux particules à la quantité de carbone organique du sol, l'organosol émet moins de HAP particulaires (figure 3.5(b)). L'érosion de la matière organique des organosols est plus difficile, il faut donc fournir plus d'énergie pour entrainer ces particules. Une fraction minérale est donc entrainée également lors de l'érosion du sol organique.

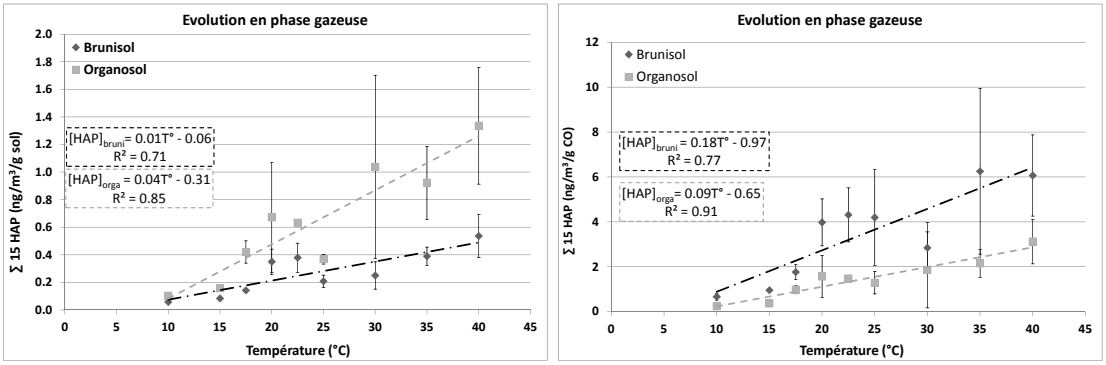


(a) Par masse de sol (b) Par masse de OC

FIGURE 3.5 – Σ15 HAP émis en phase particulaire en fonction de la température depuis les sols de montagne (a) par gramme de sol, et (b) rapporté à la masse de carbone organique du sol

En phase gazeuse, les émissions de HAP varient linéairement avec la température, quelque soit la nature du sol (figure 3.6). La présence de HAP "lourds" (> Chrysène) s'explique par le diamètre de coupure du filtre (collecte des particules d'un diamètre inférieur à 0,3 microns). Pour des température comprises entres 10 et 40°C, les teneurs mesurées pour la somme des 15 HAP gazeux varient entre 9 et 71 ng/m^3 pour le sol brun, et entre 8 et 85 ng/m^3 pour le sol organique. L'organosol émet légèrement plus de HAP. Les coefficients de régression linéaire R^2 respectivement à 0.71 et 0.91, pour la somme des 15 HAP, s'expliquent par l'emploi de sols naturels non dopés, mais le niveau de confiance est cependant de 95% ($p < 0{,}05$). Dans la littérature, les études n'ont été menées que pour deux HAP, le fluoranthène et le phénanthrène (Hippelein and McLachlan, 1998), composés relativement volatils, ce qui limite la dispersion des données. Pour estimer la mobilité des HAP, les concentrations ont été ramenées à la quantité de carbone organique des sols. Dans la partie 2.5.4, il a été montré que les COSV se stockaient préférentiellement dans les matrices riches en matière organique (Pichler et al., 1996; Krauss et al., 2000; Pan et al., 2007). Les tendances obtenues montrent qu'à masse de carbone organique égale, le sol minéral émet plus que le sol organique. Il faut donc fournir plus d'énergie à ce dernier sol pour désorber les polluants retenus sur la fraction organique. L'organosol présente une matière

organique riche en humines par rapport au sol brun (tableau 2.1). Cette fraction est reconnue comme piégeant les COSV de façon irréversible (Yang et al., 2010). Cela implique que les HAP sont fortement associés à la matière organique de l'organosol.



(a) Par masse de sol (b) Par masse de OC

FIGURE 3.6 – Σ15 HAP émis en phase gazeuse en fonction de la température depuis les sols de montagne par mètre cube d'air pompé (a) par gramme de sol, (b) rapporté à la masse de carbone organique du sol

Le tableau 3.1 permet de calculer le temps nécessaire pour épuiser le stock en HAP initialement présent dans les sols. En connaissant le stock initial en polluant et le flux émis, il est possible de déterminer le temps d'épuisement suivant l'équation 3.1 :

$$\tau = \frac{c_{sol}}{flux_{émis}} \tag{3.1}$$

où τ le temps d'épuisement (en h), c_{sol} le stock en HAP (en ng/g de sol sec) et $flux_{émis}$ le flux de HAP émis par les sols (en ng/h/ g de sol sec).

	Phase gazeuse			**Phase particulaire**		
	Σ15HAP (ng/h/g sol)			**Σ15HAP (ng/h/g sol)**		
Sol	**Min**	**Max**	**Moy**	**Min**	**Max**	**Moy**
Brunisol	0,05	0,43	0,21	0,003	0,07	0,03
Organosol	0,08	1,06	0,52	0,01	0,13	0,07

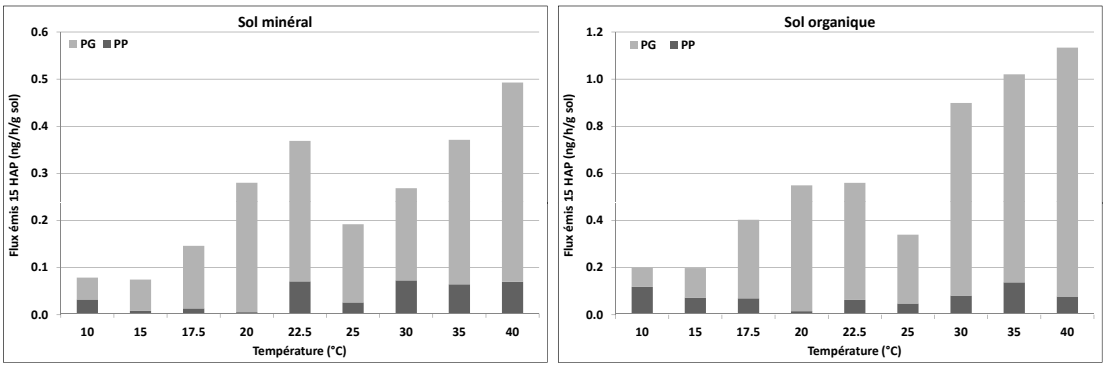
Tableau 3.1 – Intervalles des flux en HAP émis par les sols en phase gazeuse et associés aux PM, sur la gamme de température 10-40°C

Dans un premier temps, chaque voie de transfert est prise indépendamment. Lors de la remobilisation de la *matière particulaire*, le brunisol et l'organosol perdent **en moyenne** respectivement 0,007% et de 0,004 % de leur stock initial, par mètre cube d'air pompé. Ainsi, sans apport extérieur, il faudrait en moyenne respectivement *616 jours* (soit 1,69 ans) et *974 jours* (soit 2,67 ans), pour épuiser les sols en HAP. En phase gazeuse, les pertes sont plus importantes par *revolatilisation*, avec respectivement 0,04% et 0,03% de perte, soit un épuisement de la réserve en *109 et 134 jours*. En combinant les *deux voies de transfert*, le processus mettrait **en moyenne** près de *93 et 118 jours*.

Cependant tous les HAP ne sont pas remobilisables simultanément. En effet, il faudrait pour les HAP à plus de 4 cycles plus de *1000 jours* (soit plus de 2,7 ans) pour s'échapper du sol.

Il est connu que l'atmosphère apporte continuellement des polluants au sol par l'intermédiaire des dépôts secs et humides, à des concentrations supérieures à celles émises. Cela fait du sol un réservoir important notamment pour les composés les plus lourds.

Le transfert des particules vers l'atmosphère n'est conditionné par des variations de température qu'au delà de 20°C. Ces émissions résultent d'un processus mécanique, associé à l'assèchement progressif des sols. La vitesse de vent balayant les sols conditionne l'érosion, les conditions opératoires étant toujours les mêmes (pompage entre 5 et 6 L/min) et les sols étudiés étant recouverts d'une litière constituée par des éléments grossiers, tels que des résidus d'aiguilles, le vent créé est faible (v *<0,03 m/s*), et il est supposé qu'il doit entrainer toujours la même gamme granulométrique de particules. La phase gazeuse représente plus de 75% des pertes en HAP et dépend de la température du milieu (figure 3.7). Entre 20 et 25°C, quelque soit le sol, une zone de transition est visible pour les flux de HAP émis. Cela confirme l'hypothèse formulée précédemment, que les émissions particulaires sont conditionnées par la température au delà de 20°C.



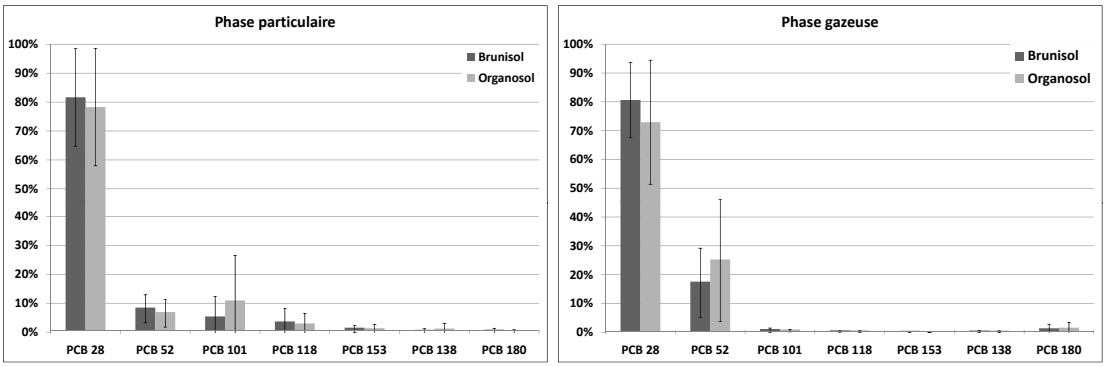
(a) Sol minéral (b) Sol organique

FIGURE 3.7 – Flux en 15 HAP émis par les sols en fonction de la température d'étude. (a) Pour le sol brun, (b) pour le sol organique.

Ces études montrent qu'il est nécessaire d'apporter plus de chaleur pour désorber les HAP associés à la matière organique des sols. Sans apport extérieur, il faudrait en moyenne plus de 100 jours pour éliminer les composés stockés dans le sol, parfois même plus de 2,7 ans pour les composés dont la seule voie de remobilisation vers l'atmosphère est l'entrainement avec la matière particulaire. La température joue donc un rôle clé dans ces phénomènes de transfert se déroulant principalement en phase gazeuse. Le paragraphe 3.2.3 estime la chaleur spécifique de changement de phase qu'il faut fournir au système pour désorber les polluants.

3.2.2 Les PCB

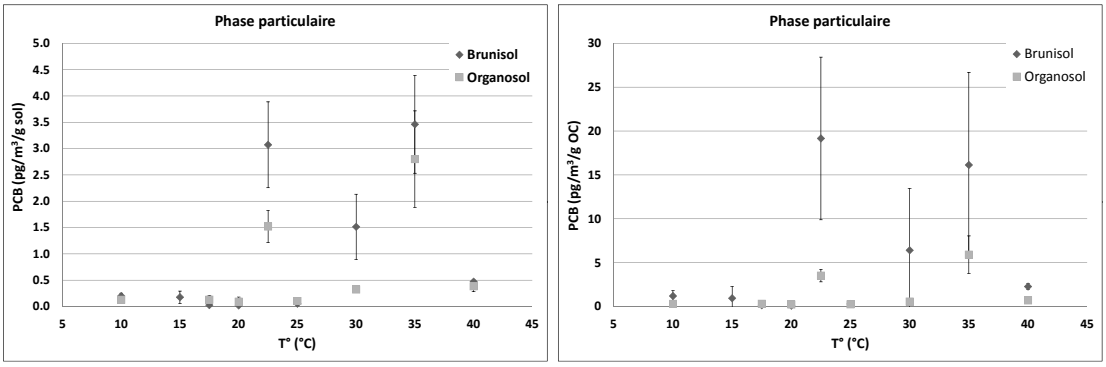
Les PCB sont des composés purement anthropiques, interdits d'utilisation et de commercialisation depuis 1987, mais toujours présents dans l'environnement. Estimer la part de remobilisation à l'interface sol-air permet de prédire si le sol est ou non une source secondaire potentielle. Le travail a été mené dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour les HAP. Les profils obtenus à l'émission des sols pour les PCB particulaires sont similaires, quelque soit le sol (figure 3.8(a)). Le même constat est fait pour les profils obtenus en phase gazeuse (figure 3.8(b)). Aux particules sont associés tous les PCB, à des proportions similaires à celles observées dans les sols (figure 2.25) alors qu'en phase gazeuse, ne sont retrouvés que les molécules les moins chlorés c'est-à-dire les plus volatils (PCB 28 et 52).



(a) Phase particulaire (b) Phase gazeuse

FIGURE 3.8 – Profils moyens en PCB émis depuis les sols de montagne (a) associés aux particules et (b) en phase gazeuse, pour la gamme de température 10-40°C

La phase particulaire représente en moyenne moins de un pour-cent des PCB émis par les sols, comparée à la phase gazeuse. Les résultats obtenus sont proches des limites de quantification, ce qui peut expliquer la plus grande variabilité des mesures. Comme pour les HAP, la température n'apparait pas comme un paramètre contrôlant les émissions de particules (figure 3.9), et confirme l'hypothèse que leur entrainement est un processus mécanique conditionné par les vitesses de vent (v *<0,03 m/s*). Les concentrations mesurées sont données dans le tableau 3.2. Elles sont **1 000 fois plus faibles** que celles relevées pour les HAP, en accord avec un stock de PCB dans les sols de montagne *2000 fois moins important* que celui des HAP.

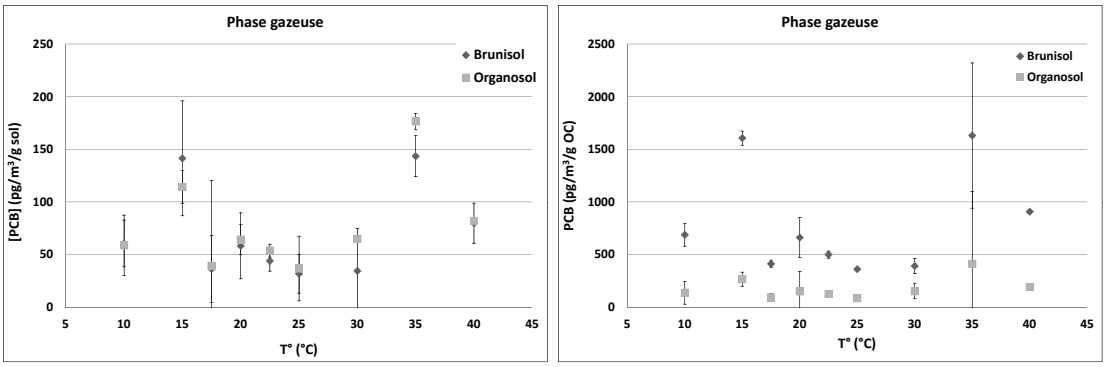


(a) Par masse de sol (b) Par masse de OC

FIGURE 3.9 – Évolution des concentrations des 7 PCB indicateurs émis depuis les sols de montagne associés aux particules, en fonction de la température

En phase gazeuse, les PCB 28 et 52 représentent plus de 99% des émissions gazeuses. Ce sont les deux composés les plus volatils. À la différence des HAP, aucune relation entre température et concentration mesurée n'a pu être déterminée (figure 3.10), bien que des travaux de la littérature l'aient prouvée (Hippelein and McLachlan, 2000). Ce constat peut être dû aux concentrations faibles proches des limites de détection. Par rapport aux travaux de la littérature, deux différences importantes existent : (i) d'une part, les auteurs ont utilisé des matrices fortement contaminées (facteur de concentration allant de 2500 à 66000 en fonction du composé), (ii) d'autre part, le fugacimètre employé mesure des échanges sol-air au travers d'une colonne de sol (Hippelein and McLachlan, 1998) et non à sa surface. Dans ces conditions, le système favorise les échanges sol-gaz par "stripping", un phénomène moins représentatif de celui rencontré

réellement sur le terrain.



(a) Par masse de sol (b) Par masse de OC

FIGURE 3.10 – Évolution des concentrations des 7 PCB indicateurs émis depuis les sols de montagne, en phase gazeuse, en fonction de la température

Le tableau 3.2 donne la gamme de concentration mesurée en phases particulaire et gazeuse pour les deux sols de montagne, sur la gamme de température 10-40°C. Les quantités remobilisées sont très faibles. En phase particulaire, les flux émis par le sol minéral est d'environ 0,3 $pg/h/g$ de sol et pour le sol organique d'environ 0,2 $pg/h/g$ de sol. En phase gazeuse, ils sont respectivement de 23 et 25 $pg/h/g$ de sol. Par rapport au stock initial, il faudrait plus de 480 jours pour épuiser le stock uniquement en remobilisant des particules, mais seulement 1 journée par voie gazeuse Le fait que les concentrations émises ne varient pas avec la température, pour une même durée de pompage, traduit un épuisement du stock. L'utilisation de sol naturel limite donc les flux mesurés. Il serait donc nécessaire de travailler, en microcosme, sur des matrices plus concentrées pour limiter ce phénomène d'épuisement.

	[PCB] (pg/m^3/g sol)					
	PP			**PG**		
	Min	**Max**	**Moy**	**Min**	**Max**	**Moy**
Brunisol	0	3.5	1	32	143	70
Organosol	0.1	2.8	0.7	37	176	77

Tableau 3.2 – Gamme de concentration en PCB émis depuis les sols, sur la gamme de température 10-40°C

Cette étude confirme que la remobilisation des particules n'est due qu'à un phénomène d'érosion. En augmentant la vitesse de vent, un plus grand nombre de particules devraient être entrainées. Les résultats obtenus en phase gazeuse supposent que le stock initial s'est épuisé au cours de l'expérimentation ce qui prouverait que les PCB sont plus mobilisables que les HAP et qu'ils seront plus facilement transportables sur de longues distances par "effet sauterelle". Cependant, sur le terrain, les mesures réalisées à l'émission des sols n'ont pas permis de détecter une concentration suffisante en PCB particulaire ou gazeux (concentrations < limite de quantification). Le système mis en place au laboratoire surestime donc les émissions des sols.

3.2.3 Étude thermodynamique et constante de partage sol-air

Pour prédire les échanges sol-air à partir des rapports de fugacité, il est nécessaire de connaitre le coefficient de partage sol-air (K_{SA}). Il intervient dans le calcul de la fugacité du sol (équation 1.17). Dans la littérature, Hippelein and McLachlan (2000) puis Meijer et al. (2003b) ont montré que ln K_{SA} est une fonction linéaire de l'inverse de la température. Ils considèrent cette grandeur uniquement comme un coefficient de partage sol-gaz (noté par la suite K_{SG}). Dans nos études, nous avons pu déterminer les concentrations en HAP émises par les sols en phases gazeuse et particulaire (notées c_{gaz} & $c_{particules}$). Calculer le coefficient de partage sol-air revient à estimer celui entre le sol et le gaz **ET** celui entre le sol et les particules (noté K_{SP}). K_{SA} peut ainsi être écrit suivant l'équation 3.2.

$$K_{SA} = \frac{\rho \times c_{sol}}{c_{gaz} + c_{particules}} \tag{3.2}$$

avec C_{sol} la concentration dans le sol et ρ la densité du sol.
Cette relation peut se réécrire suivant l'équation 3.3.

$$K_{SA} = \frac{K_{SG}}{1 + \frac{K_{SG}}{K_{SP}}} \tag{3.3}$$

Il est supposé, dans la suite des calculs, que les teneurs en polluant dans les sols demeurent constantes au cours de l'expérience. Cela est cohérent par rapport à l'estimation des temps d'épuisement des stocks en HAP. La figure 3.11 donne l'évolution de K_{SG} en fonction de l'inverse de la température pour quelques HAP. À l'exception des composés les plus volatils (du naphtalène au fluorène), les K_{SG} augmentent lorsque la température diminue. Cela signifie que les concentrations en HAP gazeux augmentent en même temps que la température, sauf pour les composés les plus légers (de N à FLU) où le phénomène inverse est observé.

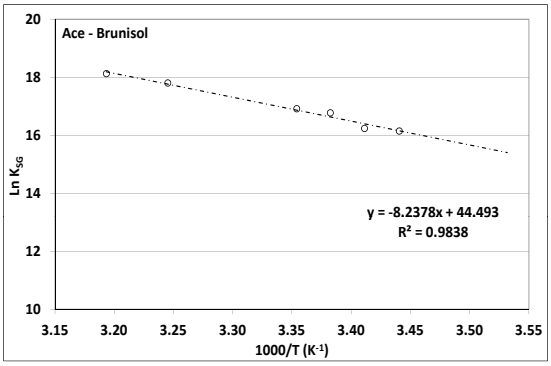
La relation entre K_{SG} et T suit, pour les HAP à plus de 3 cycles aromatiques, l'équation de Boltzmann 3.4 avec des R^2 compris entre 0,52 et 0,94 (pour des valeurs de p < 0,05 et p < 0,005).

$$\ln K_{SG} = B + \frac{A}{T} \tag{3.4}$$

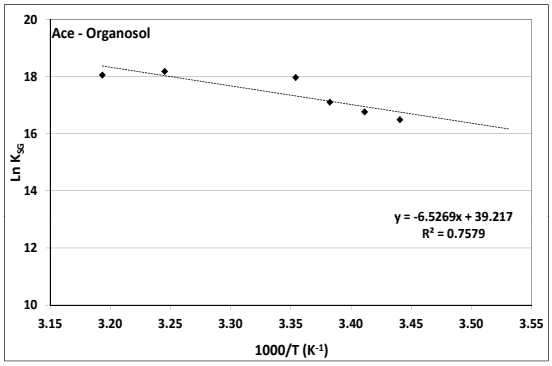
Toutes les valeurs de A et de B issues de ces droites sont donnés en annexe **??**. Les coefficients de régression linéaire sont moins élevés que ceux observés dans la littérature, mais ils respectent le F-test avec des $p \leq 0,05$. Le tableau 3.3 compare les données de K_{SA} obtenus dans la littérature aux coefficients de partage sol-gaz mesurés en laboratoire, pour trois HAP.

	K_{SA} (littérature)		**K_{SG}**		**K_{SG} / f_{OC}**	
	Hippelein and McLachlan (1998)	He et al. (2009b)	Brunisol	Organosol	Brunisol	Organosol
PHE	$1,3E+6$ ($1,3E+8$)	$3,3E+5$ ($3,3E$+7)	$8,7E+6$	$1,3E+7$	$1,8E+8$	$5,1E+7$
FLA	$8,1E+6$ ($8,1E+8$)	$4,1E+6$ ($4,1E$+8)	$4,8E+7$	$2,3E+8$	$1,0E+9$	$9,1E+8$
PYR	$9,9E+6$ ($9,9E+8$)	-	$2,1E+7$	$6,7E+7$	$4,4E+8$	$2,7E+8$

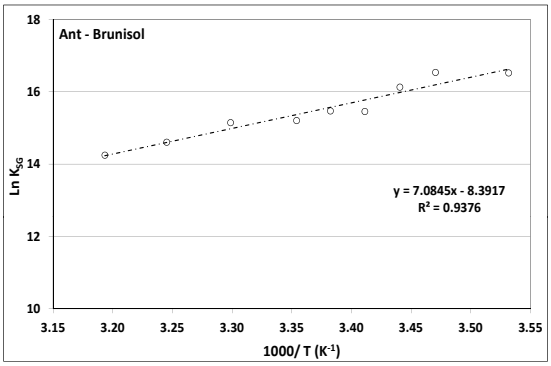
Tableau 3.3 – Comparaison des coefficients de partage sol-air de la littérature aux données obtenues en laboratoire pour trois HAP, à 20°C. (Entre parenthèses, les données en fonction de la fraction de carbone organique des sols)



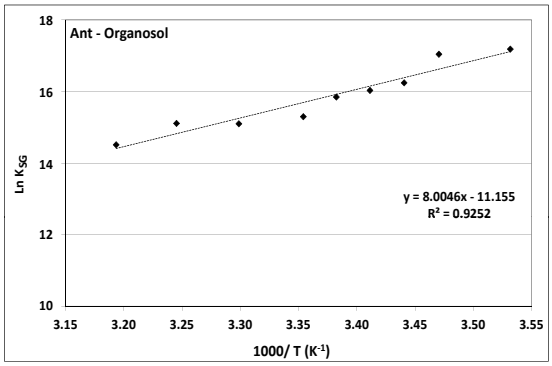
(a) ACE - Brunisol



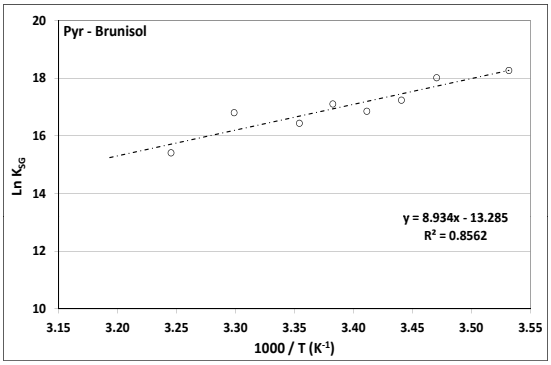
(b) ACE - Organosol



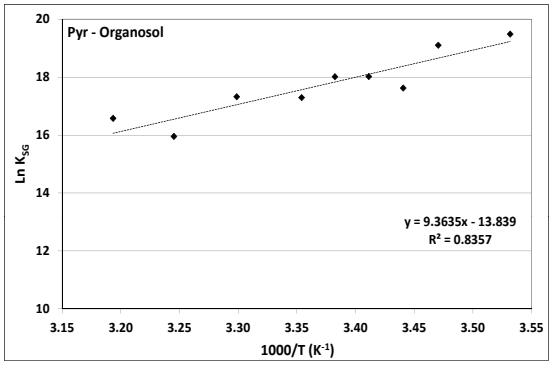
(c) ANT - Brunisol



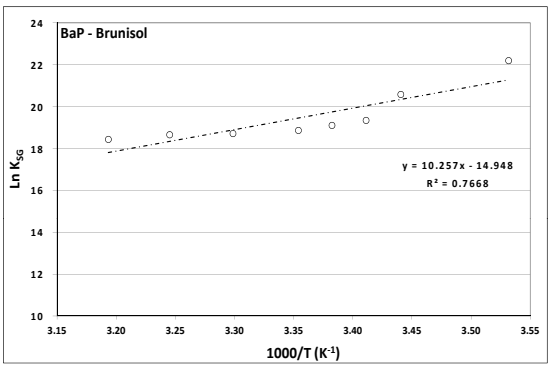
(d) ANT - Organosol



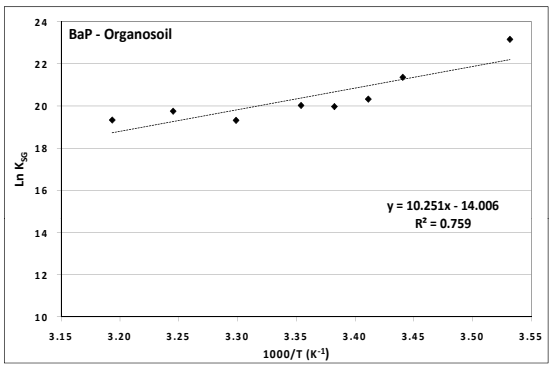
(e) PYR - Brunisol



(f) PYR - Organosol



(g) BaP - Brunisol



(h) BaP - Organosol

FIGURE 3.11 – Évolution du coefficient de partage sol-gaz moyenné ($\ln K_{SG}$) en fonction de la température pour quelques HAP caractéristiques émis par les sols de montagne

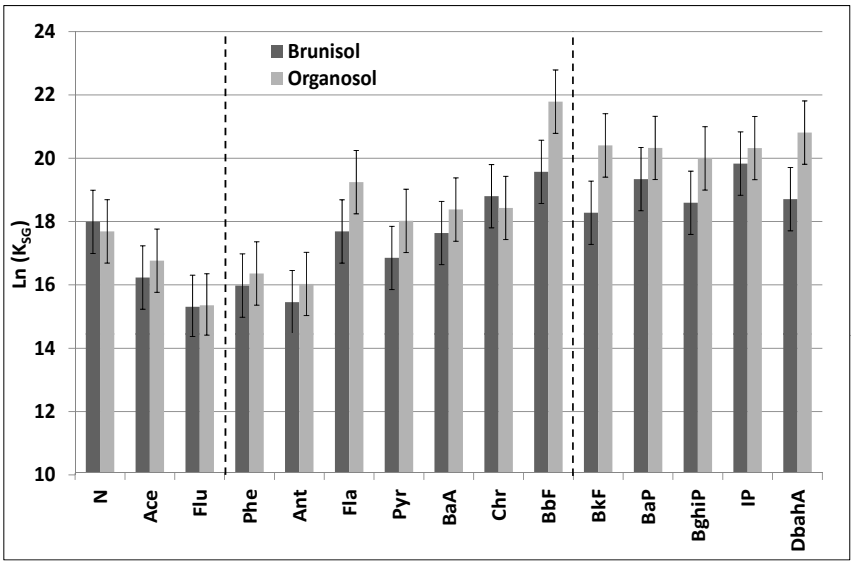


FIGURE 3.12 – Comparaison des coefficients de partage sol-gaz obtenus pour les deux sols de montagne, à 20°C

Quelques différences apparaissent entre les données expérimentales et celles de la littérature. Cela peut s'expliquer par la nature des sols utilisés, un sol limono-sableux pour Hippelein and McLachlan (1998) et un sol argilo-limoneux pour He et al. (2009b), avec, pour les deux, seulement 1% de carbone organique. En comparant les K_{SG} des deux sols de montagne pour l'ensemble des HAP (figure 3.12), il apparait que ce paramètre dépend de la nature du sol et à fortiori de la quantité de carbone dans le sol (valeurs supérieures pour l'organosol).

En normalisant les valeurs de K_{SG} et de K_{SA} à la fraction en carbone organique des sols, les données calculées apparaissent finalement en bon accord avec celles de la littérature, où il est rappelé que $f_{OC} = 1\%$. De la même manière, pour les deux sols de montagne, les rapports de K_{SG}/f_{OC} sont similaires, d'un facteur respectif de 2,2 et 2,8 pour le fluorène et le phénanthrène.

Pour pouvoir raisonner comme Hippelein and McLachlan (1998) ou Meijer et al. (2003b), il faut vérifier que le coefficient de partage sol-particules soit bien supérieur à celui sol-gaz. En calculant le rapport K_{SG}/K_{SP} pour chaque composé (< Chrysène), à chaque température, une moyenne de $0,07 \pm 0,04$ est obtenue pour les deux sols de montagne. Cela revient à calculer (i) à 10°C, $K_{SA} \approx 0,09 \times K_{SG}$, (ii) à 20°C $K_{SA} \approx K_{SG}$, (iii) et à 40°C $K_{SA} \approx 0,59 \times K_{SG}$. Il est donc possible de considérer, d'après l'équation 3.3, que $K_{SG} \approx K_{SA}$.

À partir des pentes de la relation 3.4, l'équation 3.5 permet de déterminer l'enthalpie de changement de phase ($\Delta H_{SG} \approx \Delta H_{SA}$ (J/mol)) pour chaque HAP, pour des températures inférieures à 25°C.

$$\Delta H_{SA} = A \times R \tag{3.5}$$

où A la pente de la droite $\ln K_{SA}$ = f(1/T), et R la constante des gaz parfaits

Cette donnée renseigne sur la nature du processus de volatilisation. Dans un premier cas, si $H_{SA} > 0$ (phénomène endothermique), il faut fournir de l'énergie au système pour que le polluant soit émis vers l'atmosphère. En revanche, dans un deuxième cas, si $H_{SA} < 0$, alors le processus sera exothermique, la volatilisation s'accompagnera d'un dégagement de chaleur. Les enthalpies de changement de phase depuis le sol vers la fraction gazeuse ont été calculées pour chaque composé et comparées aux enthalpies de vaporisation et de sublimation (figure 3.13). Elles varient entre -46 et 115 kJ/mol pour le brunisol et, entre -55 et 97 kJ/mol pour l'organosol.

À l'exception des HAP les plus volatils (N, ACE, FLU), les enthalpies de changement de phase sont positives pour tous les composés. Il est donc nécessaire de fournir de l'énergie pour

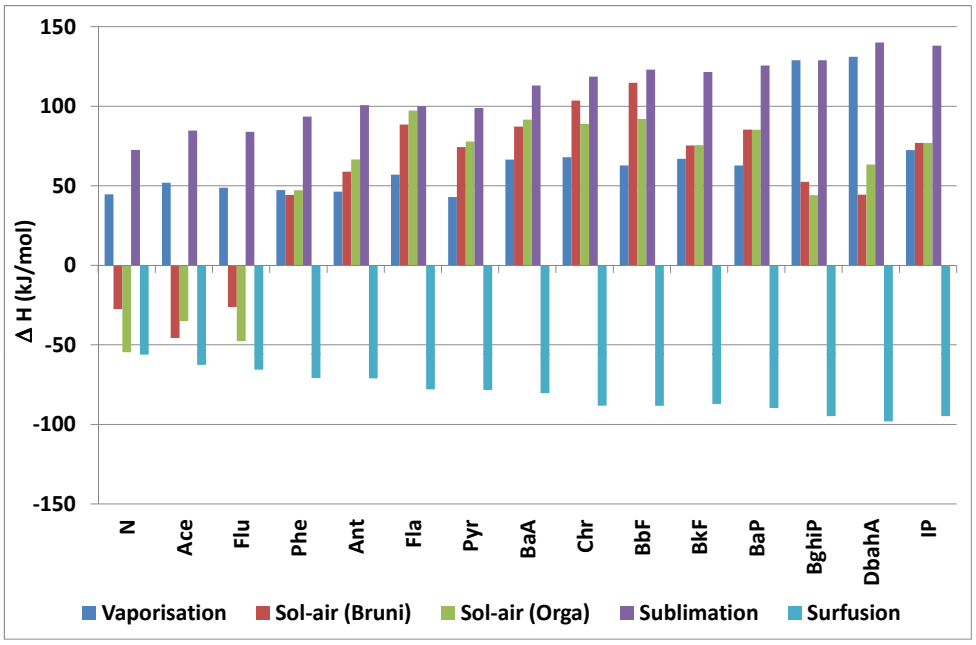


FIGURE 3.13 – Comparaison pour chaque HAP des enthalpies de changement de phase sol-gaz aux enthalpies théoriques de vaporisation, de sublimation et de surfusion des HAP

volatiliser les polluants piégés dans les sols. Les observations de He et al. (2009b), vis-à-vis du phénanthrène, apparaissent valables avec un $\Delta H_{SG} > \Delta H_{vap}$, pour de nombreux composés. De plus, pour l'ensemble de la famille des HAP, $\Delta H_{SG} < \Delta H_{sub}$ confirmant qu'un transfert direct de la phase solide vers la phase gazeuse n'est pas permis. Ces résultats mettent en avant le fait d'une interaction forte des composés avec la matière solide.

D'une façon schématique, ce phénomène est régi par plusieurs voies de transfert, résumé par la figure 3.14. Les mécanismes de volatilisation des HAP depuis les sols de montagne peuvent débuter par un processus de désorption depuis la matière solide, expliquant des transferts massiques limités. La deuxième étape peut être (i) soit une diffusion moléculaire des gaz ($\Delta H_{diff.}$) suivi de la vaporisation du composé pur depuis le substrat ($\Delta H_{vap-HAP}$) (Brusseau and Rao, 1989), et/ou (ii) une solubilisation en phase aqueuse des HAP dans un film d'eau entourant les particules (ou le sol) ($\Delta H_{solub.}$), suivi d'une diffusion entre les pores du sol avant la volatilisation du mélange ($\Delta H_{vap-H_2O/HAP}$) (Wu and Gschwend, 1986; Ball and Roberts, 1991) ; (iii) soit des HAP en surfusion à la surface du solide ($\Delta H_{surfus.}$), se vaporisant (Lei et al., 2002; He et al., 2009b).

Thermodynamiquement, cela correspond aux équations 3.6, 3.7 et 3.8.

$$(1)\ \Delta H_{SG} = \Delta H_{des.} + \Delta H_{diff.} + \Delta H_{vap-HAP} \tag{3.6}$$

$$(2)\ \Delta H_{SG} = \Delta H_{des.} + \Delta H_{diff.} + \Delta H_{solub.} + \Delta H_{vap-H_2O/HAP} \tag{3.7}$$

$$(3)\ \Delta H_{SG} = \Delta H_{des.} + \Delta H_{surfus.} \tag{3.8}$$

En l'absence de porosité des matériaux, les $\Delta H_{diff.}$ seront nulles. L'ensemble des données collectées sont résumées dans le tableau 3.4 et comparées aux hypothèses formulées précédemment. Seules quelques valeurs de chaleur de désorption sont disponibles dans la littérature (Woodburn et al., 1989; Luers and ten Hulscher, 1996; Wang and Grathwohl, 2009, 2013). L'enthalpie de dissolution n'est disponible que pour le phénanthrène (Kleineidam et al., 2004), et fixée à 16,9 kJ/mol pour l'ensemble des HAP, alors que le $\Delta H_{vap-H_2O/HAP}$ est pris égal à 44 kJ/mol à

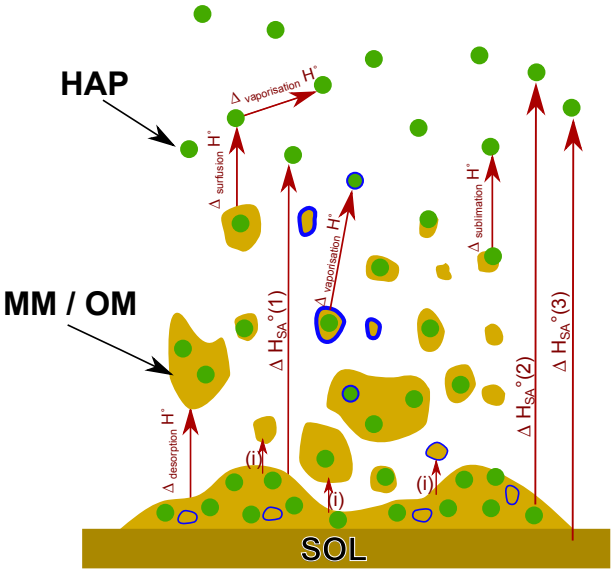


FIGURE 3.14 – Schéma de ré-émissions de polluant depuis les sols

25°C, c'est-à-dire équivalent à la chaleur de vaporisation de l'eau (Weast, 1969; Viamajala et al., 2007).

Malgré le manque de données et les incertitudes de mesures, plusieurs tendances apparaissent vis-à-vis de la remobilisation des HAP vers l'atmosphère :

- le N, l'ACE et le FLU présentent des $\Delta H_{SG} < 0$, indiquant que la désorption est favorisée quand la température augmente (phénomène de surfusion). Ces composés sont fortement volatils, ce qui laisse supposer qu'une fois déposés au sol, ils s'adsorbent faiblement aux matrices solides et sont rapidement volatilisés. Ces composés auront un temps de séjour court dans les sols, et seront facilement remobiliser par effet sauterelle.
- les HAP les moins volatils (BghiP, DBahA, IP) ainsi que l'ANT, le PYR semblent suivre le mécanisme (1) décrit par la relation 3.6, c'est-à-dire une désorption suivie d'une vaporisation du composé pur. Les valeurs de K_{SG} élévée, et l'utilisation du $\Delta H_{des.}$ de la littérature présument que les composés sont présents dans les sols depuis quelques années.
- pour le FLA, le PYR, le BbF et le BkF, leur volatilisation semble suivre le mécanisme (2). Cela suppose qu'une fois désorbée, les HAP se solubilisent et créent un film liquide autour des particules solides. Le mélange (eau + polluant) se vaporise ensuite.
- Le phénanthrène semble présenter un comportement particulier, correspondant à une vaporisation directe du composé pur.

En accord avec les manques de données et les incertitudes de mesures, les résultats montrent que les enthalpies de changement de phase sol-air peuvent être décrite principalement par le mécanisme (1), bien que quelques composés suivent la voie (2) en se solubilisant préalablement dans la solution du sol. Pour pallier ces incertitudes, il serait nécessaire de disposer d'un jeu de données plus amples.

Le même travail a été réalisé pour la phase particulaire. Bien que le K_{SP} n'influence pas l'estimation du K_{SA}, à 20°C, il existe une relation entre ce coefficient et l'inverse de la température au delà de 20°C, les coefficients de la droite ainsi que les valeurs de R^2 sont donnés en annexe **??**. Lorsque la température augmente, les émissions de particules sont favorisées. Associée à la déshydratation des sols, la cohésion des particules par la solution du sol est réduite, ce qui favorise le départ des matières solides. Les enthalpies de changement de phase sol-particules (ΔH_{SP}) sont estimées à partir de l'équation 3.5, et varient entre 14,1 et 187,5 kJ/mol pour le sol minéral et entre 18,6 et 170,4 kJ/mol pour le sol organique, pour une température variant de 20 à 40°C. Il n'apparait pas de réelles tendances entre l'estimation de l'enthalpie de changement

HAP	ΔH_{SG} Orga.	ΔH_{SG} Bruni.	$\Delta H_{des.}$	$\Delta H_{vap-HAP}$ [e]	$\Delta H_{vap-H_2O/HAP}$	$\Delta H_{surfus.}$	Eq. 3.6	Eq. 3.7
N	-27.49	-54.61	-67 [f]	44.6	44	**-56.1**	-22.4	-6.10
Ace	-45.67	-35.09	-67 [f]	51.9	44	-63.9	-15.1	-6.10
Flu	-26.20	-47.72	34 ± 3^a	48.8	44	-66.9	82.8	94.9
Phe	44.19	47.14	$27 \pm 3^{b,c}$	**47.3**	39.8 [d]	-72.2	74.3	83.7
Ant	58.90	66.55	19 ± 2^b	46.3	44	-72.4	**65.3**	79.9
Fla	88.49	97.24	23 ± 1^b	57	48.2 [d]	-79.3	80	**88.1**
Pyr	74.28	77.86	25 ± 1^b	42.9	44	-79.7	**67.9**	85.9
BbF	114.7	92.01	38 ± 10^a	62.76	44	-89.7	**100.8**	98.9
BkF	75.37	75.52	14.7^a	66.94	44	-88.5	81.6	**75.6**
BghiP	52.49	44.06	-67[f]	128.9	44	-96.1	**53**	101.6
DBahA	44.43	63.32	-67[f]	131.1	44	-99.4	**64**	101.6
IP	87.16	76.88	-67[f]	-96.1	72.4	44	**63**	101.6

Tableau 3.4 – Enthalpies de changement de phase sol-air des HAP depuis les sols de montagne (en kJ/mol). $\Delta H_{des.}$: enthalpie de désorption des HAP depuis différents supports. *a* obtenu depuis la fraction de carbone organique dissout, les auteurs supposant que l'hystérésis entre la désorption et la sorption est insignifiante. *b* pour des sols argileux, *c* valeur moyennée sur des sols minéraux et anthropiques. *d* (Viamajala et al., 2007), *e* (Mackay et al., 2006), *f* valeur moyenne pour le phénanthrène et le fluoranthène, *g* (Kleineidam et al., 2004)

de phase sol-particules et la nature des HAP émis par les sols. Une valeur moyenne est estimée pour chaque sol, le ΔH_{SP} est similaire entre le sol brun (62 $\pm$ 40 kJ/mol) et le sol organique (91 $\pm$ 35 kJ/mol) . Cette correspondance indique un même phénomène d'érosion éolienne, généré à la surface des sols, par le pompage externe.

3.2.4 Bilan de l'étude en fonction de la température

La température apparait donc comme un paramètre principal régulant les échanges sol-air. Les études montrent que sur la totalité de la gamme de température (de 10 à 40°C), seules les concentrations en phase gazeuse pour les HAP ont une relation linéaire avec la température.

Les HAP gazeux émis par les sols représentent en moyenne 82 $\pm$ 12% pour le sol brun et 81 $\pm$ 17% pour le sol organique, du flux total mesuré. Cette phase est nettement majoritaire, par rapport aux particules. Il est possible de déterminer pour chaque composé, le coefficient de partage sol-air en fonction de cette grandeur. Trois mécanismes semblent contrôler la remobilisation des HAP :

(i) pour les composés les plus légers (de N à FLU), $\Delta H_{SG} < 0$, favorisant des temps de séjour courts dans les sols et donc une revolatilisation rapide ;

(ii) le phénanthrène semble se vaporiser directement sans désorption préalable ;

(iii) pour le FLA, le PYR, le BbF et le BkF, une solubilisation préalable dans l'eau favorise la volatilisation ;

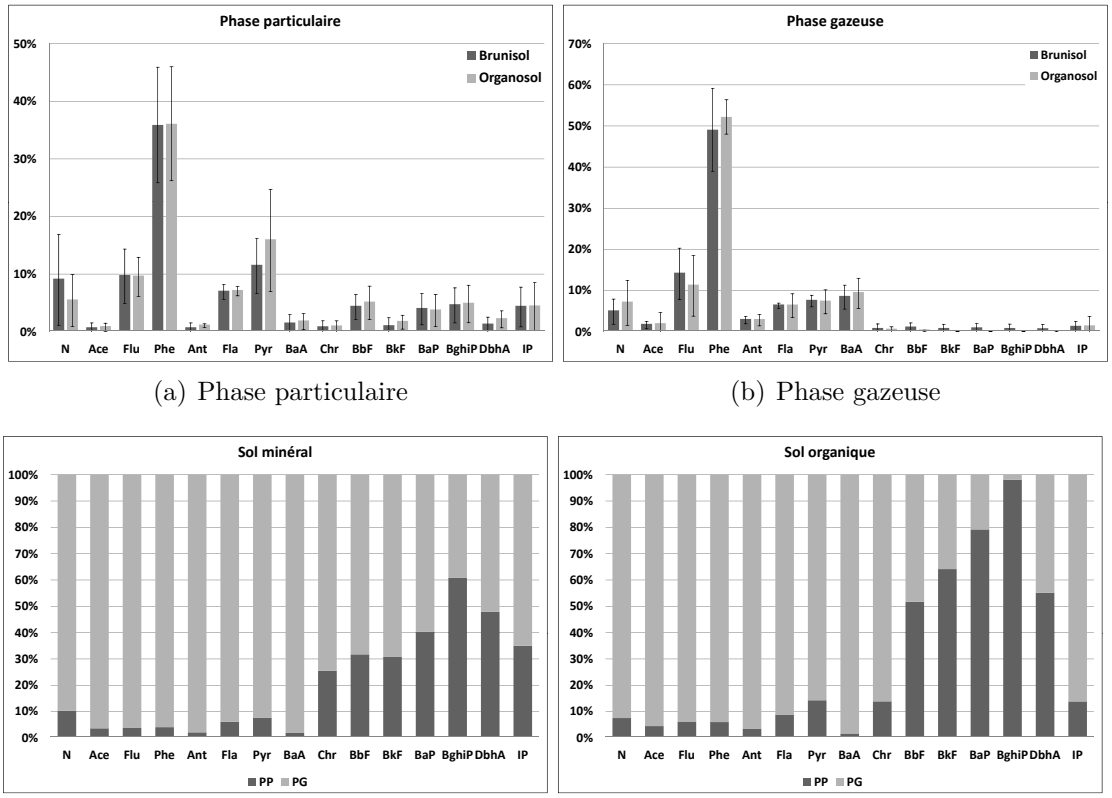
(iv) pour les autres composés, ils suivent un mécanisme simple, une fois désorbés de la matrice solide, ils se vaporisent.

En phase particulaire, les considérations thermodynamiques confirment que l'érosion éolienne apparait constante quelque soit la température et serait le principal mécanisme de transfert vers l'atmosphère.

3.3 Influence de l'humidité relative de l'air

Dans la littérature, un second paramètre semblent contrôler les échanges sol-air de polluants : l'humidité relative de l'air (Hippelein and McLachlan, 2000). Comme pour la température, les variations journalières et saisonnières sont importantes avec des maxima relevés la nuit, à l'inverse de la température (de Miranda et al., 1994). La famille des HAP a ainsi été étudiée à une température de 25 °C, pour une gamme des RH variant entre 40% et 85%. Au printemps, les relevés de terrain montrent une variations journalières de l'humidité de l'air comprise entre 45% et 95 % (figure F.6, en annexe). Comme dans le paragraphes précédents, les relations en fonction de la phase collectée seront estimées pour ensuite calculer les coefficients de partage sol-air.

Les profils à l'émission montrent que tous les HAP sont associés aux particules, alors que seuls les plus légers (< Chrysène) se retrouvent en phase gazeuse (figures 3.15(a) et 3.15(b)). Le phénanthrène est toujours le composé majoritaire, en accord avec les données obtenues pour les sols. Comparés aux tendances vues en fonction de la température, les profils mesurés pour chaque type de sol sont comparables aussi bien en phases particulaire que gazeuse.



(a) Phase particulaire (b) Phase gazeuse

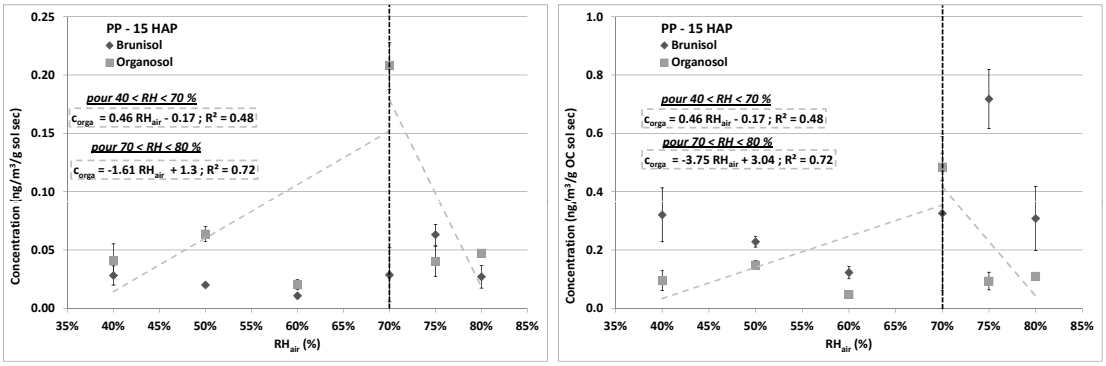
(c) Sol minéral (d) Sol organique

FIGURE 3.15 – (a-b) Profils moyens en HAP émis par les sols et (c-d) partage gaz-particules des HAP, pour une humidité de l'air comprise entre 40% et 85%, à 25°C

Les figures 3.15(c) et 3.15(d) présentent le partage gaz-particules des HAP émis par les sols. Sur la gamme d'humidité de l'air comprise entre 40% et 80%, quelque soit la nature du sol, la phase gazeuse représente en moyenne, pour le sol minéral, 94% ± 2% des émissions de HAP, et, pour le sol organique, 97% ± 2%. Deux groupes se distinguent : (i) du N au CHR, ces composés sont majoritairement en phase gazeuse (pour le sol minéral, 94% ± 8% et pour le sol organique, 91% ± 11%) ; (ii) du BbF à l'IP, ce sont les molécules les moins volatiles, associées de façon préférentielle aux particules (pour le sol minéral, 49% ± 39% et pour le sol organique, 72% ± 33%). Le groupe des HAP lourds présente une importante variabilité, expliquée par leurs

concentrations en phases gazeuse et particulaire très faibles (en moyenne, en phase gazeuse, $0,01 \pm 0,01\, ng/m^3/g$ de sol brun et $0,02 \pm 0,03\, ng/m^3/g$ de sol organique. En phase particulaire, quelque soit le sol, $0,01 \pm 0,01\, ng/m^3/g$ de sol).

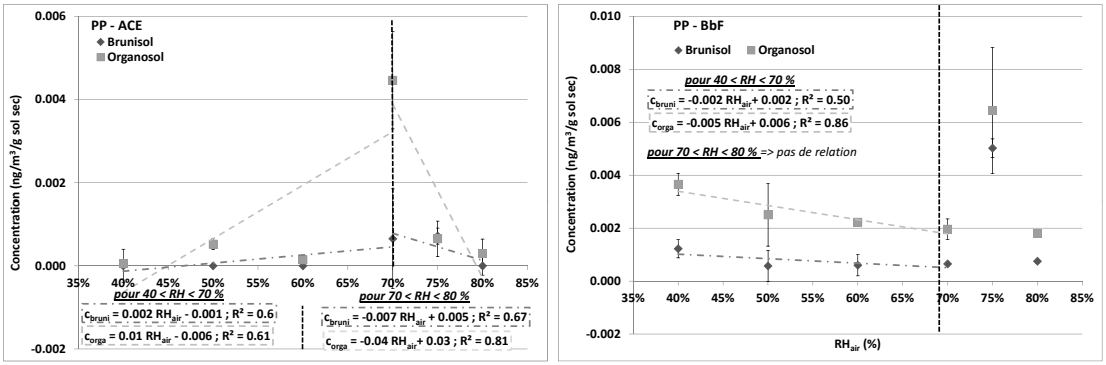
En phase particulaire, les teneurs en HAP émis à masse de sol équivalente sont relativement constante, quelque soit l'humidité relative, avec une légère augmentation au delà d'une RH supérieure à 70% (figure 3.16). Pour le sol brun, celles-ci sont compris entre 0,01 et 0,06 $ng/m^3/g$ de sol, et pour le sol organique, entre 0,02 et 0,06 $ng/m^3/g$ de sol. En ramenant à quantité de carbone organique équivalent, une plus grande tendance à la rétention des polluants est observée pour le sol le plus riche en matière organique. Les faibles différences ne permettent pas réellement de montrer l'influence de l'humidité relative de l'air sur les émissions de HAP en phase particulaire.



(a) PP - Par masse de sol (b) PP - Par masse de OC

FIGURE 3.16 – Teneurs en HAP émis par les sols en phase particulaire en fonction de l'humidité relative de l'air, à 25°C

En prenant les HAP individuellement, la figure 3.17 donne les relations entre l'humidité de l'air et les concentrations particulaires mesurées pour un HAP volatil (ACE) et un composé dit "lourd" (BbF). Une généralisation peut être faite sur l'ensemble des composés.



(a) PP - ACE (b) PP - BbF

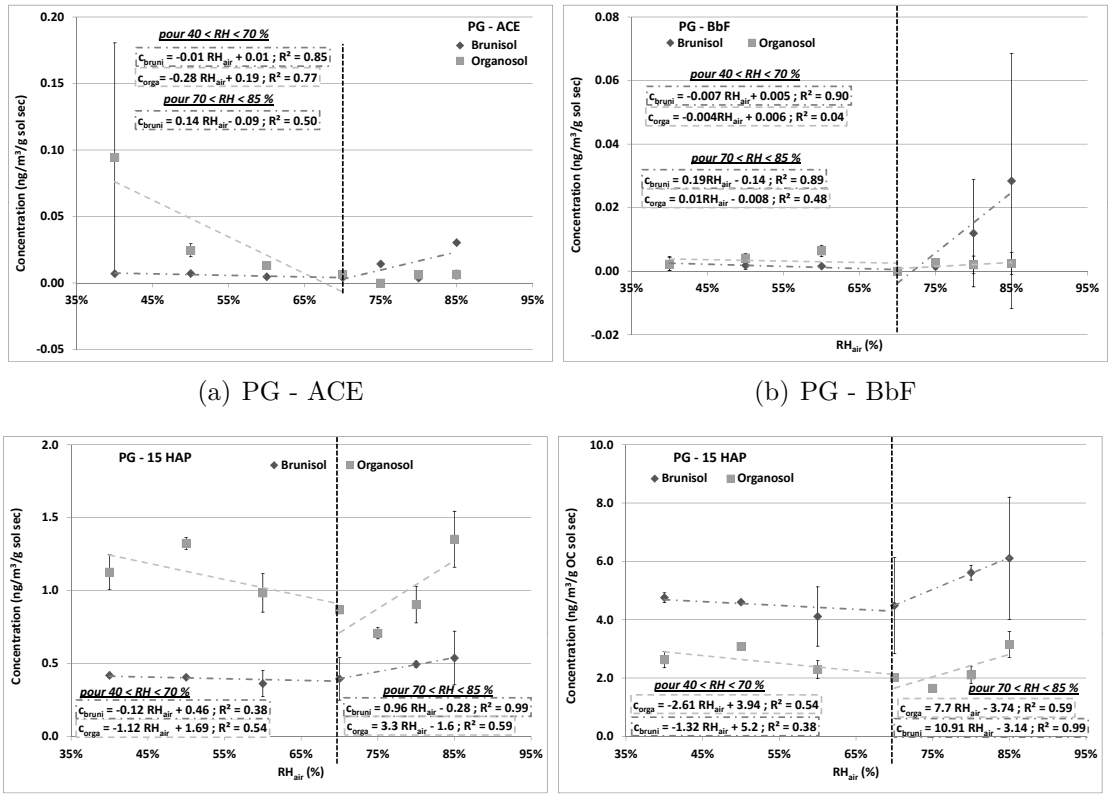
FIGURE 3.17 – Relation entre concentration en HAP particulaire et humidité relative de l'air, pour une humidité de l'air comprise entre 40% et 85%, à 25°C

Sur la gamme de l'humidité relative de l'air [40-70] %, les concentrations mesurées, pour les composés légers (<Chrysène), sont proportionnelles à la RH alors que pour les lourds cette relation est inversement proportionnelle. Les sols s'assèchent afin d'augmenter la RH de l'air faible, favorisant le transfert des polluants les plus mobiles (voir section 3.2.3). Sur la gamme

70-85% d'humidité, le sol et l'atmosphère tendent à être en équilibre, la solution du sol favorise la cohésion des particules, limitant leur remobilisation.

En phase gazeuse, les émissions en HAP ne suivent pas une relation linéaire simple en fonction de l'humidité relative de l'air. Les concentrations moyennes pour les HAP légers gazeux émis par les sols sont respectivement de 0,5 ± 0,1 $ng/m^3/g$ de sol brun et de 1,1 ± 0,2 $ng/m^3/g$ d'organosol, alors que pour les HAP lourds gazeux, les teneurs sont de 0,01 ± 0,01 $ng/m^3/g$ de sol brun et de 0,02 ± 0,03 $ng/m^3/g$ d'organosol.

La figure 3.18 présente les relations entre la concentration mesurée en phase gazeuse et l'humidité relative de l'air, pour deux composés pris individuellement et pour la somme des 15 HAP. Pour une humidité relative comprise entre 40 et 70 %, la teneur émise par les sols en phase gazeuse est inversement proportionnelle à ce paramètre, pour le composé seul ou pour l'ensemble de la famille. Au delà de 70% d'humidité relative de l'air, les émissions gazeuses par les sols augmentent pour les composés les plus lourds ainsi que pour la somme des 15 HAP, alors qu'elles demeurent stables pour les molécules les plus volatiles.



(a) PG - ACE (b) PG - BbF

(c) PG - Par masse de sol (d) PG - Par masse de OC

FIGURE 3.18 – Relation entre concentration en HAP gazeux et humidité relative de l'air, pour une humidité de l'air comprise entre 40% et 85%, à 25°C

Pour une RH de l'air faible, le sol s'assèche et émet vers l'atmosphère l'eau qu'il contient, libérant des sites d'adsorption pour les polluants présents dans la solution et le gaz du sol. Une humidité relative de l'air de 70% apparait comme un seuil où le sol et l'atmosphère sont proches de l'équilibre. Il semblerait que les émissions soient de nouveau favorisées lorsque ce paramètre augmente. L'eau de l'atmosphère diffuse dans le sol, prenant la place de la fraction gazeuse du sol qui s'échappe vers l'atmosphère. En ramenant à quantité de carbone organique équivalente, la même tendance est observable (figure 3.18(d)).

En conclusion, l'humidité relative de l'atmosphère joue un rôle complexe dans les échanges de HAP à l'interface sol-air. Une humidité seuil semble apparaitre vers 70 %, où le sol et l'atmosphère tendent à être à l'équilibre (émissions minimales).

L'humidité de l'air influence indirectement celle du sol, et donc la disponibilité des sites de sorption sur les particules de sol. Hippelein and McLachlan (2000) rapportent que l'épaisseur du film d'eau autour des matières solides du sol influence l'adsorption des polluants à leur surface, créant une compétition entre les composés. Bien qu'il soit admis que la majeure partie de la pollution s'absorbe au sein des matières organiques, indépendamment de l'humidité des sols, la rétention de la pollution est favorisée pour des sols secs. Il est pourtant observé que la volatilisation à partir du brunisol est légèrement favorisée depuis la matière organique, lorsque l'humidité de l'air est importante.

L'étude doit être mise au regard de celle menée sur l'humidité des sols, avant de répondre à la question de l'influence exacte de l'humidité dans le processus global de volatilisation des polluants.

3.4 Influence de l'humidité du sol

La partie précédente a montré que l'humidité de l'air influençait la fraction aqueuse du sol conditionnant les voies d'échanges entre le sol et l'atmosphère. Ce paragraphe vise à évaluer l'importance du phénomène d'assèchement des sols, pour deux familles de polluants (les HAP et les pesticides). L'effet de cycles d'assèchement-humidification, sur les émissions, est étudié, à une température de 30 °C et une humidité relative de l'air de 75 %. Ce se sont des conditions estivales qui sont simulées ici, avec des apports en eau équivalent à ceux rencontrés lors d'orages. Un premier paragraphe porte sur l'émission des HAP depuis les deux sols de montagne et deux sols agricoles. Un second s'intéresse à l'émission de pesticides depuis les sols développés sous poirier.

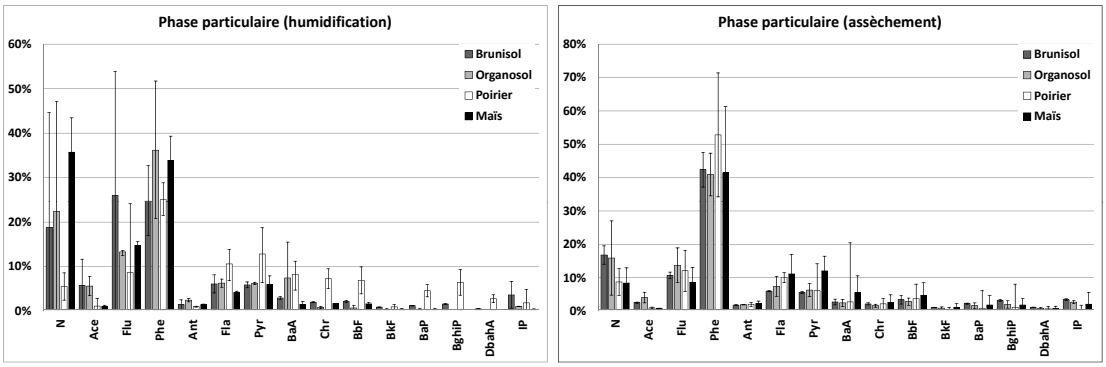
3.4.1 Les HAP

Comme pour les parties précédentes, la phase gazeuse est majoritaire aussi bien en période d'assèchement du sol que lors d'une humidification quotidienne. Ainsi les gaz émis représentent 86% ± 4% pour le sol brun, 86% ± 10% pour le sol organique, 93% ± 4% pour le sol sous poirier et 87% ± 4% pour le sol sous maïs. Les HAP lourds (> chrysène) sont émis uniquement en phase particulaire (plus de 95%, indépendamment du sol étudié), cependant ils ne représentent que 2% des émissions totales, quelque soit le sol et la période d'échantillonnage (assèchement/humidification).

En phase particulaire, la figure 3.19 montre que l'ensemble des HAP est représenté. Peu de différences de profil sont observables entre les phases d'humidification et d'assèchement. Dans tous les cas, les profils sont comparables à ceux obtenus dans les sols (figure 2.23) où le phénanthrène apparait toujours comme composé majoritaire. À noter, en revanche après humidification, que les HAP à trois cycles dominent, et que les HAP les plus volatils sont plus présents. Comme pour les campagnes précédentes, la variabilité en phase particulaire est importante du fait de l'entrainement de particules très fines.

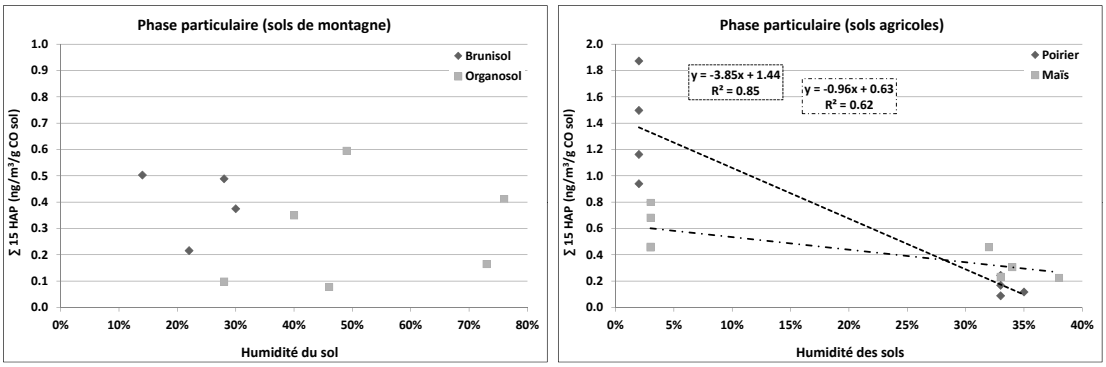
En regardant les teneurs émises, selon la nature du sol, les comportements en phase particulaire diffèrent (figure 3.20).

Pour les sols de montagne, il n'apparait pas de relation entre l'humidité du sol et les concentrations en HAP émises en phase particulaire. A 30°C et 75% RH, les teneurs associées aux particules varient entre 0,2 et 0,5 $ng/m^3/g$ CO pour le sol brun et entre 0,1 et 0,4 $ng/m^3/g$ CO pour le sol organique. En revanche, pour les sols agricoles, l'augmentation de l'humidité du sol



(a) Phase d'humidification (b) Phase d'assèchement

FIGURE 3.19 – Profils en HAP émis par les sols en phase particulaire suite à des cycles d'assèchement-humidification, à 30°C et 75% de RH

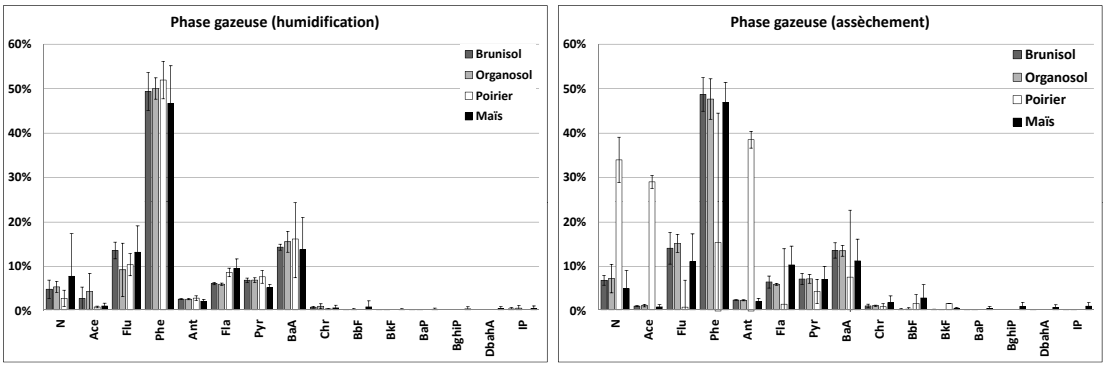


(a) Sols de montagne (b) Sols agricoles

FIGURE 3.20 – Teneurs en HAP en phase particulaire en fonction de l'humidité du sol (mesurée pour chaque échantillon) à partir (a) des sols de montagne et (b) des sols agricoles.

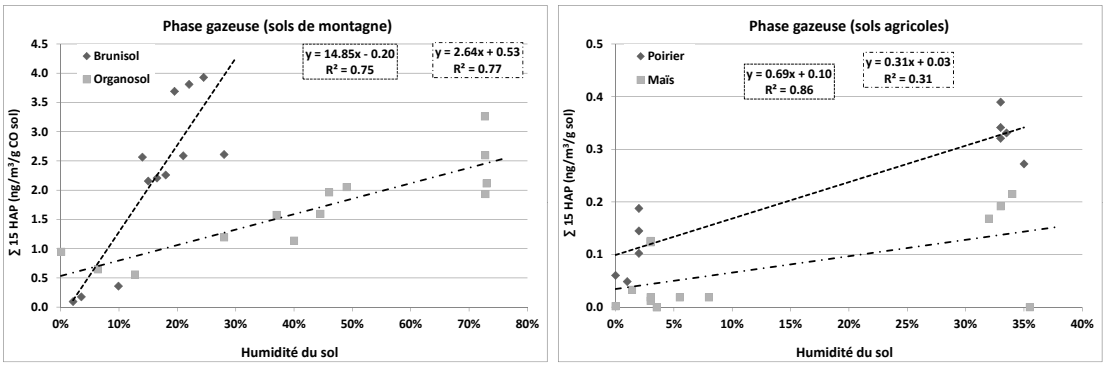
limite l'émission de HAP liés aux particules. Comme il a été montré dans la partie 3.2.3, l'eau du sol favorise la cohésion des matières solides. Ces tendances confirment ce phénomène. Les concentrations en HAP particulaires varient entre 0,1 et 1,9 $ng/m^3/g$ CO de sol sous poirier ,et entre 0,2 et 0,8 $ng/m^3/g$ CO. Le vent généré par le pompage n'est pas suffisant pour remobiliser de grosses particules, les plus fines seront donc entrainées. Ces dernières présentent surtout des sites d'adsorption pour les HAP les plus lourds (Yu and Yu, 2012). Les argiles sont des matériaux imperméables. Malgré leur faible fraction dans les sols étudiés (environ 2% des matières solides), en humidifiant les terres, les argiles se gonflent d'eau, en augmentant leur espaces inter-feuillets. Plus la teneur en eau est importante, plus il est difficile à un gaz ou à un liquide de diffuser au travers. Le sol organique, riche en substances humiques, possède peu d'argiles. Une augmentation de l'humidité de ce sol aura finalement peu d'influence sur la mobilisation de particules vers l'atmosphère expliquant les flux relativement constants.

En phase gazeuse, seuls les HAP légers (du N au CHR) sont présents (figure 3.21). Suite à l'humidification quotidienne, quelque soit le sol, les profils sont similaires, avec une dominance du phénanthrène. À l'exception du sol sous poirier, au cours de l'assèchement, la nature des HAP émis ne changeant pas, sont retrouvés toujours les composés allant du N au CHR. La différence inter-sol peut être due à une désorption des polluants associés à l'eau, où l'eau représente un vecteur de la pollution.



(a) Phase d'humidification (b) Phase d'assèchement

FIGURE 3.21 – Profils en HAP gazeux émis par les sols suite à des cycles d'assèchement-humidification, à 30°C -75%RH



(a) Sols de montagne (b) Sols agricoles

FIGURE 3.22 – Teneurs en HAP en phase gazeuse en fonction de l'humidité du sol à partir (a) des sols de montagne et (b) des sols agricoles

En corrélant la teneur en HAP émis en phase gazeuse à l'humidité du sol (figure 3.22), le comportement est similaire, quelque soit la nature du sol étudié. Plus la teneur en eau augmente, plus les concentrations sont importantes (tableau 3.5). Par rapport à celles obtenues en phase particulaire, celles-ci sont en moyenne cinq fois supérieures. Qi et al. (2006) ont montré que le flux de PCB émis depuis des sédiments était corrélé à l'humidité, et que ces polluants se volatilisaient en s'associant à l'eau. L'humidité du sol apparait bien comme un second paramètre influençant les échanges sol-air. D'après Hippelein and McLachlan (2000), plus un sol est humide plus sa matière solide sera entourée d'un film d'eau important, réduisant le nombre de sites d'adsorption et favorisant la diffusion des polluants dans les pores du sol en phase gazeuse. En augmentant l'humidité d'un sol, l'eau crée un film autour des particules de sol, réduisant la mobilité des HAP et leur diffusion au sein d'une matrice solide non poreuse. Cependant l'eau permet de solubiliser une infime partie des HAP présents en surface (moins de 2E-3% de la masse totale en HAP), et ceci d'autant plus que les sols ne présentent ni de surface spécifique élevée ni de porosité. Inversement, pour des sols relativement secs, les argiles vont retenir les polluants au sein de leurs feuillets et les interactions de type Van der Walls seront plus importantes ce qui limitera la diffusion, ainsi que la volatilisation des composés.

La présence d'eau induit par ailleurs une stabilisation des particules solides, qui s'agglomèrent et deviennent ainsi plus difficilement remobilisables. Les coefficients de partage sol-gaz et sol-particules (notés K_{SG} et K_{SP}) ont été corrélés à la teneur en eau des sols. En phase gazeuse, pour l'organosol et le sol sous maïs, quelque soit le composé, il n'apparait de lien entre ce coefficient

	Min	Max	Moy
Brunisol	0,1	3,95	2,0
Organosol	0.6	3,3	1,7
Poirier	4,6	9,5	6,8
Maïs	0.3	6,2	2,9

Tableau 3.5 – Σ 15 HAP gazeux en fonction de l'humidité des sols (en $ng/m^3/gOC$ de sol)

et l'humidité du sol. En revanche, pour le brunisol et le sol sous poirier, le $\ln(K_{SG})$, estimé pour les HAP à 3 et 4 cycles aromatiques (du PHE au PYR), est proportionnel à l'humidité du sol. Cela confirme les observations précédentes, confirmant que l'augmentation de la fraction aqueuse du sol favorise la remobilisation des polluants vers l'atmosphère. De la même manière, quelque soit le composé, le $\ln(K_{SP})$ augmente lorsque l'humidité augmente, pour de nombreux composés.

L'humidité relative des sols influence donc la remobilisation des HAP "libres" c'est-à-dire des composés présents dans les gaz ou la solution du sol. Cette hypothèse est-elle vérifiable pour une autre famille de composés, notamment celle des pesticides, composés hydrosolubles ?

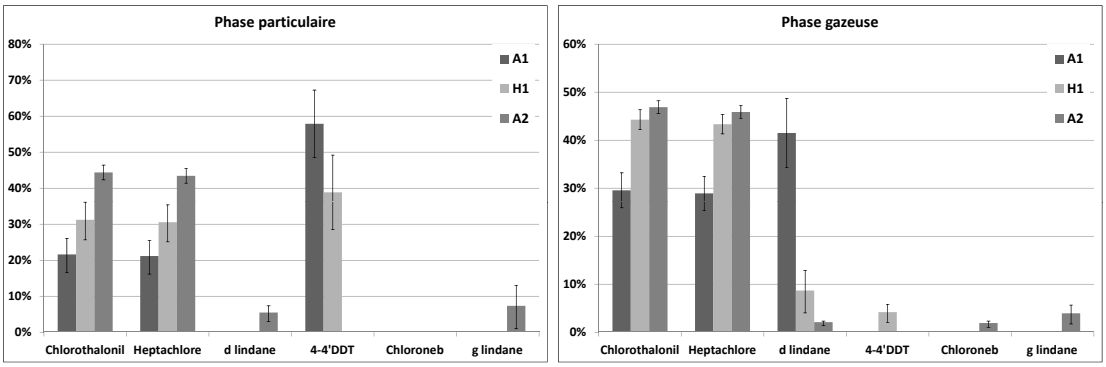
3.4.2 Les pesticides

Le travail a porté sur une deuxième famille de composés : les pesticides organochlorés. Dans la partie 2.5.4, les profils montrent que parmi les quatorze molécules identifiées seul le chlorothalonil est encore aujourd'hui autorisé. Connaitre le devenir de ces composés dans les sols vise à déterminer si le sol peut être une source secondaire en polluant.

Au cours du temps, les profils en phases gazeuse et particulaire évoluent (figure 3.23). Seules six molécules sont réémises vers l'atmosphère, dont le chlorothalonil, et toutes possèdent au moins quatre chlores (figure 2.27). La première phase d'assèchement libère une première couche de polluants physisorbés aux particules du sol. Suite à l'humification, une partie des molécules sont transférées dans la solution du sol, puisque pour l'ensemble des pesticides, la solubilité dans l'eau est supérieure à 0,06 mg/L. Ces composés sont émis vers l'atmosphère grâce à la vaporisation de l'eau. Avant la dernière phase d'assèchement, les sols ont été saturés en eau. En s'asséchant à nouveau, les polluants suivent la même voie de transfert expliquant des proportions plus importantes en chlorothalonil et en heptachlore, en phases gazeuse et particulaire. Ces deux composés sont les deux plus abondants dans les sols sous poirier. En lien avec leurs propriétés physicochimiques (tableau B.4, en annexe), la solubilité du chlorothalonil est de 0,8 mg/L et son K_{OC} de 850 (affinité réduite avec la matière organique). Un apport d'eau au sol favorise la désorption de ce composé de la matière solide vers la solution du sol. En se vaporisant, l'eau entrainera cette molécule. L'heptachlore possède une solubilité plus faible (0,056 mg/L) mais il est relativement volatil (pression de vapeur = 0,053 Pa). Une fois solubilisée, il s'échappera vers l'atmosphère.

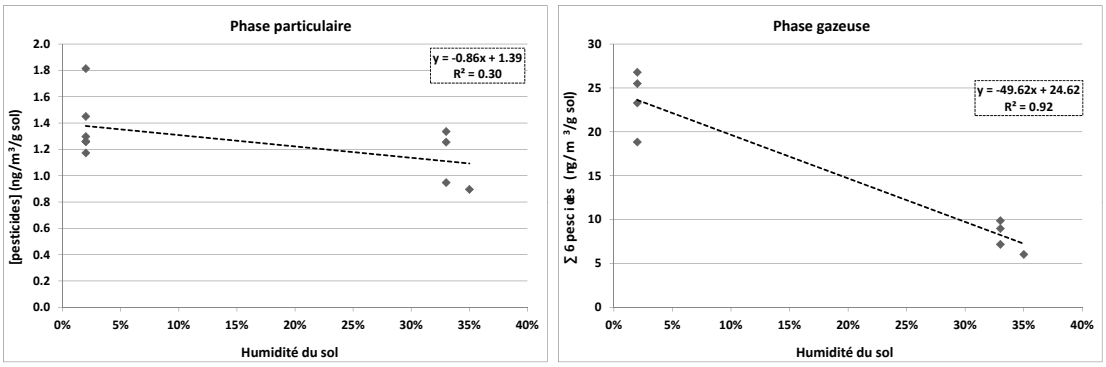
Les concentrations en pesticides à l'émission en phases gazeuse et particulaire sont inversement proportionnelles à l'humidité relative du sol (figure 3.24). Pour la somme des 6 pesticides, les teneurs varient entre 0,9 et 1,8 $ng/m^3/g$ de sol sur les particules et entre 6 et 27 $ng/m^3/g$ de sol en phase gazeuse. Comme pour les autres essais, le gaz est le vecteur préférentiel de la pollution avec des flux entre 6 et 17 fois plus importants qu'en phase particulaire.

Les concentrations mesurées en phase particulaire présentent une variabilité importante(R^2 = 0,23). L'assèchement diminue le film d'eau associé aux particules, et favorise leur envol. Fécan



(a) Phase particulaire (b) Phase gazeuse

FIGURE 3.23 – Profils en pesticides émis par les sols de poirier suite à des cycles d'assèchement-humidification, à 30°C et 75%RH



(a) Phase particulaire (b) Phase gazeuse

FIGURE 3.24 – Concentrations en pesticides émis par les sols en fonction de l'humidité du sol, à 30°C et 75%RH

et al. (1998) montrent que plus l'humidité des sol est importante plus il faut fournir d'énergie pour éroder des particules. La tendance observée dans le suivi des teneurs en pesticides confirme ce phénomène.

En phase gazeuse, le coefficient de régression linéaire supérieur à 0,9 confirme que l'humidité des sols est un paramètre important vis-à-vis des échanges sol-air de pesticides. Des travaux menés sur les PCB (Qi et al., 2006) montrent que ces composés s'associaient à l'eau pour être réémis. Ces polluants agissent comme un noyau de nucléation pour la condensation de l'eau, qui en s'évaporant, entraine, avec elle, les pesticides.

L'étude menée sur les pesticides montre que l'humidité des sols joue aussi un rôle fondamental sur les échanges sol-air. En s'asséchant, l'eau du sol ayant solubilisé les pesticides, entraine ces derniers avec elle, en s'évaporant. En calculant les coefficient de partage sol-gaz et sol-particules, pour chaque composé indépendamment, le $\ln(K_{SA})$ est inversement proportionnel à la teneur en eau du sol, aussi bien en phases gazeuse que particulaire. Comme pour les HAP, l'humidité du sol favorise la rétention des pesticides en solution ou dans les gaz du sol.

3.4.3 Conclusions sur l'influence de l'humidité relative du sol

L'humidité relative des sols est un paramètre important vis-à-vis de la remobilisation des polluants présents dans la solution ou dans les gaz du sol. Pour des polluants hydrosolubles tels

que les pesticides, une augmentation de l'humidité relative favorise leur rétention dans le sol, diminue les émissions en phase gazeuse et maintient constante le flux de particules. En revanche pour des molécules hydrophobes, tels que les HAP, l'eau en s'adsorbant aux particules de sols, diminue le nombre de sites d'adsorption accessibles, et favorise la diffusion des polluants vers l'atmosphère.

La nature chimique du composé, celle du sol et la quantité d'eau conditionnent les voies de transfert sol-air : plus un composé sera soluble dans l'eau et plus un sol humide le retiendra au sein de sa solution. En revanche, un composé hydrophobe cherchera un milieu moins polaire, ce qui favorisera le transfert vers l'atmosphère.

3.5 Conclusions sur les paramètres influençant les échanges sol-air

Les études en microcosme sont utiles à des fins de prévision. Elles montrent que le sol peut réémettre des polluants à la fois en phases particulaire et gazeuse. Les émissions gazeuses sont toujours majoritaires par rapport à la fraction particulaire. Les essais, conduits en enceinte climatique sur des microcosmes, ont permis de déterminer les paramètres conditionnant les échanges sol-air. Il en ressort, vis-à-vis du stockage des polluants qu'une fraction est associée à la solution et au gaz du sol définit comme "libre" ou "mobile", et qu'une autre est liée à la matrice solide notamment adsorbée et/ou absorbée sur les matières organiques du sol.

Les émissions en phase particulaire sont conditionnées par le vent induit par le pompage, et peu par l'humidité du sol. Pour un sol à dominance minérale, l'augmentation de la teneur en eau stabilise la matrice, une énergie cinétique plus importante est nécessaire pour entrainer les particules. La température et l'humidité relative de l'air ont un effet inverse sur la remobilisation des PM : plus la température ambiante est élevée, plus la RH de l'air est faible, et plus le sol s'assèchera rapidement, facilitant l'érosion et l'émission de particules dans l'atmosphère.

Les polluants émis en phase gazeuse sont quant à eux conditionnés majoritairement, par la température et par l'humidité du sol. La première variable influence la fraction associée à la matière solide du sol. Pour désorber un polluant, il faut fournir de la chaleur (enthalpie de changement de phase positive), apportée par la température de l'air. La seconde grandeur influe sur la part "libre". La solution du sol, le gaz et la matière solide sont, à tout instant, en interaction les uns par rapport aux autres. Un polluant se partage donc entre ces trois phases, en fonction de ses propriétés physicochimiques. Contrairement aux fractions liquide et gazeuse, seule la part solide ne subit pas de contraintes en fonction des conditions climatiques (de 10 à 40°C). Pour un composé soluble, présent dans la solution du sol, un assèchement de ce milieu favorisera son transfert vers l'atmosphère par entrainement à la vapeur d'eau. Les molécules hydrophobes, associées quant à elles à la matière organique du sol par chimi- ou physisorption, seront peu influencées par les variations d'humidité du sol.

Bien que les essais aient été menés indépendamment, les paramètres sont liés entre eux : plus la température est élevée, plus le sol s'assèche rapidement et facilite le transfert des polluants vers l'atmosphère. Les trois phase du sol tendent à être en équilibre les unes avec les autres. Pour comprendre complètement les échanges à l'interface sol-air, il est nécessaire de raisonner en fonction d'elles et non uniquement à partir de la matrice solide.

Chapitre 4

Études des échanges de polluants à l'interface sol-air : campagne de terrain

On field, seasonal mass balances at soil-air interface

Abstract

Soils are the main sink for persistent pollutants and thus soil-air exchange and partionning are key processes controlling the fate and transport of chemical at regional and global scales. Field experiments have been investigated on 3 sites (a mountain area, an old landfill under rehabilitation and soil contaminated by metals) to determine the influence of localisation and contaminant levels on the volatilisation of pollutants from soils. Concentrations of compounds were determined both in gas and particulate phases, after 7 days for organic compounds, and 7 or 15 days for inorganic elements of dynamic pumping above soil surface. Atmospheric compartiment was also investigated with collection of wet and dry deposition materials process . The resulting pollutant volatilisation fluxes were quantified and compared in both phases. For each season, mass balances were established to determine the main pathway at soil-air interface, versus the site studied and pollutants. For the mountain area, emissions fluxes were compared to microcosm experiments. Soil-air partition coefficents were used to calculate fugacity ratio. It was determined if the soil and the atmosphere were at equilibrium or if there was a preferential transfert way.

For all sites, the deposition processes were the main pathway to transfer pollutants at the soil-air interface. Generally, fluxes arising from deposition process were at least twice higher than those of the volatilisation of pollutants. Annually, for the old landfill, the atmosphere brought to soils about 860 $\mu g/m^2$ of PAHs whereas the corresponding polluted soil emitted 290 $\mu g/m^2/year$ and the rehabilitated area only 141 $\mu g/m^2/year$. On mountain, the depositions transfered 152 $\mu g/m^2/year$ and the soil emitted 77 $\mu g/m^2/year$ of PAHs. It was also shown that metals were emitted from contaminated soils using gas and particulate ways. Winter period favours emissions of particulate metals and summer period, the emission of metals in the gas phase. The mechanism of volatilisation is underlined especially towards the water vaporisation which is demonstrated to be a simultaneous process with metals emission from soils.

Keywords : field experiments, soil-air exchanges, PAHs and metals, mass balance, seasonnality, industrial and background sites.

Highlight

- Use of new fugacimeter to evaluate soil-air exchange.
- First estimations of PAHs and metals fluxes emitted from soils in the atmosphere with partition between gas and particules.
- Mass balances are demonstrated that deposition processes are main pathways to transfer pollutants, regardless of the season and contamination level.

Sommaire

4.1 Étude cinétique des échanges sol-air en HAP 111
4.2 Site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac en cours de réhabilitation 112
4.2.1 Campagne automnale 112
4.2.2 Campagne hivernale 116
4.2.3 Campagne printanière 120
4.2.4 Campagne estivale 123
4.2.5 Effets de la réhabilitation de la décharge sur les échanges sol-air 126
4.3 Site de montagne du Massif des Bauges : Refuge de Crolles 128
4.3.1 Campagne printanière 128
4.3.2 Campagne estivale 132
4.3.3 Campagne automnale 134
4.3.4 Campagne hivernale 137
4.3.5 Variabilités saisonnières et effets de la couverture 141
4.3.6 Comparaison des résultats de terrain avec ceux obtenus en microcosme 143
4.4 Échanges de métaux à l'interface sol-air 147
4.4.1 Étude en microcosme de l'émission des métaux à partir des sols 147
4.4.2 Campagne estivale 150
4.4.3 Campagne hivernale 154
4.4.4 Influence de l'histoire du site sur les échanges de métaux à l'interface sol-air 160
4.5 Conclusions générales 162

Ce chapitre s'intéresse aux études menées sur le terrain, pour évaluer les voies de transfert préférentielles des composés organiques semi-volatils entre les compartiments sol et atmosphère, en fonction de la saison et du seuil de contamination. Les deux premières parties établissent des bilans saisonniers sur le site d'une ancienne décharge, à proximité de Chambéry, et sur un site de montagne étudié de manière commune par la fédération de recherche FLAME. Seule la famille des HAP sera étudiée, les données PCB étant trop proches des limites de quantification pour être significatives.

Une dernière section sera consacrée à l'échange de métaux à l'interface sol-air. Afin d'expliquer un épisode de pollution atmosphérique par l'arsenic survenu dans la région stéphanoise en 2007, une collaboration a été mise en place, entre le LCME et Air Rhône-Alpes pour estimer le rôle du sol dans la rétention de polluants inorganiques (arsenic et 32 autres éléments). Une friche industrielle de Saint-Étienne, reconnue pour ses sols contaminés en HAP et en arsenic a ainsi été choisie pour quantifier les flux sol-air pour 29 éléments. Ces résultats sont comparés à un site de la région chambérienne, pris comme référence. Les campagnes ont été menées durant l'été 2012 et l'hiver 2013.

4.1 Étude cinétique des échanges sol-air en HAP

Comme pour l'étude menée au laboratoire, il est nécessaire de vérifier que l'état d'équilibre soit atteint entre le sol et l'atmosphère afin de pouvoir utiliser les constantes de partage sol-air définies précédemment. Une étude cinétique a été réalisée au mois de novembre sur le site de montagne et sur la zone non réhabilitée de l'ancienne décharge du Viviers du lac, sur une période de pompage allant de 2 à 5 jours. Quelque soit la durée de l'échantillonnage, le site de prélèvement et la phase collectée, la masse de HAP émise par les sols augmente linéairement au cours du temps ($p < 0{,}05$) (figure 4.1). Comme pour les études menées en microcosme, le phénomène de désorption observé en phase gazeuse suit une cinétique d'ordre 0, c'est-à-dire indépendant de la concentration dans la matrice solide. Le même mécanisme est observable en phase particulaire.

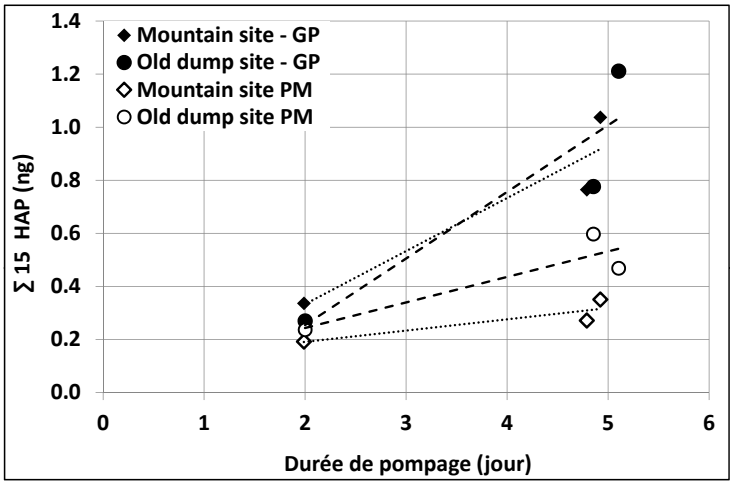


Figure 4.1 – Cinétique d'émission de HAP en phase particulaire (PM) et en phase gazeuse (PG) à partir des sols de montagne et de la partie non réhabilitée de l'ancienne décharge

Cela signifie qu'un prélèvement effectué entre 2 et 5 jours de pompage caractérise bien les émissions gazeuses et particulaires des HAP à partir des deux sites de mesures et qu'un état d'équilibre est bien atteint.

En phase gazeuse, la cinétique d'émission peut être décrite de manière semblable, pour les deux sites, par une unique droite, pour une intervalle de confiance de 95%, vérifié par le

test de Fisher. En phase particulaire, la partie non réhabilitée de l'ancienne décharge facilite la remobilisation des particules. Sur le site de montagne, la litière, recouvrant les sols, limite l'entrainement des matières particulaires.

L'étude cinétique montre que la quantité de HAP émise en phases gazeuse et particulaire dépend du temps de pompage. Les conditions d'équilibre peuvent être considérées comme atteintes, à partir de trois jours, au mois de novembre et ce sur les deux sites de mesures.

4.2 Site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac en cours de réhabilitation

Le site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac était un site très intéressant qui nous a permis d'étudier l'effet d'une réhabilitation paysagère sur les émissions de polluants stockés dans les sols. Il existe deux zones indépendantes : une zone non réhabilitée (notée ZNR) et une zone réhabilitée (notée ZR), (respectivement (1) et (2) sur la figure 4.2). Un niveau d'argile confine la zone de déchets sur l'ensemble du site et limite l'infiltration des eaux météoriques. La ZR possède une couche de 5 mètres de remblais posée sur le sol initial.

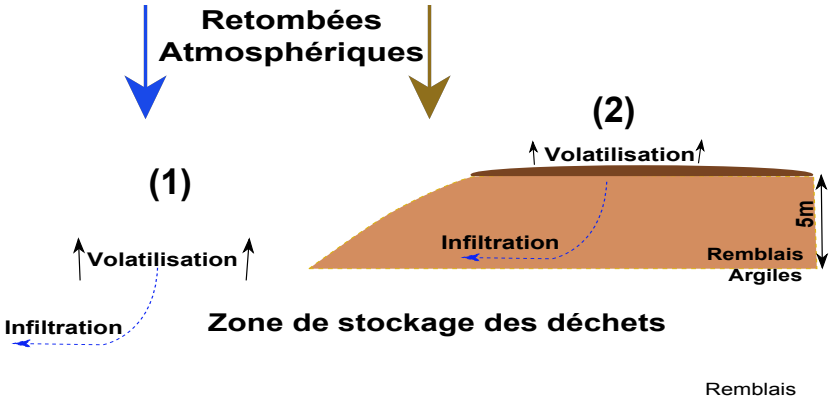


FIGURE 4.2 – Schéma conceptuel du site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac

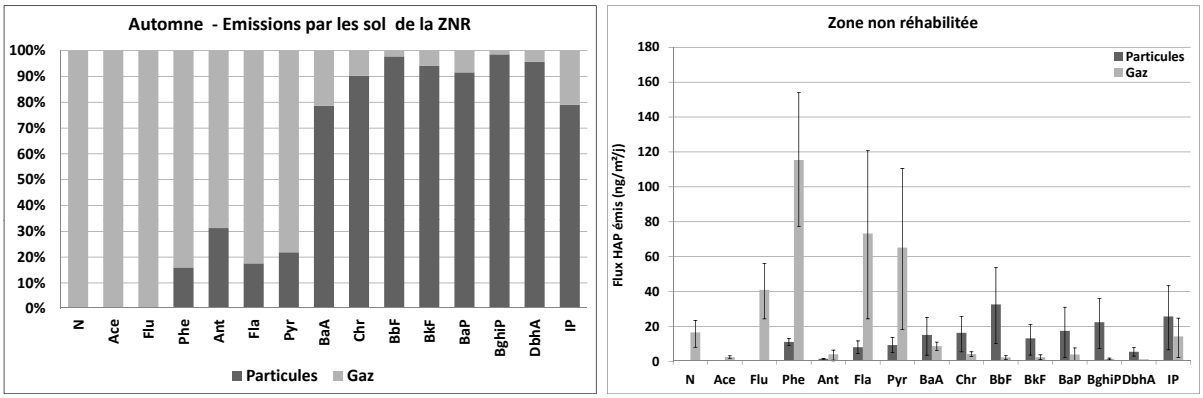
Pour chaque saison, un bilan des échanges de HAP à l'interface sol-air est réalisé en prenant le sol comme milieu de référence. À l'exception de l'automne, les teneurs atmosphériques (à 1,5m) ont également été quantifiées. Seront données en annexe F.1.1 les variations de la température et de l'humidité relative de l'air, mesurées au cours des différentes campagnes.

4.2.1 Campagne automnale

Pour la zone non réhabilitée, les profils en HAP des sols ont été décrits dans la partie 2.5.4.1 et présentent une dominance de composés lourds (> CHR), caractéristiques d'un historique industriel du site. Les concentrations mesurées pour la somme des 15 HAP ciblés par l'UE sont de 3628 ± 1323 $\mu g/kg$ de sol sec.

La figure 4.3 donne les profils en HAP mesurées à l'émission depuis les sols de la ZNR. Les particules remobilisées entrainent l'ensemble des 15 HAP recherchés, avec une dominance des composés lourds. Les profils sont comparables à ceux obtenus obtenus dans les sols (figure 2.24(b)), les particules résultent donc de l'érosion des sols.

En phase gazeuse, seuls les composés les plus volatils (du N au CHR) sont présents. Le fait de retrouver des HAP à plus de cinq noyaux aromatiques en phase gazeuse est due soit à l'érosion de particules très fines (diamètre inférieur à 0,3 μm non retenues par les filtres), soit à l'entrainement de particules associant ces HAP avec l'eau volatilisée. En effet, en fin d'échantillonnage

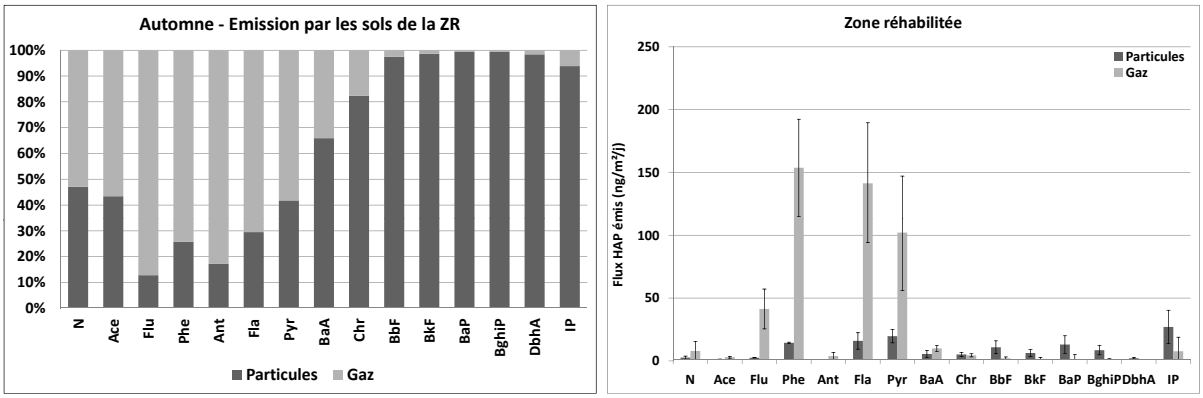


(a) Profil relatif (b) Flux émis

FIGURE 4.3 – Émissions automnales de HAP par les sols de la zone non réhabilitée (ZNR)

les mousse polyuréthane étaient saturées d'eau, confirmant que les émissions polluantes sont associées à la vaporisation de l'eau. D'un point de vue quantitatif, les particules sont minoritaires et ne représentent, en moyenne, que 30% des émissions des sols, sachant qu'une part non négligeable d'eau est également intégrée.

Pour la zone réhabilitée, les profils en HAP (partie 2.5.4.1) sont comparables à ceux obtenus en zone urbaine (Odabasi et al., 2010), où l'ensemble des composés sont retrouvés sans prédominance majeure. Les concentrations mesurées pour la somme des 15 HAP ciblés par l'UE sont de 1759 ± 591 $\mu g/kg$ de sol sec. Comme pour la partie non réhabilitée, la figure 4.4 donne les profils en HAP émis par les sols. En phase particulaire, l'ensemble des HAP est retrouvé, avec un partage équilibré entre les différents composés. En comparant ce profil à celui estimé dans les sols (figure 2.24(b)), ils sont superposables, confirmant que les particules collectées sur le filtre, proviennent de l'érosion du sol.

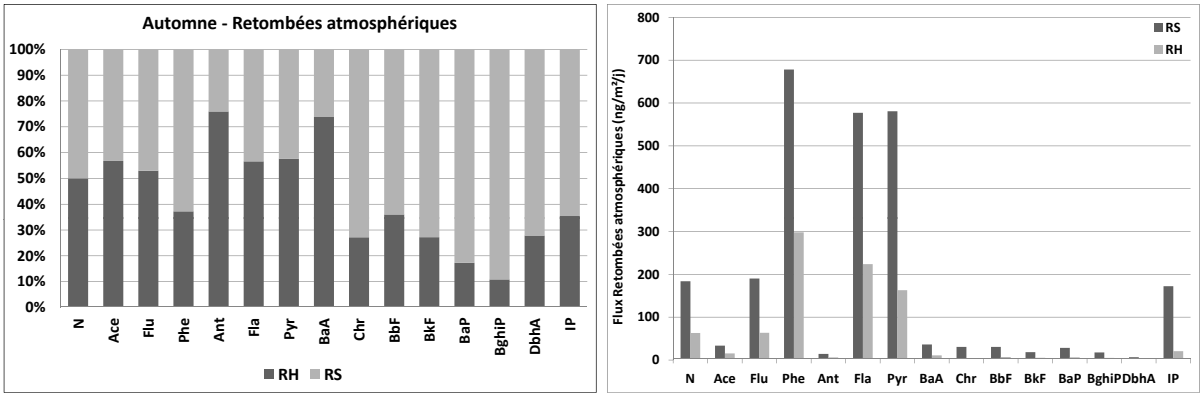


(a) Profil relatif (b) Flux émis

FIGURE 4.4 – Émissions automnales de HAP par les sols de la zone réhabilitée (ZR)

En phase gazeuse, seuls les composés à moins de 5 cycles sont présents avec une dominance du phénanthrène. D'un point de vue quantitatif, les émissions gazeuses sont majoritaires et représentent 80% de la remobilisation des HAP par les sols. La présence d'herbe sur les sols limite l'érosion des particules et favorise les émissions gazeuses.

Dans les retombées atmosphériques, l'ensemble des HAP sont présents dans les dépôts secs, avec une dominance du phénanthrène (figure 4.5). Dans les eaux de pluie, les composés solubles sont majoritairement collectés (< CHR), en accord avec les propriétés physicochimiques des HAP, bien que quelques composés lourds soient présents. Les eaux de pluie ont été extraites sans filtration préalable, expliquant la présence de HAP hydrophobes liés aux particules. Les retombées sèches transfèrent au sol plus de 75% des dépôts atmosphériques totaux. Il s'agit de la voie de transfert préférentielle.



(a) Profil relatif (b) Flux de retombées atmosphériques

FIGURE 4.5 – Retombées atmosphériques automnales de HAP sur l'ancienne décharge

Quelque soit la zone d'étude, les profils obtenus en phase gazeuse émis par les sols sont comparables à ceux obtenus dans les retombées humides. Cela laisse supposer que la remobilisation des HAP gazeux est favorisée par l'évaporation des eaux météoriques fraichement déposées aux sols.

La figure 4.6 donne l'évolution des flux journaliers surfaciques émis par les sols pour la somme des 15 HAP ciblés par l'UE. Depuis la zone non réhabilitée, ils varient entre 255 et 748 $ng/m^2/j$, maximum relevé le 23 novembre 2011. Sur la ZNR, une baisse de plus de 35 % est observable entre le pic d'émission du 23 novembre et les suivants. Cette diminution est corrélée avec une baisse des températures et une humidité de l'air plus importante (en annexe, figure 4(a)). De nombreux épisodes pluvieux se sont succédés dès fin novembre, saturant les sols en eau. La part relative des émissions gazeuses est passée de 70 % à 40% au 14 décembre. Ce phénomène illustre l'importance de la teneur en eau des sols. En se saturant, la phase gazeuse du sol est remplacée par l'eau, limitant la diffusion des HAP, en phase gazeuse, et augmentant la part des HAP solubilisés. De plus, les températures enregistrées sont passées d'une moyenne proche de 10 °C du 21 octobre au 23 novembre, à 5 °C par la suite. Les études en microcosmes (chapitre 3) ont montrées que les émissions en phase gazeuse sont corrélées à la température et à l'humidité des sols, influençant la part remobilisable. C'est ce qui explique, sur le terrain, les baisses d'émission sur la période.

Les flux journaliers surfaciques à l'émission depuis la zone réhabilitée sont estimés sur la somme des 15 HAP (figure 4.6), et sont compris entre 217 et 477 $ng/m^2/j$. Comme pour la ZNR, les mousses en polyuréthane étaient saturées en eau en fin d'échantillonnage. La vaporisation de l'eau du sol associée à l'évapotranspiration des plantes, accentue la saturation en eau de la PUF. Cela confirme l'importance de l'eau dans la remobilisation des polluants stockés dans les sols.

Les flux à l'émission sont estimés sur la somme des 15 HAP (figure 4.6). Quelque soit la zone d'étude, la phase gazeuse est majoritaire et représente en moyenne 78% des émissions. À

l'exception du 28 octobre, les flux journaliers surfaciques depuis la zone non réhabilitée sont deux fois supérieurs à ceux de la zone réhabilitée. Les différences de profils et de flux confirment un fonctionnement indépendant d'une zone par rapport à l'autre, comme le présageait le schéma 4.2.

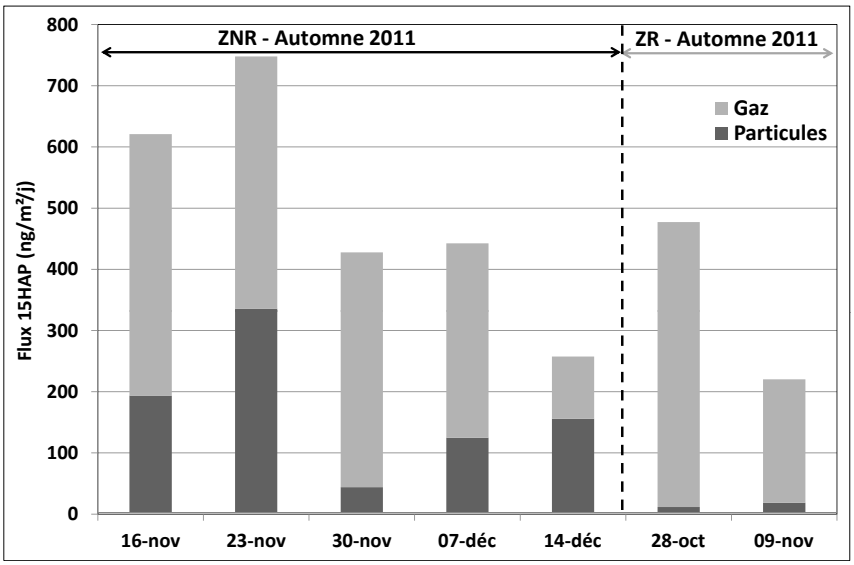


FIGURE 4.6 – Émissions de la somme des 15 HAP gazeux et particulaires depuis la ZR et la ZNR en automne

Il est à considérer que les retombées atmosphériques ne sont collectées qu'en fin de campagne, et sont homogènes sur l'ensemble du site. En prenant le sol comme compartiment de référence, un bilan entrées-sorties est réalisé pour les deux zones (figure 4.7). Les apports atmosphériques sont majoritaires par rapport aux processus de réémission. Les sols s'enrichissent donc continuellement, et plus spécialement par les retombées sèches que par les eaux de pluie. La diminution des émissions gazeuse et particulaire doit être mise en relation avec la baisse des températures (Δ T = -5°C). Les flux en HAP observés au sein des retombées humides sont dix fois plus importantes au 14 décembre qu'au 9 novembre, tendance similaire observable pour les dépôts secs. La baisse des températures, associée à un nombre d'évènements pluvieux plus important, prédisent une concentration en HAP plus élevée dans l'atmosphère, due à un nombre de sources plus grand. Cela induit une augmentation des teneurs en HAP dans les retombées et donc dans les sols.

Bien que les sols émettent des HAP, les flux sont minoritaires par rapport aux dépôts atmosphériques. L'augmentation des teneurs en HAP dans les retombées illustre l'apparition d'une nouvelle source locale en HAP, en fin de période automnale et à l'entrée de l'hiver. Le site de l'ancienne décharge étant situé à proximité de zones pavillonnaires, c'est la mise en route des systèmes de chauffage qui est ainsi mesurable. Cette tendance devrait se vérifier en période hivernale, où cette source devrait devenir majoritaire.

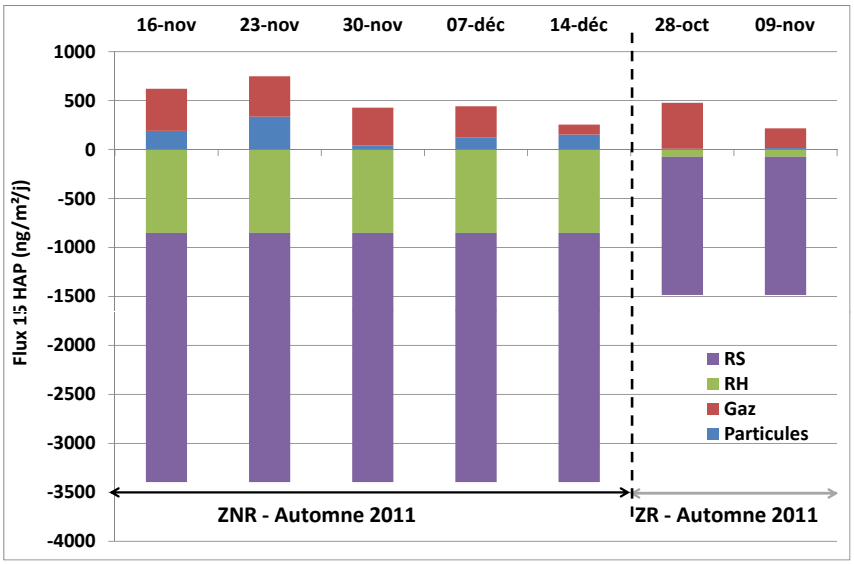


FIGURE 4.7 – À l'automne, bilans sur la somme des 15 HAP à l'interface sol-air depuis les ZNR et ZR

4.2.2 Campagne hivernale

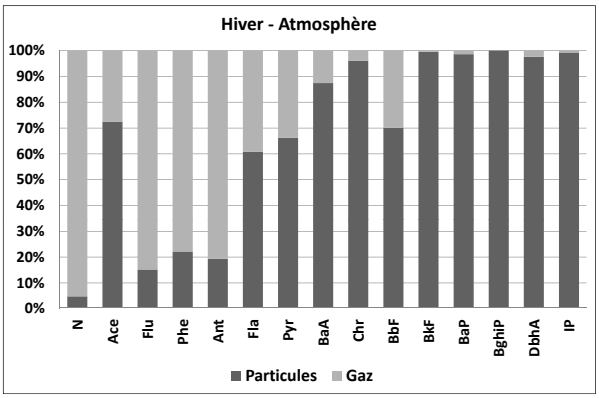
Comme pour la campagne automnale, la figure 4.8 présente l'ensemble des profils en HAP obtenus dans les retombées atmosphériques, les phases particulaires et gazeuses de l'atmosphère ainsi qu'à l'émission à partir des sols en phases gazeuse et particulaire.

Les tendances obtenues dans l'atmosphère sont comparables à celles mesurées à l'émission des sols : seuls les HAP légers se retrouvent dans la fraction gazeuse alors que tous les HAP sont présents sur les matières particulaires.

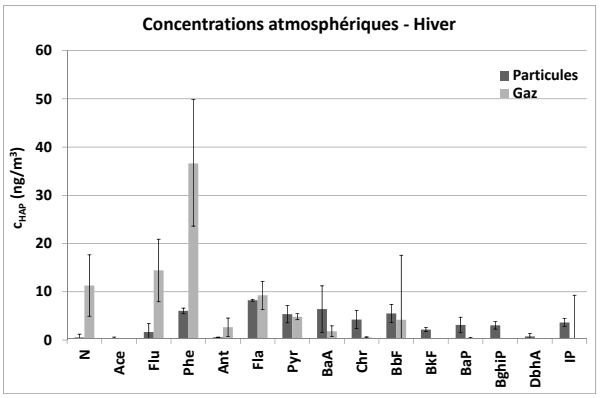
Par rapport à l'automne, les différents HAP se partagent de façon équivalente entre les retombées humides et sèches. Les eaux de pluie se sont donc chargées en HAP lourds qui sont liés aux particules atmosphériques. Cela laisse supposer qu'une fraction particulaire atmosphérique plus importante a été lessivée.

En hiver, les teneurs atmosphériques sur la somme des 15 HAP (particules + gaz) varient entre 51 et 191 ng/m^3 (figure 4.9), avec un maximum relevé le 16 février en fin d'une période froide en plaine (figure 4(c), en annexe). Ces teneurs sont comparables à celles obtenues dans d'autres vallées alpines (Jaffrezo and al., 2003). Ces concentrations élevées en HAP atmosphériques s'expliquent par un nombre plus important de sources émettrice en hiver. Le fait que le site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac se situe sous l'influence de zones pavillonnaires (chauffage domestique au bois), confirme l'hypothèse formulée dans la partie précédente, d'un impact mesurable du chauffage domestique. Bien que de nombreux HAP soient potentiellement cancérigènes, seul le benzo(a)pyrène est réglementé en phase particulaire à 1 ng/m^3. Sur l'ensemble de la période, cette valeur cible a été dépassée, avec des concentrations variant en phase particulaire, entre 2,1 et 4,3 ng/m^3 (moyenne à $2,7 \pm 0,8\, ng/m^3$).

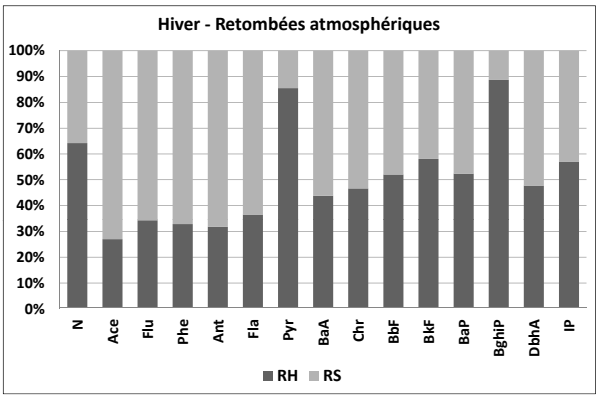
Par rapport à la campagne précédente, les sols étaient gelés, durant l'hiver 2012. Les températures proches de zéro degré Celsius ne favorisent pas les émissions. À l'exception du 3 février, les flux totaux émis depuis la ZNR sont près de deux fois plus importants que ceux de la ZR, et varient respectivement entre 800 et 2 300 $ng/m^2/j$, et contre 1 000 à 1 493 $ng/m^2/j$. La phase gazeuse représente entre 33 et 83 % des émissions aussi bien pour la ZNR que pour la ZR. Les variations journalières des températures et de l'humidité de l'air indiquent un temps sec. Malgré des conditions climatiques défavorables à la remobilisation, depuis les sols, des polluants



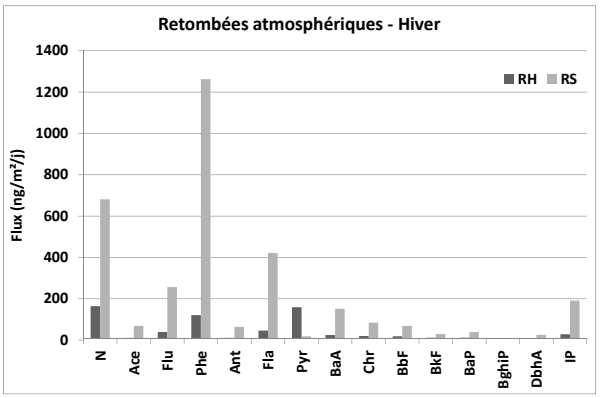
(a) Atmosphère - Profil



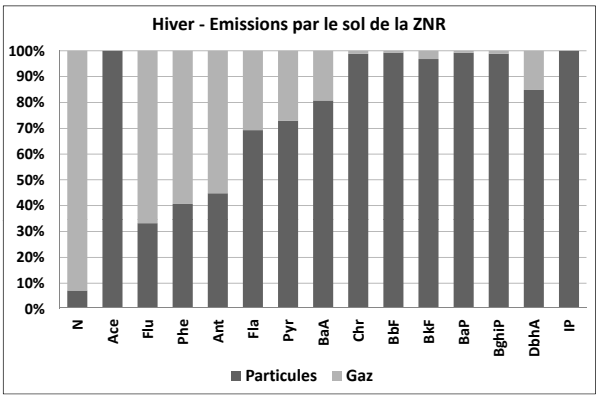
(b) Atmosphère - Concentrations



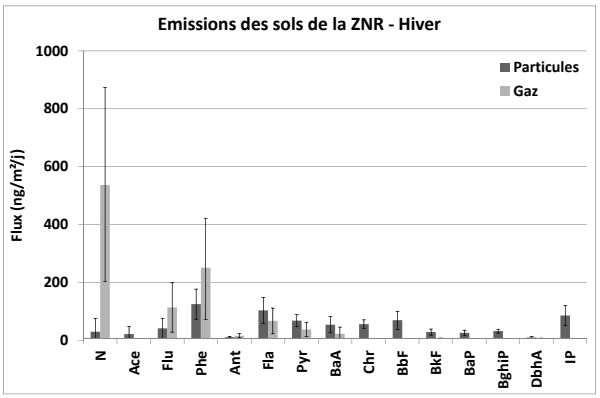
(c) Retombées totales - Profil



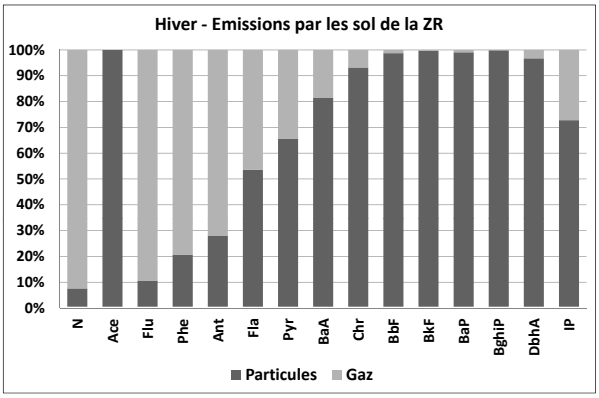
(d) Retombées totales - Flux



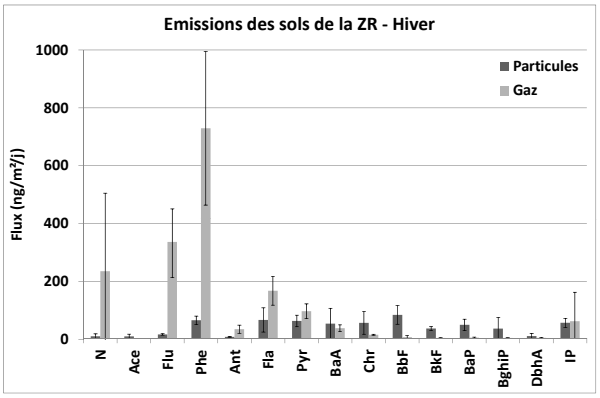
(e) Emissions ZNR - Profil



(f) Emissions ZNR - Flux



(g) Emissions ZR - Profil



(h) Emissions ZR - Flux

FIGURE 4.8 – En hiver : (a-b) & (c-d) profils en HAP obtenus dans l'atmosphère et les retombées, et ceux déterminés à l'émission depuis les sols de la partie polluée (e-f) et de la zone réhabilitée (g-h).

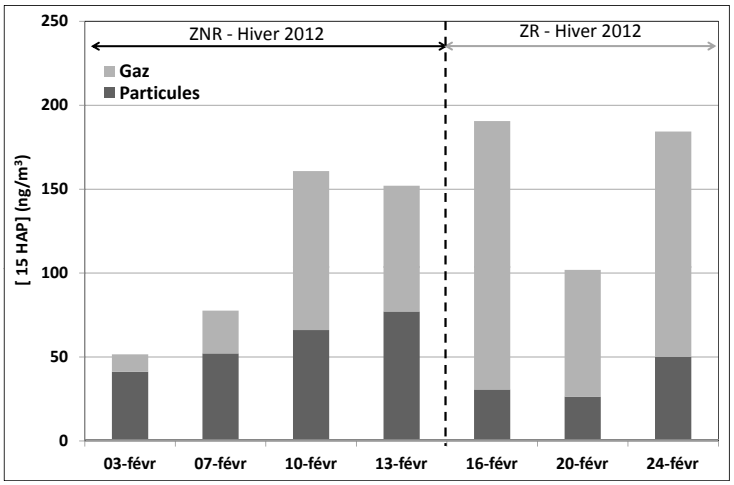
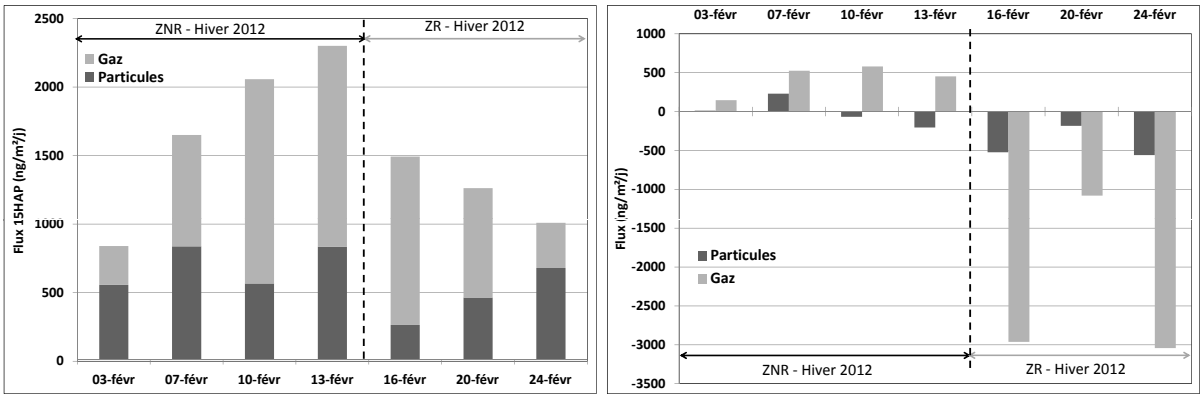


FIGURE 4.9 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en hiver



(a) Emissions "brutes" (b) Emissions sans apport latéral

FIGURE 4.10 – Émission de la somme des 15 HAP gazeux et particulaires depuis les ZNR et ZR en hiver (a) données brutes. (b) flux où les teneurs atmosphériques ont été retranchées

en phase gazeuse, les flux mesurés sont supérieurs à ceux de l'automne. Plusieurs hypothèses expliquent cette observation : (i) un apport atmosphérique latéral dû à une enceinte non totalement hermétique ; (ii) un phénomène érosif plus important. Les sols étant gelés, l'entrainement de particules, non prises dans la glace, sera favorisé pour un même débit de pompage. Pour vérifier la première hypothèse, nous avons retranché les concentrations en HAP de l'atmosphère à celles obtenues à l'émission, phase à phase. Si la différence est négative, les mesures à l'émission sont plus faibles que la concentration moyenne environnante, il n'y aurait alors aucun apport latéral (figure 4.10(b)). Pour la zone réhabilitée, la différence de flux est négative alors que pour la partie polluée, elle est positive. La présence de végétation confine le prélèvement et limite les apports latéraux. En revanche sur la ZNR, sur un sol arasé, l'air ambiant est capté et participe potentiellement à la charge polluante émise par les sols.

Pour valider ces données, une deuxième campagne a été réalisée uniquement sur la partie non réhabilité au mois de mars 2013 (fin d'hiver). Deux fugacimètres ont été mis côte à côte, l'un posé directement au sol et protégé par une tente, le second surélevé de 3 cm. La principale différence entre les campagnes hivernales de 2012 et 2013, est la température de l'air qui est demeurée toujours positive en 2013 (autour de 5 °C), avec des sols non gelés. De plus, la

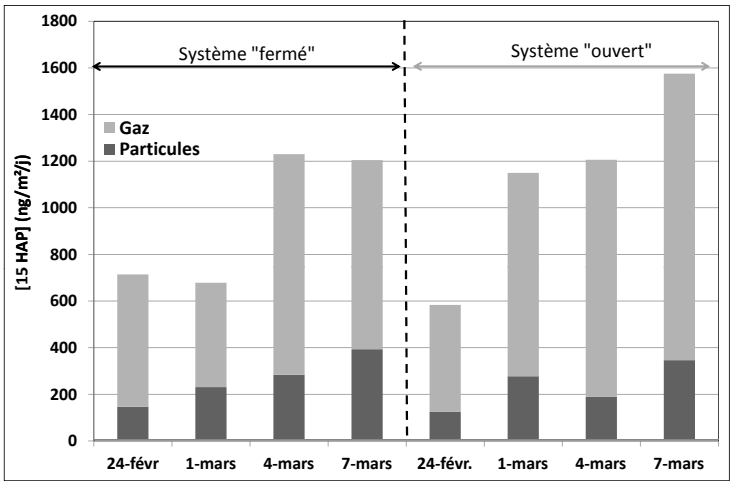


FIGURE 4.11 – Comparaison du système de prélèvement sur le flux de HAP émis par les sol mesurées en hiver à partir de la ZNR

région a subi, au cours de la période d'échantillonnage, un pic de pollution aux particules fines, conséquence de masses d'air stables. La figure 4.11 compare les émissions des sols de la ZNR en fonction du dispositif utilisé. À l'exception du 24 février, les flux en HAP sont plus importants pour le système ouvert. Au début de la campagne, les deux fugacimètres étaient protégés par une tente, celle-ci ayant été retirée par la suite pour le préleveur surélevé afin de se rapprocher des conditions passées (protection par une toile cirée posée sur des tréteaux). Comme vu précédemment, quelque soit le système, les flux en HAP gazeux émis par les sols sont supérieurs à ceux associés aux particules. Les concentrations sur la somme des 15 HAP varient entre 42 et 96 ng/m^3 pour le système fermé, entre 41 et 113 ng/m^3 pour le pompage surélevé et, entre 45 et 72 ng/m^3 dans l'atmosphère. Cela signifie qu'en hiver, le sol et l'atmosphère sont proches des conditions d'équilibre. Cependant si l'obtention de concentrations en HAP équivalentes entre l'air et les émissions confirment l'hypothèse d'équilibre, cette dernière doit encore être vérifiée au cours d'autres saisons. En considérant que le système clos ne l'est pas suffisamment, il serait alors nécessaire de retrancher les teneurs atmosphériques aux émissions issues des sols. Les concentrations à l'émission s'étayeraient alors de 1 à 20 ng/m^3 d'air. Cette seconde campagne confirme que le préleveur ouvert collecte une partie de l'air environnant mais que la question se pose pour le système clos. Cependant, les travaux menés dans la littérature (Cabrerizo et al., 2009; Meijer et al., 2003a) ont toujours été réalisés en surélevant le préleveur, ce qui laisse penser qu'il existe un biais dans les techniques de prélèvement publiées.

En prenant le sol comme milieu de référence, la figure 4.12 établit le bilan entrées-sorties, de la période hivernale. Les retombées atmosphériques sont majoritaires avec une prédominance des dépôts secs. Les flux sont, en moyenne, deux fois plus importants que ceux mesurés à l'émission en HAP des sols. Sur la période comprise entre le 13 et le 24 février 2012, aucun évènement pluvieux n'a été enregistré, réduisant les flux globaux de 3877 à 2896 $ng/m^2/j$. Par rapport à ceux estimés à l'automne, ils sont 1,5 fois plus élevés, ce qui peut s'expliquer par un nombre de sources et des teneurs atmosphériques plus importants.

En hiver, l'influence du chauffage est importante sur les teneurs atmosphériques en HAP. Les dépôts secs et humides se chargent en polluants et font du sol le réceptacle final de la pollution. Bien qu'un flux à l'émission soit mesurable, il est négligeable par rapport aux apports.

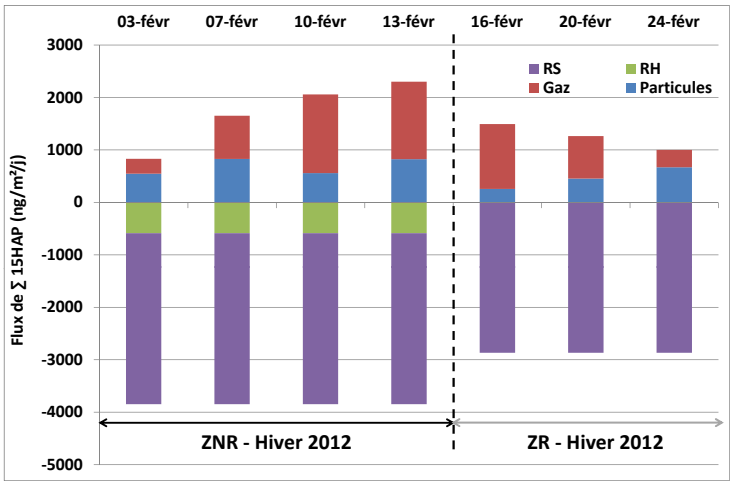


FIGURE 4.12 – Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis les ZNR et ZR en hiver (à noter émissions des sols "brutes")

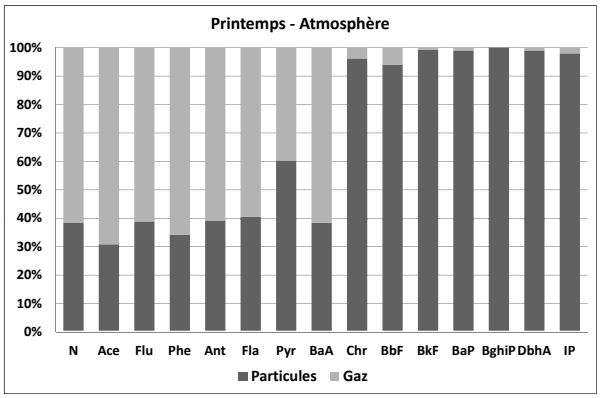
4.2.3 Campagne printanière

De la même manière que pour les saisons précédentes, la figure 4.13 donne les profils en HAP dans le compartiment atmosphérique et à l'émission depuis les sols. À l'émission, les profils entre la ZNR et la ZR diffèrent au niveau du partage gaz-particules des HAP à 4 cycles, notamment. Par rapport à l'hiver, moins de HAP lourds sont lessivés par les eaux météoriques, supposant que les concentrations en HAP particulaires sont plus faibles au printemps.

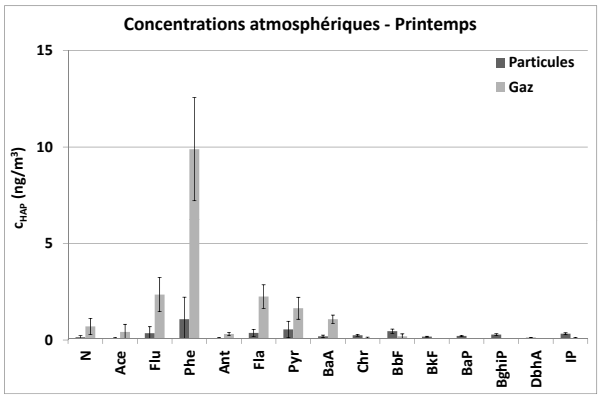
Au printemps, les teneurs atmosphériques en HAP gazeux et particulaires varient entre 14 et 37 ng/m^3, comparables aux données de la littérature (Motelay-M. et al., 2006; Air Rhone-Alpes, 2007; Mandalakis et al., 2002). La phase particulaire est toujours minoritaire et correspond à 20 % de la charge polluante. Une baisse de moitié est observée par rapport à l'hiver. Cela suppose une baisse de la fraction particulaire atmosphérique qui sera plus difficilement transférée vers les sols associés aux retombées humides. De plus, les teneurs moyennes en HAP atmosphériques (gaz + particules) ont diminué d'un facteur 7 par rapport à la période hivernale. Les émissions primaires polluantes sont donc plus faibles. Les températures étant passées de 5 à 16 ˚C (figure 4(e), en annexe), les sources de type chauffage sont supposées avoir fortement diminuées.

Lors de la campagne d'échantillonnage, les flux de HAP émis depuis la ZNR sont deux fois plus importants que ceux mesurés depuis la ZR et varient respectivement entre 413 et 626 $ng/m^2/j$ et entre 142 et 284 $ng/m^2/j$. Les concentrations par mètre cube d'air pompé sont en moyenne de 31 ng/m^3 pour la ZNR et de 10 ng/m^3 pour la ZR. Sur la zone recouverte, les teneurs en HAP mesurées sous le fugacimètre sont nettement plus faibles que celles de l'atmosphère. La transposition des concentrations en flux confirme que les émissions mesurées proviennent bien uniquement des sols, et non d'apports latéraux comme supposé lors de la campagne hivernale. Pour la partie polluée, les flux supérieurs s'expliquent par un stock en HAP plus grand dans les sols, ce qui facilite leur réémission vers l'atmosphère. La dépression créée sous le préleveur ne favorise pas le balayage du sol par l'atmosphère environnant.

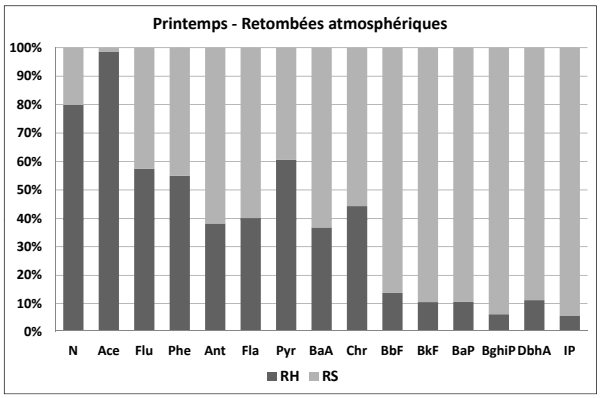
Comme précédemment, la figure 4.16 établit le bilan entrées-sorties des échanges à l'interface sol-air. Les retombées atmosphériques sont toujours la voie de transfert préférentielle, notamment par l'intermédiaire des retombées sèches. Par rapport aux processus d'émissions, les dépôts atmosphériques apportent entre 2 et 9 fois plus de HAP (écart minimal depuis la ZNR) aux sols comparé aux HAP réémis par ce compartiment. Les apports atmosphériques printaniers



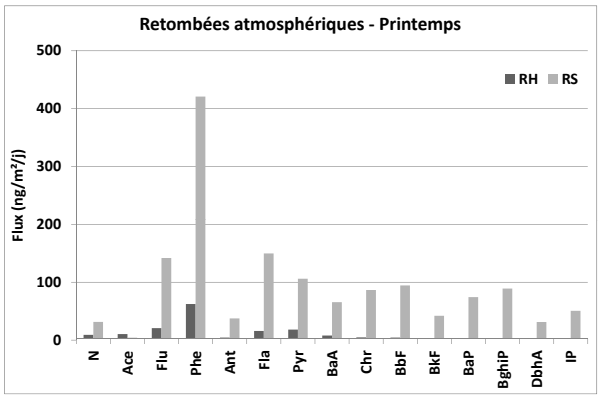
(a) Atmosphère - Profil



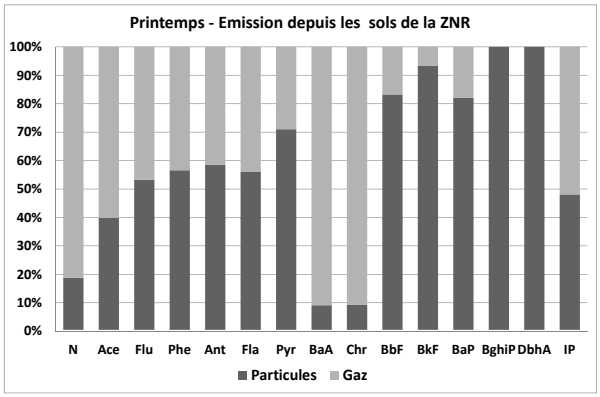
(b) Atmosphère - Concentrations



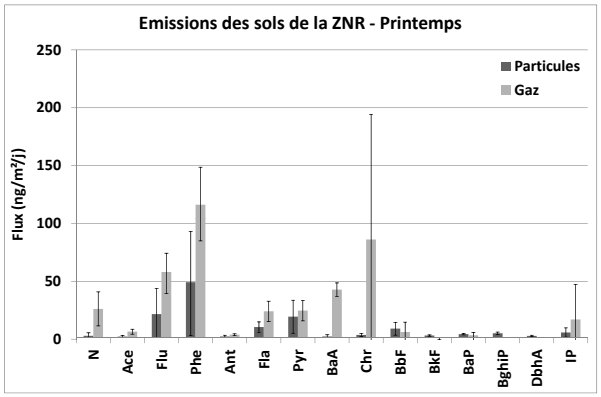
(c) Retombées totales - Profil



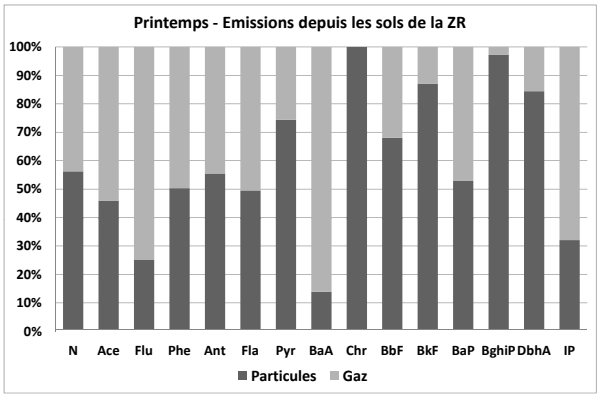
(d) Retombées totales - Flux



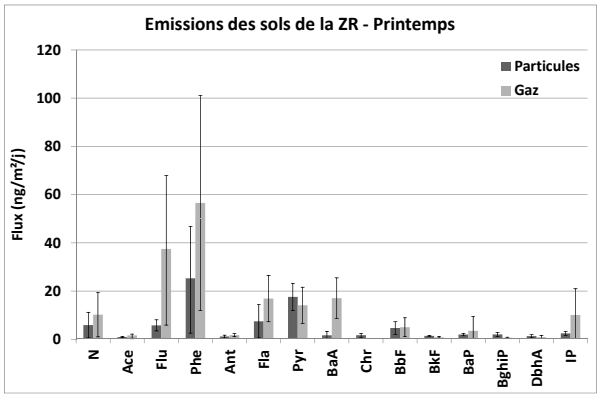
(e) Emissions ZNR - Profil



(f) Emissions ZNR - Flux



(g) Emissions ZR - Profil



(h) Emissions ZR - Flux

FIGURE 4.13 – Profils en HAP au printemps (a-b) dans l'atmosphère, (c-d) les retombées atmosphériques, émis (e-f) par les sols de la ZNR et (g-h) par les sols de la ZR

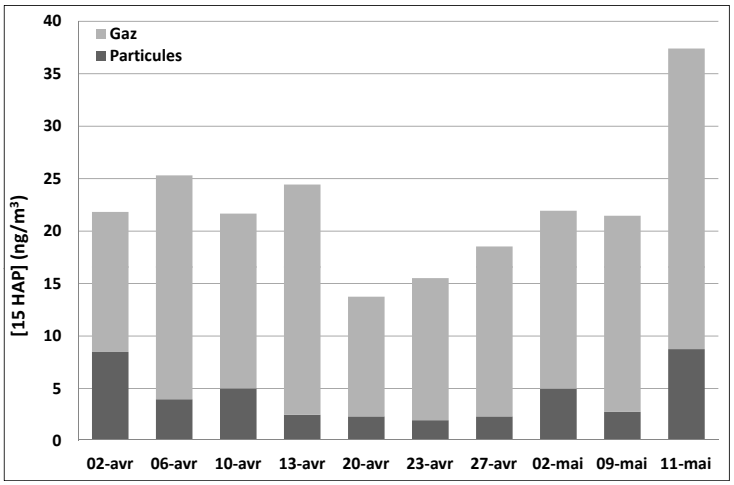


FIGURE 4.14 – Teneurs atmosphériques en HAP gazeux et particulaires au printemps

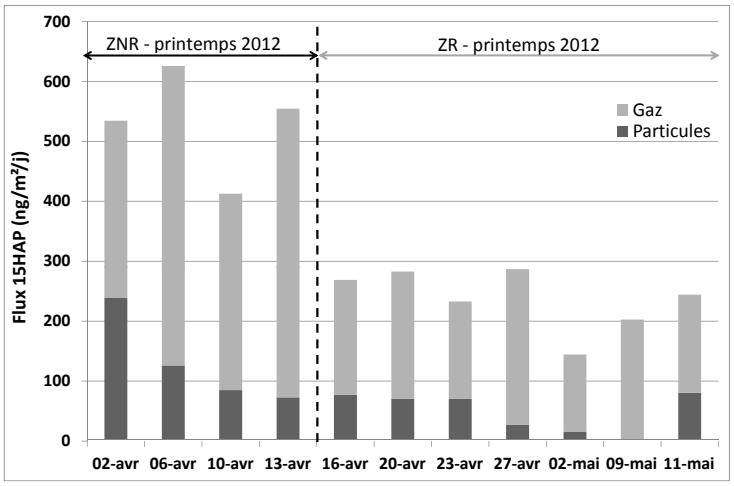


FIGURE 4.15 – Émission de HAP (gaz + particules) depuis les ZNR et ZR au printemps

sont moins importants que lors des saisons précédentes (automne et hiver), représentant un flux moyen de 1760 $ng/m^2/j$).

Le sol apparait toujours comme un puits pour la pollution atmosphérique. Les processus de réémission des HAP sont, au cours de cette saison printanière, démontrés être indépendants de tout apport atmosphérique extérieur au préleveur. Plus le sol est pollué, plus les émissions en HAP à partir des sols sont importantes. La diminution de la fraction hydrophobe dans les eaux de pluie s'explique par une fraction atmosphérique particulaire moins importante qu'en hiver. Cette campagne confirme le lien qu'il existe entre les flux de dépôts et les teneurs atmosphériques.

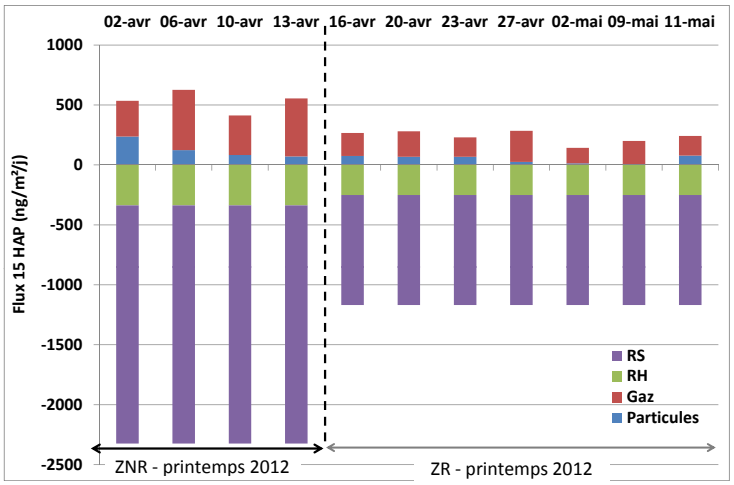


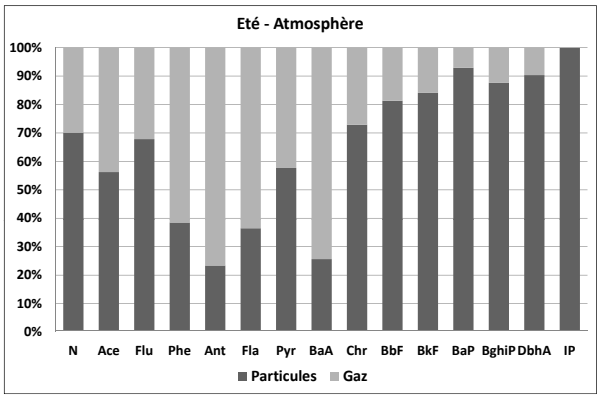
FIGURE 4.16 – Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis la ZNR et la ZR au printemps

4.2.4 Campagne estivale

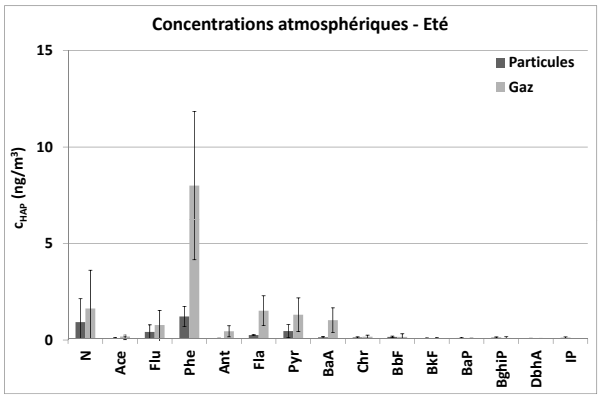
Les profils estivaux sont donnés par la figure 4.17. Comme au printemps, les HAP les plus lourds sont transférés préférentiellement par voie sèche alors que pour des saisons plus humides une équipartition était observée. Dans le compartiment atmosphérique, les HAP à 4 cycles se trouvent en phase gazeuse alors qu'en hiver ils sont présents associés aux particules : cela confirme que le coefficient de partage particule-gaz dépend des conditions météorologiques saisonnières (T, RH). À l'émission depuis la partie non réhabilitée de la décharge, est observable des molécules à plus de 5 noyaux qui se retrouvent en phase gazeuse. Sous le préleveur, la condensation est visible, malgré l'ombrage créé par la tente. Quelque soit le site, à chaque changement de dispositif, les mousse polyuréthane étaient saturées d'eau. Les échanges ne sont plus seulement sous forme gazeuse et particulaire mais également en association avec, qui facilite le transfert de composés lourds. Les variations thermiques estivales favorisent l'évapotranspiration des sols. Ce phénomène est moins visible pour la partie réhabilitée du fait d'un stock en HAP plus faible.

Dans l'atmosphère, les concentrations sur la somme des 15 HAP (gaz + particules) varient entre 8 et 20 ng/m^3 (maximum relevé le 17 juillet 2012). Comme au printemps, la phase gazeuse représente près de 80% de la charge polluante. Les teneurs estivales mesurées sont cependant plus faibles. En été, les sources d'émission primaire en HAP sont moins nombreuses et les processus de photo-oxydation sont importants, ce qui favorisent la dégradation des HAP dans l'atmosphère (Nikolaou et al., 1984). Au 20 juillet, la température moyenne était de 30 °C (figure 4(g), en annexe) et l'ensoleillement maximal, favorisant la dégradation des HAP (concentrations minimales).

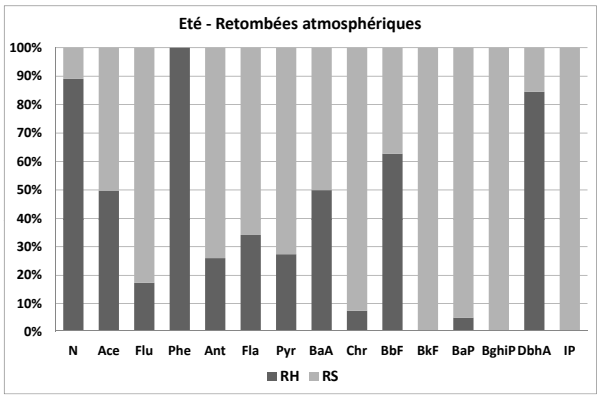
À l'exception du 30 mai, les flux de HAP émis depuis les sols de la ZNR sont 2,4 fois plus élevés que ceux de la ZR. Ils varient respectivement entre 185 et 753 $ng/m^2/j$ et entre 75 et 301 $ng/m^2/j$, soit en moyenne une concentration par mètre cube d'air pompé de 29 et 19 ng/m^3. Pour la zone polluée, une hausse des émissions des sols est observable entre le 17 et le 30 mai, alors que le phénomène est inverse pour le secteur réhabilité, avec une diminution des concentrations de 24 à 17 ng/m^3. Dans les deux cas, la température moyenne augmente et passe de 25 à 30 °C (en annexe, figure 4(g)). La couverture du sol peut expliquer ces différences. En effet, la ZNR est constituée de remblais faiblement végétalisés, les conditions météorologiques (ensoleillement / température) ont un impact direct sur le sol. Une augmentation de la température favorise l'évaporation de la solution du sol, et donc l'entrainement des polluants. En revanche, la ZR possède au-dessus des remblais de la terre végétale recouverte d'herbes. L'eau du sol s'évapore



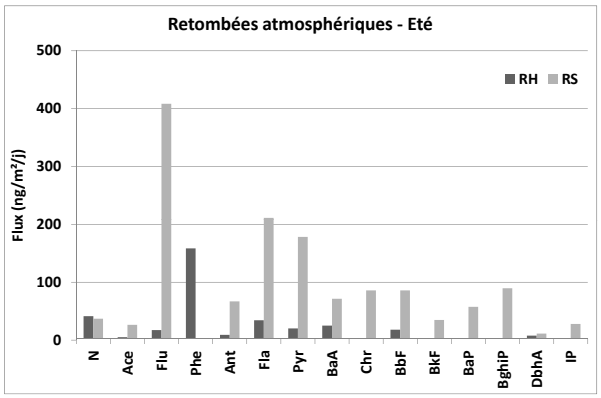
(a) Atmosphère - Profil



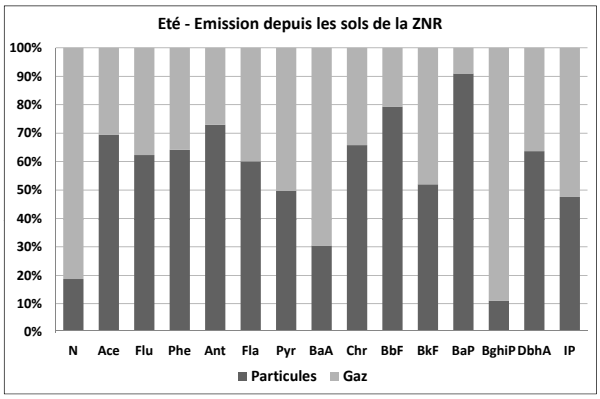
(b) Atmosphère - Concentrations



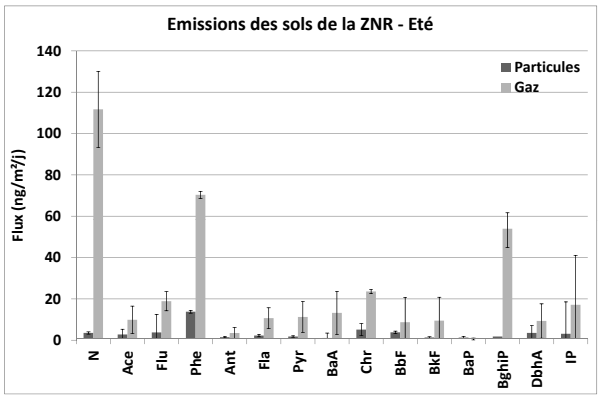
(c) Retombées totales - Profil



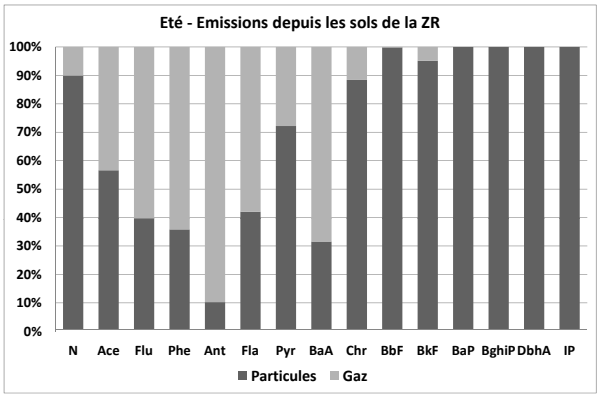
(d) Retombées totales - Flux



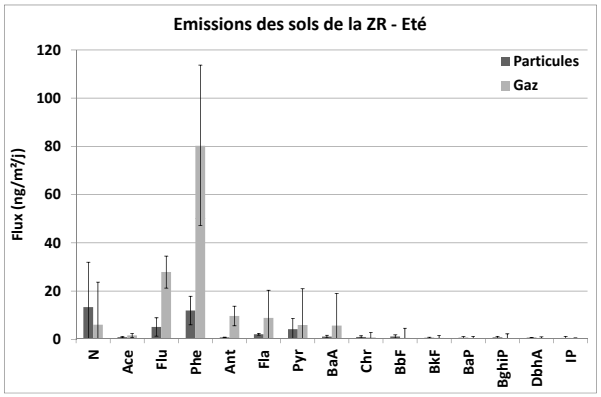
(e) Emissions ZNR - Profil



(f) Emissions ZNR - Flux



(g) Emissions ZR - Profil



(h) Emissions ZR - Flux

FIGURE 4.17 – Profils en HAP en été (a-b) dans l'atmosphère, (c-d) dans les retombées atmosphériques, (e-f) dans les émissions des sols de la ZNR et (g-h) dans les émissions des sols de la ZR

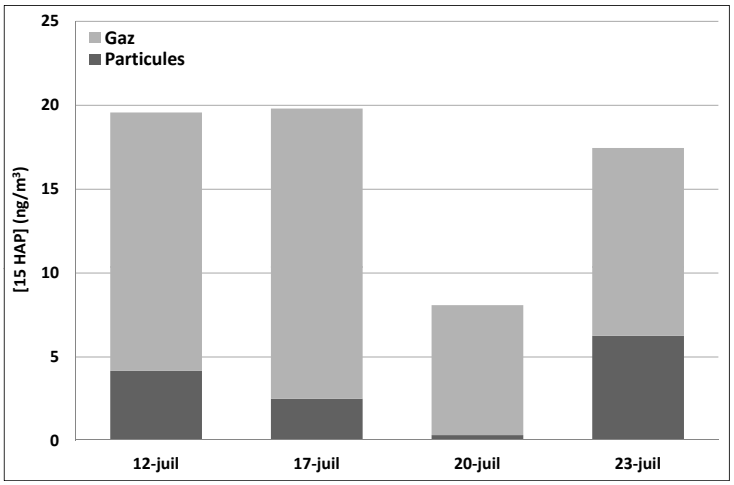


FIGURE 4.18 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en été

moins, directement grâce à la végétation ayant absorbée cette eau. Ce transfert indirect de l'eau du sol limite donc le transfert de la pollution en HAP du sol vers l'atmosphère.

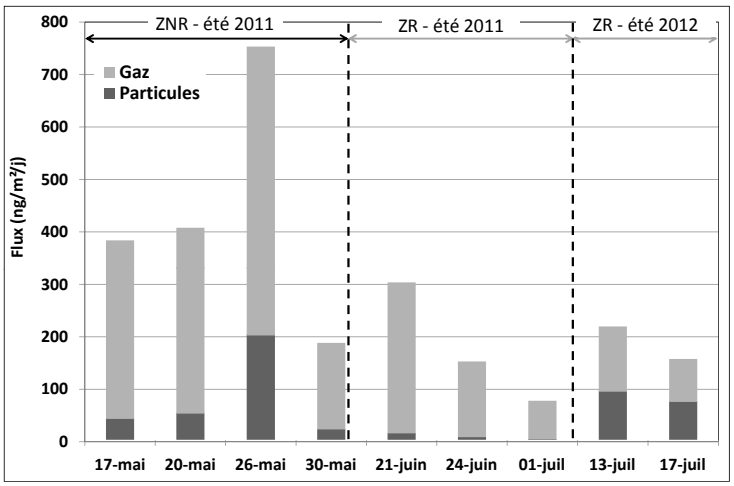


FIGURE 4.19 – Émissions de HAP gazeux et particulaires depuis les ZNR et ZR en été

La figure 4.20 établit le bilan entrées-sorties des flux estivaux à l'interface sol-air. En été, les évènements pluvieux sont rares mais intenses, favorisant le lessivage de la pollution atmosphériques. Le flux de dépôts secs apparait majoritaire et représente 87 % des retombées atmosphériques totales (flux variant entre 1 215 et 1 881 $ng/m^2/j$). Par rapport aux émissions issues des sols, l'atmosphère apporte entre 3,6 et 8,6 fois plus de polluants que le sol n'en perd. Même en été où les conditions climatiques favorisent le phénomène de réémission à partir des sols, cette voie de transfert est secondaire. Le sol de la décharge constitue bien un puits en polluants.

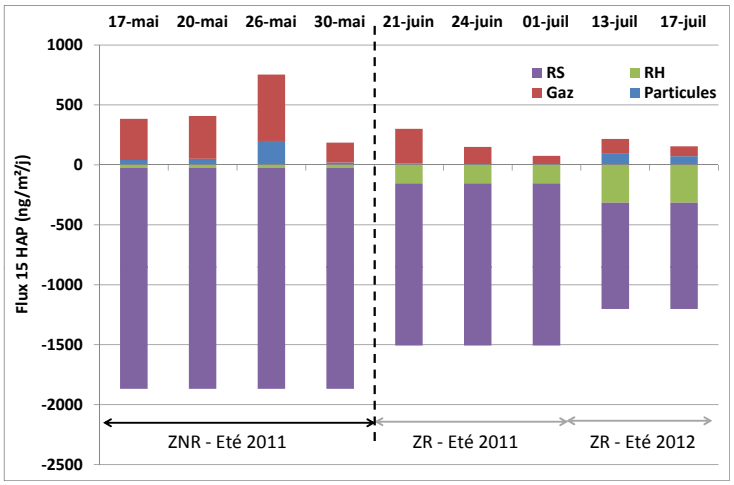


FIGURE 4.20 – Bilan de la somme des 15 HAP à l'interface sol-air depuis la zone non réhabilitée et réhabilitée en été

4.2.5 Effets de la réhabilitation de la décharge sur les échanges sol-air

Les paragraphes précédents ont permis d'observer les évolutions saisonnières des flux de HAP à l'interface sol-air. La figure 4.21 représente les données entrées-sorties moyennes pour chaque saison.

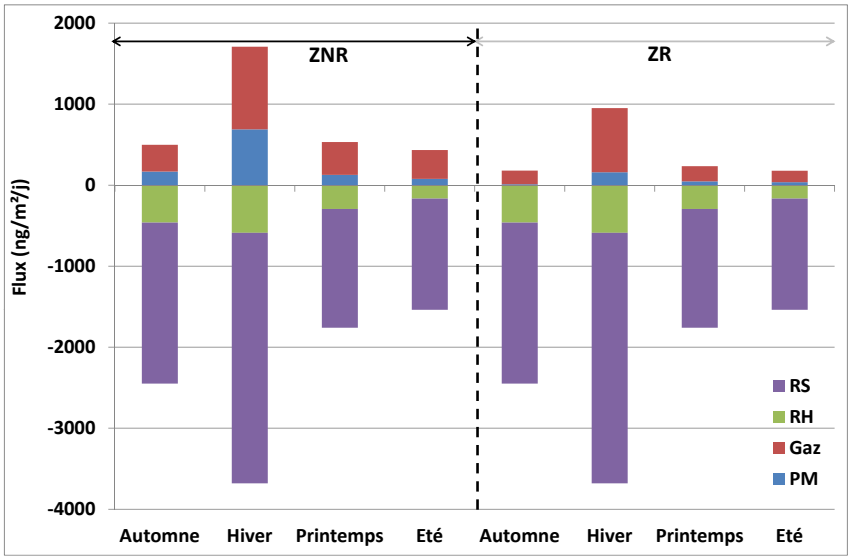


FIGURE 4.21 – Bilan annuel des entrées sortie à l'interface sol-air sur le site de l'ancienne décharge

En hiver, l'atmosphère est fortement impactée par les activités humaines. Les concentrations atmosphériques enregistrées sont les plus élevées du fait d'un nombre plus important de sources primaires (combustion pour le chauffage domestique, s'additionnant à l'activité industrielle et au trafic routier). Au cours des saisons plus chaudes, ces teneurs sont constantes et caractéristiques

d'un milieu urbain à suburbain (Motelay-M. et al., 2004; Mandalakis et al., 2002).

Les retombées atmosphériques sont toujours la voie de transfert préférentielle vers le sol de la décharge, notamment par l'intermédiaire des retombées sèches. Les flux varient au cours de l'année en fonction des conditions météorologiques et des teneurs atmosphériques en polluant. En hiver, les masses d'air sont stables, avec ces phénomènes d'inversions thermiques dans les vallées de montagne. Pour se déposer au sol, un polluant subit une succession de résistances (annexe A). Plus celles-ci seront faibles, plus le dépôt sera facilité, ce qui est le cas en hiver. Par rapport aux données de la littérature (Garban et al., 2002; Franz et al., 1998; Rossini et al., 2005), les flux de dépôts sont caractéristiques de zones suburbaines.

Quelque soit la saison, les émissions de HAP en phase gazeuse depuis les sols de la ZNR sont supérieures à celles de la ZR. En comparant les profils obtenus, la phase particulaire résulte de l'érosion des sols, alors que la phase gazeuse remobiliserait les composés récemment déposés et associés à la solution du sol et aux gaz du sol. Cependant, ce phénomène est de 5 à 10 fois moins importants que celui des dépôts atmosphériques. La réhabilitation paysagère s'avère limiter de manière significative la remobilisation des polluants vers l'atmosphère, en réduisant d'un facteur 2 les émissions de HAP par les sols, quelque soit la saison. À l'exception de l'hiver où les flux de HAP réémis par les sols sont les plus importants, le printemps apparait comme la saison où les émissions sont maximales. La partie 3.4 a permis de montrer que quand l'humidité de sol était forte, les émissions en phase gazeuse le sont également. À la sortie de l'hiver, les sols sont très humides, l'évapotranspiration est importante et favorise le transfert des polluants vers l'atmosphère. Les émissions sont donc maximales pour des sols très humides, ce qui confirme bien ici l'étude de terrain. Les flux sont inférieurs au cours de l'été, car l'humidité des sols devient plus faible qu'au printemps, nécessitant la désorption des HAP associés aux particules du sol. L'humidité des sols apparait donc plus important que la température sur le terrain.

L'hiver est une saison particulière avec des flux surfaciques maximaux. Un facteur 5 existe vis-à-vis des autres saisons qui peut-être induit soit par un problème analytique temporaire soit à des apports latéraux non négligeables, mais qui n'est cependant pas observé lors des autres saisons. Un autre phénomène pourrait être une réémission immédiate des HAP tombés au sol lors de cette période, qui instaure un équilibre parfait atmosphère-sol.

Les sols de l'ancienne décharge du Viviers du Lac sont le réceptacle de la pollution atmosphérique, bien qu'ils puissent relarguer une partie de ce stock. Les profils en polluants dans les sols confirment leur histoire. **Par an**, les sols de **la ZNR perdent 386** $\mu g/m^2/an$ **de HAP, ceux de la ZR 188** $\mu g/m^2/an$ **, alors qu'ils en reçoivent tous deux la même quantité soit 1 148** $\mu g/m^2/an$. Les sols retiennent pour la ZNR, 67% des apports atmosphériques alors que la ZR en stocke plus de 84%.

L'effet de la réhabilitation est mesurable sur les échanges sol-air et permet une diminution de moitié des flux de polluants émis.

4.3 Site de montagne du Massif des Bauges : Refuge de Crolles

Situé dans le massif des Bauges, le plateau du Revard est un système karstique, alimentant les eaux du Bassin Versant du lac du Bourget. Cette chaine fait barrière aux mouvements atmosphériques ouest-est, générant des précipitations pluvio-nivales importantes. Associées à de faibles températures, ces zones de montagne sont des pièges pour la pollution atmosphérique. Le figure 4.22 schématise la zone d'étude : situé à proximité du parking du domaine de ski nordique de Savoie - Grand Revard, le trafic routier est susceptible d'impacter périodiquement les échantillonnages.

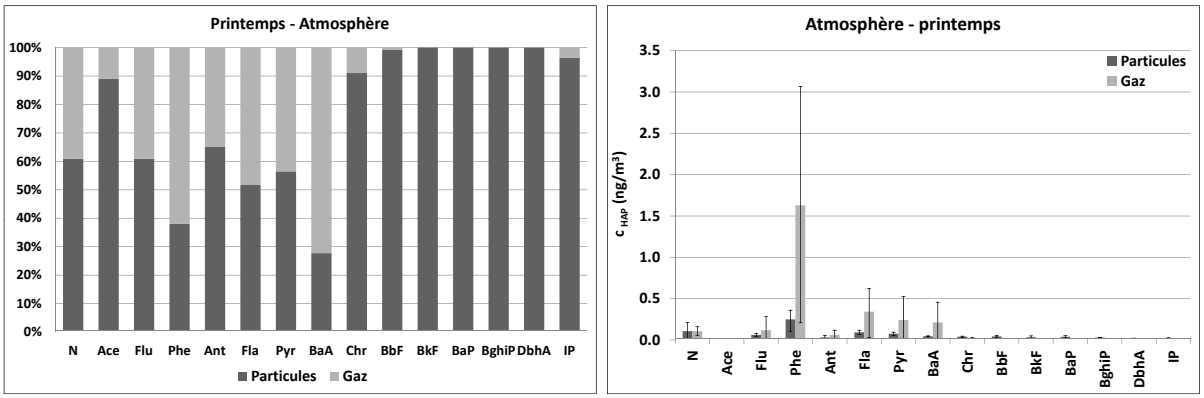
FIGURE 4.22 – Schéma conceptuel du plateau du Revard (étoile : point d'échantillonnage)

Comme pour le site de l'ancienne décharge, pour chaque saison, un bilan entrées-sorties à l'interface sol-air est réalisé en prenant le sol comme milieu de référence.

4.3.1 Campagne printanière

La figure 4.23 donne le partage des 15 HAP ciblés par l'UE entre les phases gazeuse et particulaire, ainsi que les concentrations respectives pour chaque composé. Associés aux particules l'ensemble des HAP sont mesurés avec une dominance du phénanthrène et des composés à 4 cycles aromatiques (FLA, PYR). En phase gazeuse, ne sont retrouvés que les composés les plus volatils (< CHR), le phénanthrène apparait toujours comme le composé majoritaire.

Les teneurs atmosphériques (gaz + particules) sur le site d'étude de montagne varient entre 1 et 6 ng/m^3. Ces données sont comparables à un site rural éloigné de sources primaires d'émission (Mandalakis et al., 2002; Weiss et al., 2006). La phase gazeuse est majoritaire et correspond à plus de 70% de la charge polluante. Les teneurs en HAP particulaires restent constantes au cours du temps, en moyenne à 0,7 ng/m^3. Ces valeurs sont similaires à celles relevées en vallées alpines lors du programme POVA (Jaffrezo and al., 2003). Deux pics observables le 21 mai 2012 et le 5 juin 2012, sont directement corrélés avec une baisse temporaire des températures (passage de 15°C à 10°C (figure 6(a), en annexe)). À quelques kilomètres du site de prélèvement se trouvent des zones d'habitations. En zone de montagne, les feux de cheminée sont démontrés être les premières sources de chauffage, une remise en route temporaire des systèmes de chauffage peut expliquer cette hausse. Le site d'étude n'étant pas directement dans la zone d'influence, les panaches se sont dilués dans l'atmosphère, limitant l'augmentation des concentrations atmosphériques. Les teneurs atmosphériques sont près de cinq fois plus faibles que celles mesurées



(a) Partition des HAP (b) Concentrations atmosphériques

FIGURE 4.23 – HAP dans l'air du massif des Bauges, au printemps. (a) Partage gaz-particules, (b) concentrations dans l'air

sur le site de l'ancienne décharge, confirmant l'éloignement de la zone, des sources primaires de pollution.

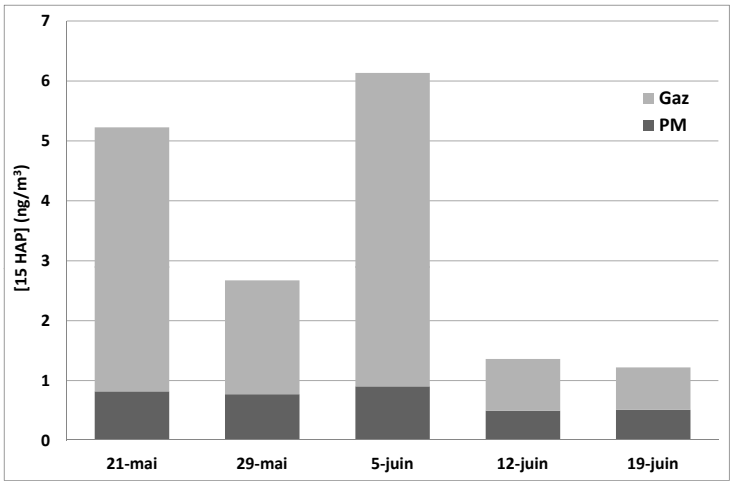
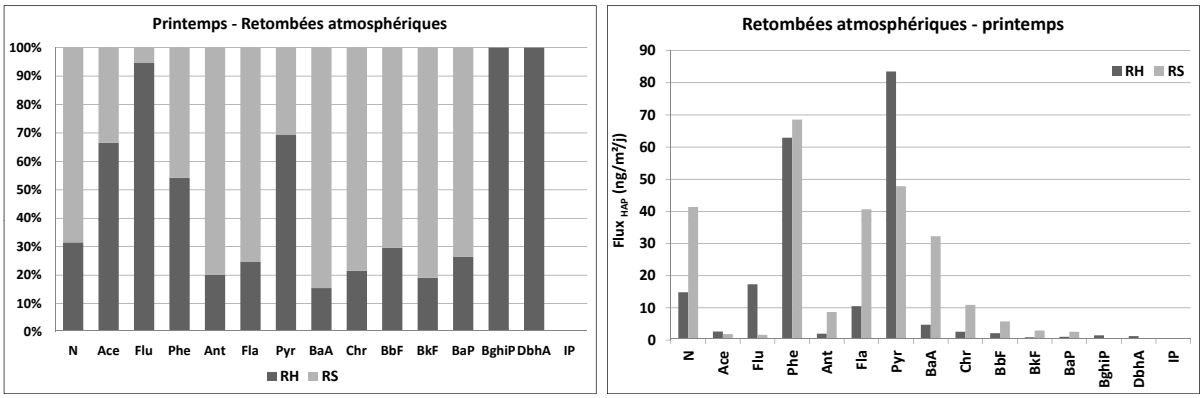


FIGURE 4.24 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires au printemps, sur le site des Bauges

Comme pour le compartiment atmosphérique, la figure 4.25 donne le partage retombées humides - dépôts secs des HAP, ainsi que les flux associés. Les dépôts humides (RH) transfèrent au sol en majorité les HAP les plus solubles (< CHR). L'extraction des eaux de pluie ayant été réalisée sur de *l'eau non filtrée*, la présence de HAP à plus de 5 cycles aromatiques confirme que la pluie intercepte une partie de la charge particulaire atmosphérique. Cependant cette fraction est minoritaire et ne représente que 2% du flux global de HAP. L'indénopyrène, bien que quantifié dans la fraction particulaire atmosphérique ($c_{PMair} \approx 0{,}01\ ng/m^3$), n'a pas été détecté dans les échantillons. Soit ce composé a été intercepté par la canopée, soit les concentrations étaient trop faibles pour être quantifiables ($c_{RH} <$ LD). Le flux global pour la somme des 15 HAP est de 203 $ng/m^2/j$.

Dans les retombées sèches (RS), l'ensemble des 15 HAP est quantifié (à l'exception de l'IP). Le phénanthrène et les composés à 4 cycles aromatiques (FLA et PYR) dominent. Les composés lourds (> CHR) représente 4% du flux global en HAP. Le profil obtenu pour les dépôts secs



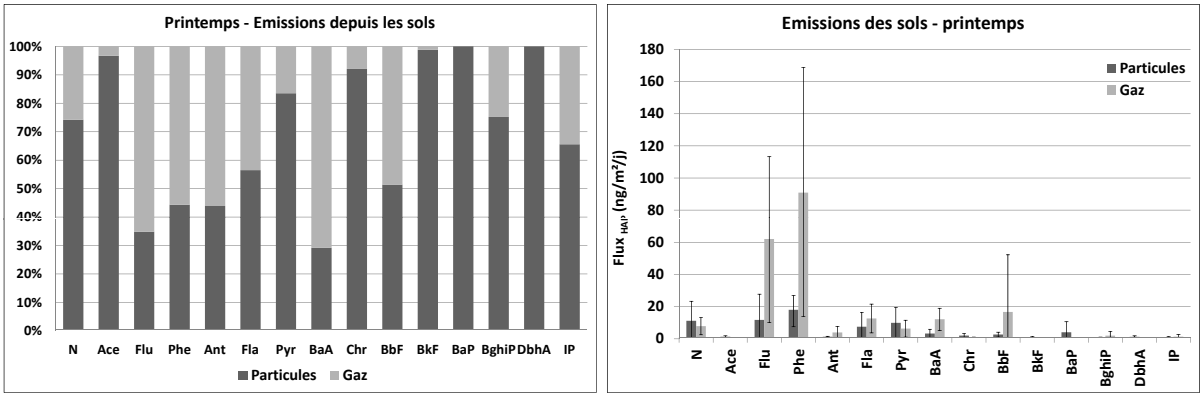
(a) Partition RH-RS (b) Flux de HAP

FIGURE 4.25 – HAP dans les retombées atmosphériques printanières, sur le site de montagne. (a) Partition entre les dépôts secs et humides, (b) flux globaux en HAP

est comparable à celui estimé dans la phase particulaire atmosphérique. Les retombées atmosphériques sont conditionnées par les teneurs en HAP dans l'atmosphère. Le flux global en HAP dans les retombées sèches est de 262 $ng/m^2/j$.

Les profils en HAP des sols de montagne ont été décrits dans la partie 2.5.4.1. Les émissions de sols ont été mesurées sur le terrain à partir d'un **sol brun.** Il présente un équipartage des HAP, avec une légère dominance du phénanthrène. Les teneurs mesurées pour la somme des 15 HAP ciblés sont de 560 ± 242 $\mu g/kg$ de sol sec.

La figure 4.26 illustre le partage gaz-particules des HAP émis par les sols, ainsi que les flux correspondants. En phase particulaire, l'ensemble des HAP est collecté avec une dominance du phénanthrène, du fluoranthène et du pyrène. Les HAP lourds (> CHR) représentent 10% de la charge globale associée aux particules. Les flux en phase particulaire sont compris entre 13 et 154 $ng/m^2/j$. Le profil en phase particulaire est superposable à celui obtenu dans les sols bruns. La fraction particulaire de HAP lourds est cependant 2 fois plus faible que dans les sols. Les particules émises par les sols résultent de l'érosion de ce compartiment mais une partie du stock en HAP des sols est difficilement remobilisable.

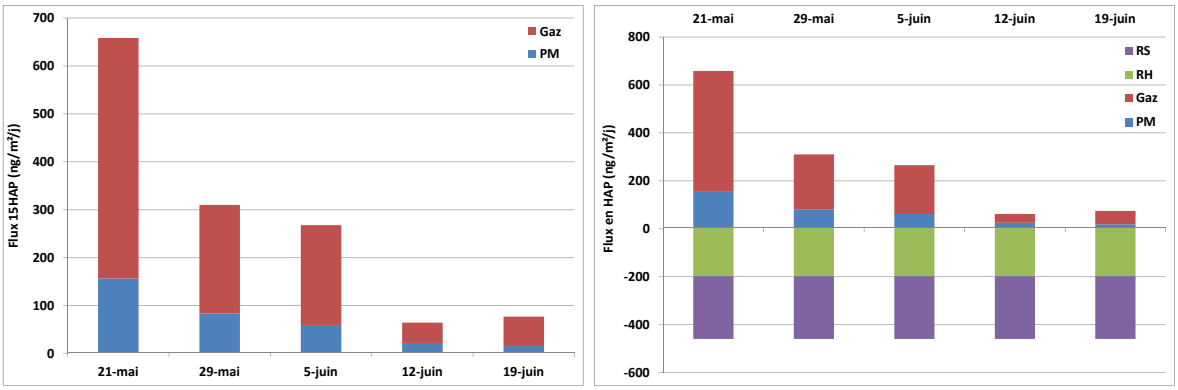


(a) Partition des HAP (b) Flux de HAP

FIGURE 4.26 – HAP émis par les sols au printemps, sur le site de montagne. (a) Partition gaz-particules, (b) flux globaux en HAP

En phase gazeuse émise par les sols, les HAP les plus volatils (< CHR) sont majoritaires. La présence de composés à plus de 5 cycles aromatiques ($\approx 4\%$) s'expliquent par la collecte de particules très fines (< 0,3 μm non retenues par le filtre) et/ou par un transfert en solution. En effet, les mousses en polyuréthane piégeant la fraction gazeuse des sols sont humides en fin de pompage, supposant que des échanges se font également en solution. Les flux gazeux à l'émission des sols, pour la somme des 15 HAP ciblés sont compris entre 42 et 504 $ng/m^2/j$. Le profil obtenu en phase gazeuse émis par les sols est superposable à celui des retombées atmosphériques humides. Cela laisse supposer qu'une fois déposés au sol, les HAP présents dans les eaux de pluie ne sont pas directement adsorbés à la matière solide du sol, et qu'une partie est rapidement remobilisée vers l'atmosphère, par une vaporisation de la solution aqueuse.

La figure 4.27(a) dresse l'évolution des émissions de HAP depuis les sols de montagne au cours de la campagne de mesure, en phases gazeuse et particulaire. Les flux globaux en HAP émis diminuent au cours du temps passant de 658 à 75 $ng/m^2/j$. Les variations des températures de l'air n'influencent pas les émissions de HAP. Le préleveur se situe sous couvert forestier et protégé par une tente, les rayonnements lumineux n'ont que peu d'influence sur les sols. Une sonde de température et d'humidité placée sous le fugacimètre (en annexe, figure 6(b)), enregistre les variations de température et d'humidité et montre que ces deux grandeurs ne varient pas d'un jour sur l'autre (température moyenne autour de 10°C, et RH comprise entre 80 et 100%). L'amplitude thermique correspond au cycle jour-nuit où la température maximum correspond à l'humidité minimale (de Miranda et al., 1994). Une hypothèse qui pourrait expliquer cette baisse des émissions serait l'appauvrissement continu des fractions "mobiles" du sol (gaz + solution). L'humidité des PUF qui collectent la phase gazeuse émise par les sols, peut traduire l'évaporation de la solution du sol. Les concentrations de HAP obtenues à l'émission des sols sont 5 fois plus importantes que celles mesurées dans l'air ambiant. Même si un apport latéral existait au niveau du fugacimètre, comme vu dans l'étude du site de l'ancienne décharge, il serait négligeable par rapport au flux total de HAP émis par les sols.



(a) Émissions de HAP par les sols (b) Bilan à l'interface sol-air

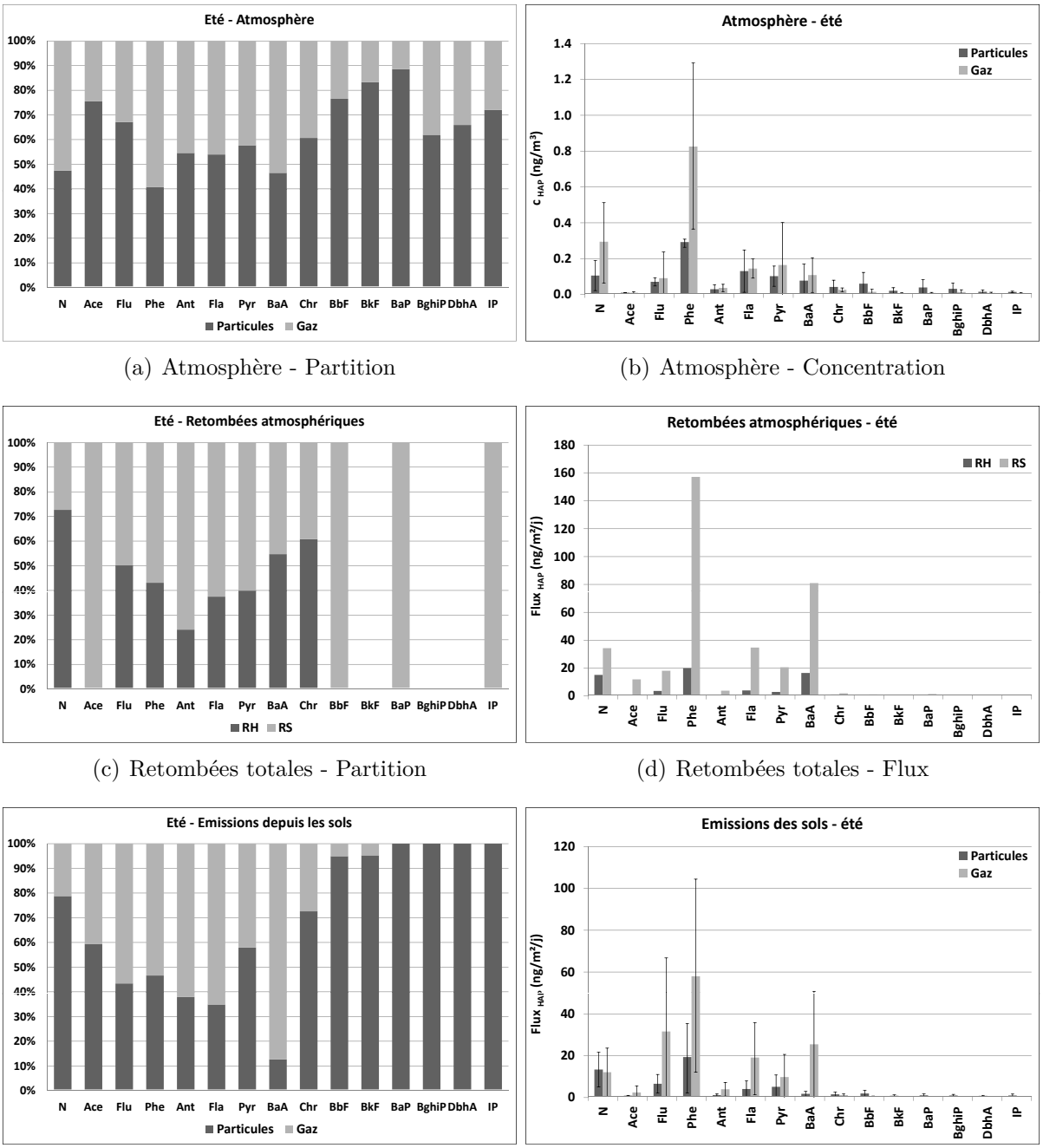
FIGURE 4.27 – Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne au printemps

La figure 4.27(b) dresse le bilan entrées-sorties à l'interface sol-air. À l'exception du 21 mai, les flux émis par les sols sont toujours inférieurs à ceux des retombées atmosphériques (d'un facteur moyen de 3.5). Il apparait un partage équivalent entre les dépôts secs et humides. La période printanière a été relativement pluvieuse, l'atmosphère subissait des lessivages réguliers qui favorisaient le transfert de polluants en solution. Cependant, un temps sec favorise le transfert des HAP les plus lourds associés aux particules (flux 2 fois plus importants pour les RS). La diminution des flux à l'émission s'explique par cette météo.

Bien que le sol émette des polluants vers l'atmosphère, l'ensemble des retombées humides et sèches participe à la régénération permanente du stock.

4.3.2 Campagne estivale

La campagne estivale a été réalisée à la suite des prélèvements printaniers. La figure 4.28 dresse la partage des HAP dans le compartiment atmosphérique, les retombées totales et à l'émission depuis les sols. Peu de différences apparaissent avec les profils observés au printemps.



(a) Atmosphère - Partition

(b) Atmosphère - Concentration

(c) Retombées totales - Partition

(d) Retombées totales - Flux

(e) Emissions - Partition

(f) Emissions - Flux

FIGURE 4.28 – Profils estivaux en HAP sur le site de montagne. (a-b) Dans l'atmosphère, (c-d) dans les retombées atmosphériques, et (e-f) dans les émissions des sols

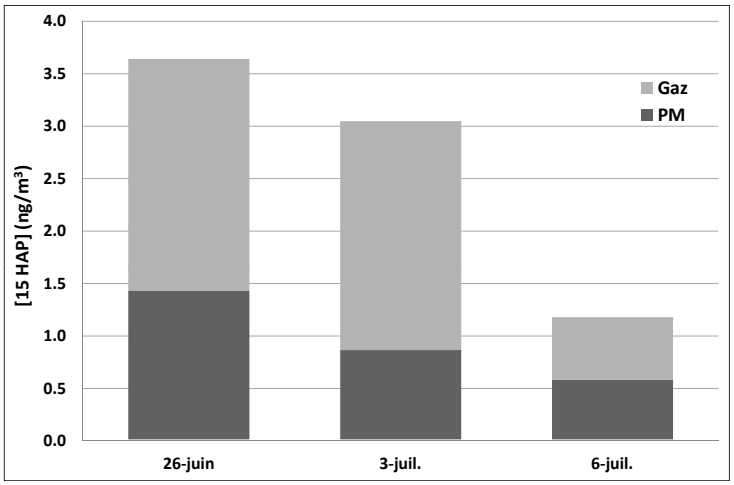


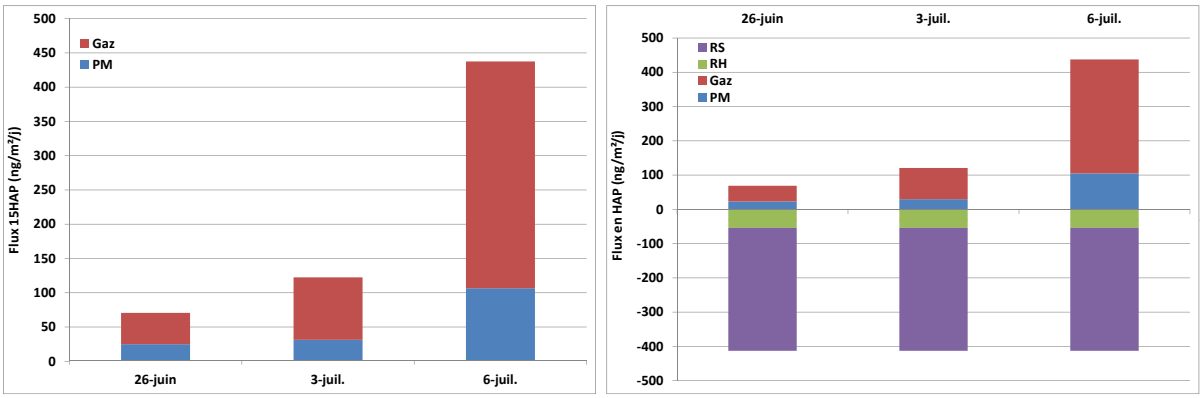
FIGURE 4.29 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en été, sur le site des Bauges

Dans l'atmosphère, l'ensemble des HAP est présent dans les phases gazeuses et particulaires. En traçant les profils relatifs en HAP gazeux et particulaires atmosphériques (figure F.7, en annexe), les HAP lourds (> Chrysène) représentent moins de 4 % de la fraction gazeuse, alors qu'ils constituent près de 12% de la phase particulaire. La présence de ces composés dans les gaz suppose la collecte de particules d'un diamètre inférieur à 0,3 microns.

Dans les retombées atmosphériques, comme au cours de la saison précédente, tous les HAP ne sont pas quantifiés : les plus légers (les plus solubles) sont associés aux pluies alors que l'ensemble des molécules sont transférées vers le sol par voie sèche. À l'émission des sols, les mêmes conclusions que pour la saison précédente ressortent c'est-à-dire que les profils en HAP associés aux particules sont comparables à celui des sols, alors qu'en phase gazeuse ne sont présents que les plus volatils.

Au cours de la campagne, les teneurs atmosphériques en HAP globales (gaz + particules) passent de 4 à 1 ng/m^3, et la répartition gaz-particules de 70-30% à 50-50%. Les températures moyennes sur la période augmentent de 12,5 à 20°C, expliquant la baisse des teneurs en HAP dans l'atmosphère. En comparant les concentrations en HAP obtenues le 19 juin à celle du 26 juin 2012, une augmentation est observable inversement corrélée à la température de l'air (moyenne de 17,5 puis 12,5 °C, en annexe figures 6(a) & 6(c)). Les concentrations atmosphériques sont donc influencées localement par la mise en route ponctuelle du chauffage. Cependant, par rapport aux concentrations atmosphériques relevées en plaine sur le site de l'ancienne décharge, les données confirment que le site n'est que peu influencé par les sources primaires.

À l'émission des sols, les teneurs en HAP globaux (gaz + particules) varient entre 69 et 437 $ng/m^2/j$. La phase particulaire ne représente que 30 % des émissions totales, ce qui est comparable aux données atmosphériques, de début de campagne. La présence de litière limite les phénomènes d'érosion du sol, et ne favorise que l'entrainement des particules les plus fines vers l'atmosphère. En corrélant les flux émis au couple température-humidité relative de l'air sous le préleveur (figure 6(d), en annexe), le flux en HAP maximal est obtenu pour une humidité relative la plus importante. Sur la première période (du 19 juin au 3 juillet), l'alternance jour-nuit est visible alors que sur la deuxième période, les variations de T et RH sont plus faibles. Ce phénomène peut traduire soit un épisode pluvieux soit la présence de brouillard. Suite aux orages d'été, les sols se gorgent d'eau sur des épisodes brefs, une augmentation de la température de l'air favorise l'évaporation de cette eau et génèrent des brouillards matinaux. Ce phénomène a été visible le 6 juillet 2012. Les flux de HAP à l'émission sont maximaux quand l'air sous le préleveur est saturé d'eau. Cela montre le lien entre vaporisation des HAP et évaporation de



(a) Émissions de HAP par les sols

(b) Bilan à l'interface sol-air

FIGURE 4.30 – Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne en été

l'eau.

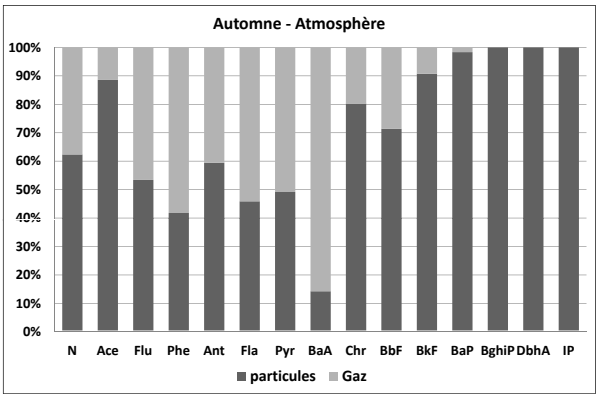
Le bilan entrées-sorties des échanges sol-air montrent que les retombées atmosphériques sont supérieures aux émissions du sol sur la première période alors qu'elles tendent à être équivalente par la suite (égale à 417 $ng/m^2/j$, figure 4.30(b)). Les faibles concentrations atmosphériques en HAP associées à un unique évènement pluvieux ont limité le lessivage des polluants, impliquant un flux de retombées humides relativement faible à 57 $ng/m^2/j$. Les baisses des émissions de HAP par les sols supposaient un temps humide au cours de la période d'échantillonnage. La pluie ne peut expliquer cette observation. L'une des explications est l'hypothèse d'épisodes de brouillard. Le préleveur de dépôts atmosphériques ne permet pas la collecte de retombées occultes (de type bruine) au sein des eaux de pluies (quantité déposée inférieure à 5 gouttes par minute). Pourtant les gouttelettes d'eau interceptent les polluants. Le collecteur de dépôts secs intègre ces apports (condensation visible sur la vasque en verre), ce qui explique un flux de HAP dans les retombées sèches supérieur à celui printanier, alors que les concentrations atmosphériques étaient plus faibles. Entre le 3 et le 6 juillet le système sol-air est à l'équilibre : il se dépose autant de HAP qu'il ne s'en réémet depuis les sols.

4.3.3 Campagne automnale

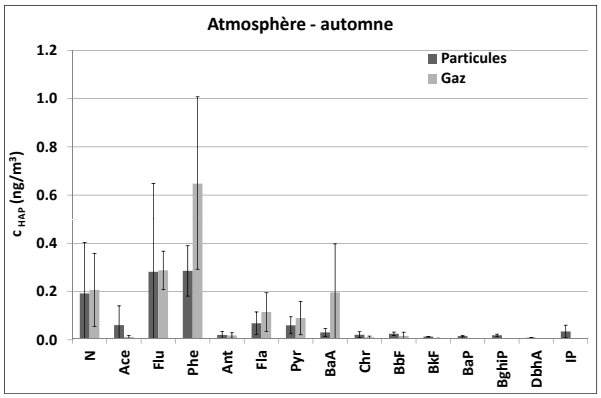
Deux campagnes automnales ont été menées : l'une au début du mois de septembre 2011, la seconde au cours du mois de novembre 2012. Les profils moyens en HAP pour chaque zone prélevée sont donnés par la figure 4.31. Comme pour les saisons précédentes, les phases gazeuses ne collectent que les composés légers alors que tous les HAP s'associent aux particules. Pour les retombées atmosphériques, les composés les plus solubles sont lessivés par les eaux de pluie alors que l'ensemble des molécules (à l'exception de quelques composés) se déposent par voie sèche. Certains composés n'ont pas été quantifiés, expliquant leurs absence dans les profils.

Lors de la campagne de 2011, les concentrations en HAP atmosphériques n'étaient pas estimées. Seules celles de novembre 2012 assurent le suivi de ce compartiment. Sur la période d'échantillonnage, les concentrations totales (gaz + particules) sont constantes (moyenne à 2,6 ng/m^3), avec une variation du partage gaz-particule d'un rapport 80-20% à 50-50%. La météo explique ce changement. En effet, en début de campagne, le temps était ensoleillé, avant de devenir plus maussade (pluie et brouillard), favorisant la collecte de particules.

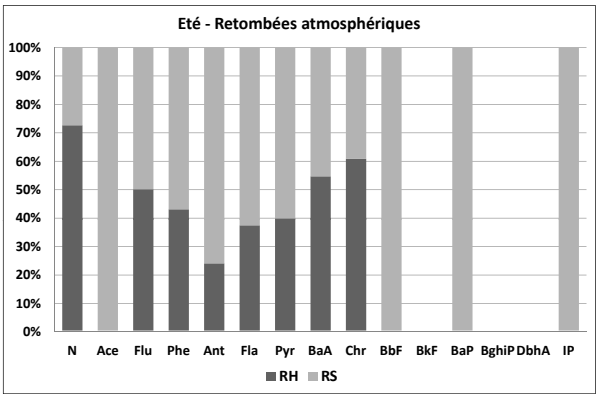
Sur la période automnale, les flux globaux (gaz + particules) de HAP émis par les sols fluctuent entre 42 et 142 $ng/m^2/j$ (figure 4.33(a)). La principale différence entre les deux campagnes automnales apparait au niveau du partage gaz-particule passant de 90-10% à 70-30%, caracté-



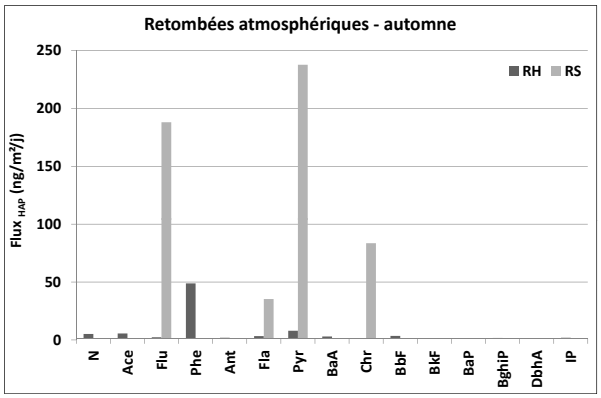
(a) Atmosphère - Partition



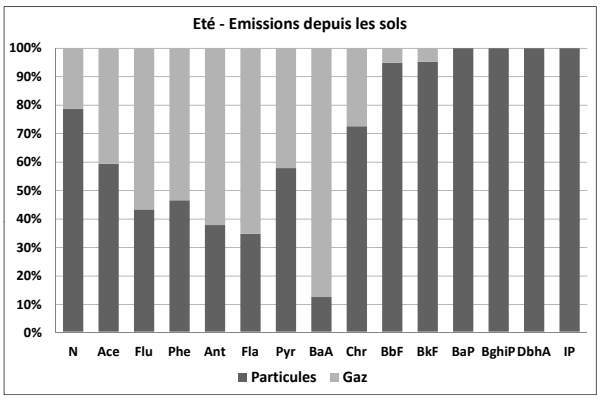
(b) Atmosphère - Flux



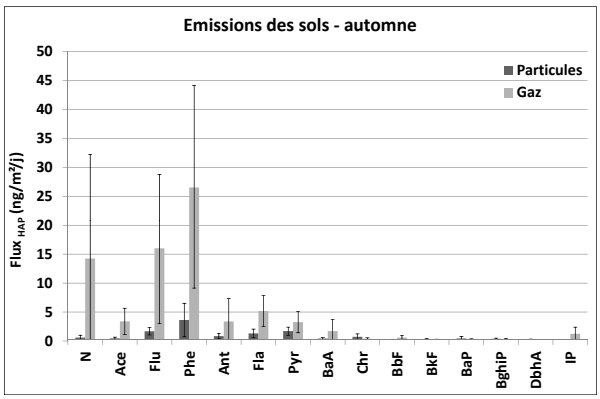
(c) Retombées totales - Partition



(d) Retombées totales - Flux



(e) Emissions par les sols - Partition



(f) Emissions par les sols - Flux

FIGURE 4.31 – Profils automnaux en HAP sur le site de montagne. (a-b) Dans l'atmosphère, (c-d) dans les retombées atmosphériques, et (e-f) dans les émissions des sols

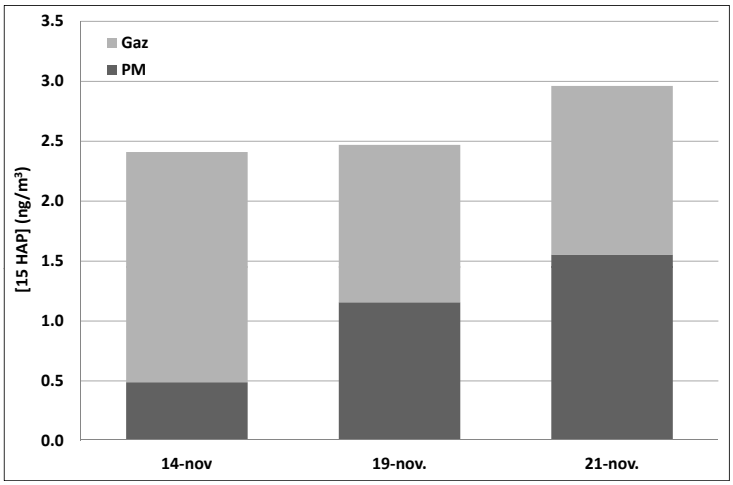
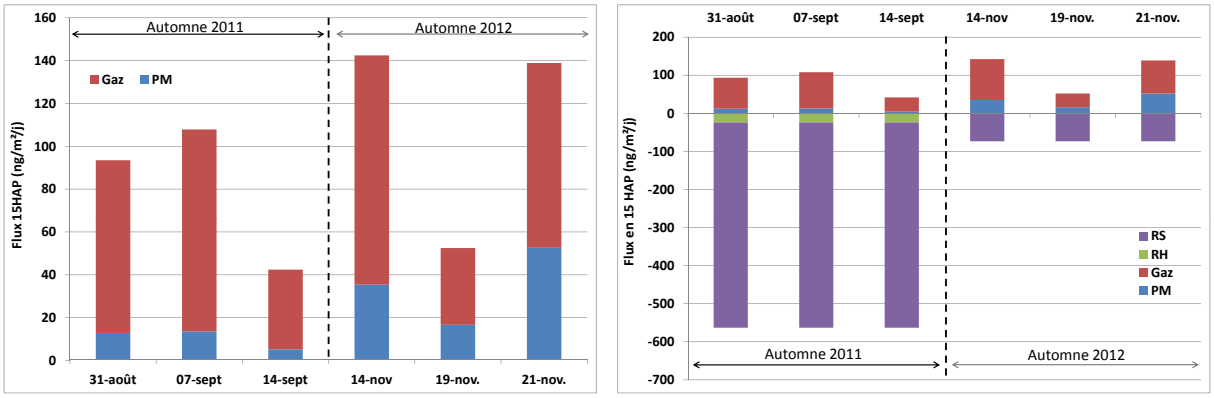


FIGURE 4.32 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires à l'automne, sur le site des Bauges



(a) Émissions de HAP par les sols

(b) Bilan à l'interface sol-air

FIGURE 4.33 – Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne à l'automne

ristique d'une baisse des températures, qui favorise la partition des polluants sur les matiètres particulaires. Au cours de la première campagne, le flux de HAP émis par le sol au 14 septembre 2011 est deux fois plus faible qu'aux dates précédentes (31 août et 7 septembre). Hors, lors du changement de dispositif, le 7 septembre, la litière du sol a été retirée. Cet horizon favorise donc la remobilisation des polluants. Lors de la deuxième période (du 14 au 21 novembre), une chute des émissions est enregistrée spécifiquement le 19 novembre 2012, sans retrait de la litière. Entre le 13 et le 19 novembre, une chute de température (de 10 à 5 °C en moyenne) a été observée limitant la remobilisation des polluants depuis les sols.

La figure 4.33(b) dresse finalement le bilan entrées-sorties en HAP à l'interface sol-air sur le site du refuge de Crolles. Lors de la seconde campagne, le préleveur automatique de collecte des retombées atmosphériques n'étant pas disponible, une jauge Owen a été utilisée pour collecter les dépôts totaux. Le flux de retombées, à 75 $ng/m^2/j$, est 7 fois plus faible que celui mesuré au mois de septembre 2011 à 566 $ng/m^2/j$. Cette différence s'explique, en partie, par la nature du dispositif et par le temps d'exposition (21 jours contre 12 la seconde fois). S'agissant de processus lents (vitesse de dépôts inférieure à 1cm/s), il est nécessaire de laisser le préleveur suffisamment longtemps pour pouvoir quantifier les polluants (site de fond, faiblement pollué). Au mois de septembre, les retombées sèches transfèrent plus de 90% de la charge polluante vers les sols, et

sont 7 fois plus importantes que les émissions des sols.

À l'automne, tant que les flux de HAP associés aux retombées sèches sont majoritaires par rapport aux émissions des sols, ce dernier s'enrichit en polluants. Cependant, en fin d'automne, où les dépôts atmosphériques totaux sont faibles, le sol joue le rôle de source secondaire en HAP.

4.3.4 Campagne hivernale

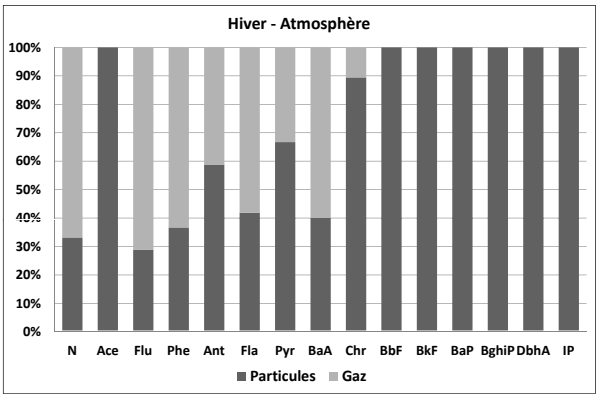
La figure 4.34 dresse la spéciation des 15 HAP dans le compartiment atmosphérique, les retombées et dans les émissions des sols, ainsi que les concentrations respectives dans chaque milieu.

Pour le compartiment atmosphérique et les émissions issues des sols, les mêmes conclusions que les saisons précédentes ressortent. En phase gazeuse sont retrouvés majoritairement les HAP les plus volatils (plus de 96% de la concentration globale) alors que l'ensemble des composés sont associés aux particules. Par rapport aux périodes précédentes, les retombées humides apparaissent plus efficaces pour lessiver les composés les plus lourds. Les travaux, menés par Lei and Wania (2004), se sont intéressés à l'efficacité du lessivage des polluants organiques par la pluie et la neige. Les auteurs montrent qu'en dessous de 0°C, la neige favorise, par rapport à la pluie, le transfert des polluants organiques vers les sols. Les flux de HAP à plus de 5 cycles est de 24 $ng/m^2/j$ en hiver, alors que pour les autres saisons, il est en moyenne inférieur à 5 $ng/m^2/j$. Les observations de terrain confirment ce phénomène. Cependant comme pour les autres périodes, les retombées sèches sont majoritaires, et permettent un apport aux sols de l'ensemble des 15 HAP.

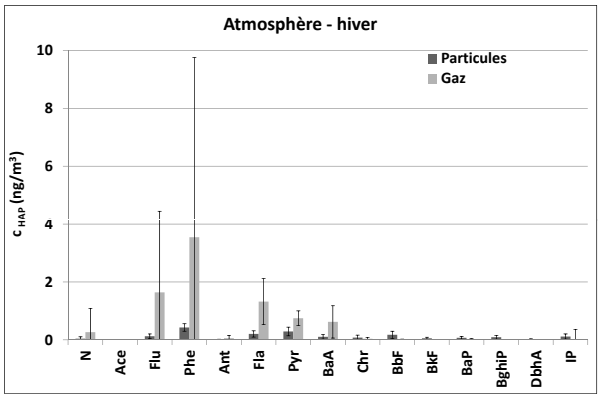
La particularité du site du refuge de Crolles est la présence, en hiver, d'un épais couvert neigeux. De décembre à avril, les hauteurs de neige peuvent atteindre plus de 2 mètres (à 1 m, en mars 2012, relevé sous couvert forestier). La saison 2012-2013 a été exceptionnelle, avec un cumul saisonnier des précipitations neigeuses atteignant plus de 8 mètres. Premier massif rencontré par les mouvements atmosphériques, il favorise d'importantes précipitations neigeuses.

Le manteau neigeux est un horizon indépendant du sol, qui joue, sur notre site d'étude, le même rôle que le sol pendant près de quatre mois. Pour valider les résultats, deux campagnes ont été menées : du 27 février au 26 mars 2012, et du 17 janvier au 14 février 2013. En hiver, la neige joue le rôle d'interface avec l'atmosphère. Les profils obtenus dans le manteau neigeux et dans les retombées (figures 4.34(d) et 4.35) sont comparables avec un léger enrichissement en indénopyrène dans la neige au sol. Les concentrations mesurées dans les dépôts humides et dans la neige sont respectivement de $989 \pm 421\, ng/L$ et de $1171 \pm 180\, ng/L$. Le manteau neigeux intègre l'ensemble des apports atmosphériques. Cette faible différence peut s'expliquer par l'interception par la canopée d'une partie de la pollution, du transfert des HAP en surface de la neige vers des niveaux neigeux plus profonds et également par des processus de revolatilisation vers l'atmosphère. Les profils montrent que le manteau neigeux apparait comme un puits temporaire en HAP, mais qui ne permet pas autant l'accumulation de composés organiques, comme le fait la matière organique dans les sols.

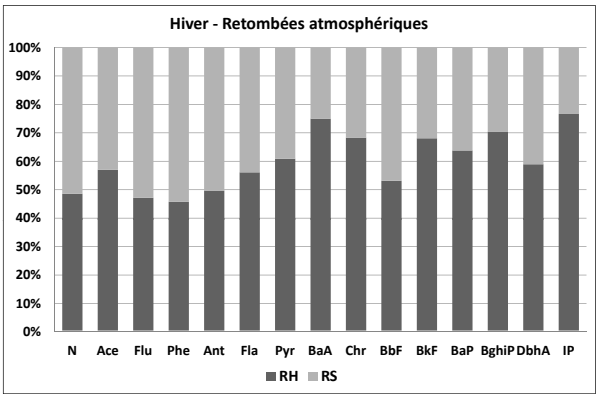
En hiver, les concentrations atmosphériques globales en HAP (gaz + particules) sont en moyenne à $9 \pm 2\, ng/m^3$ (entre 1,3 et 2,9 ng/m^3 en phase particulaire), soit une hausse d'un facteur 3 par rapport aux autres saisons. Vis-à-vis de la réglementation, le benzo(a)pyrène ne dépasse jamais le seuil de 1 ng/m^3 (variation entre 0,01 et 0,13 ng/m^3 en phase particulaire). Situé à proximité du départ des pistes de ski nordique, le site de prélèvement est influencé par le trafic routier associé (parking pour véhicules légers et autocars, et damage des pistes). En plus de sources éloignées de chauffage, l'impact des émissions véhiculaires, au niveau du site de mesure, est mesurable par les teneurs atmosphériques. Par rapport aux mesures réalisées en



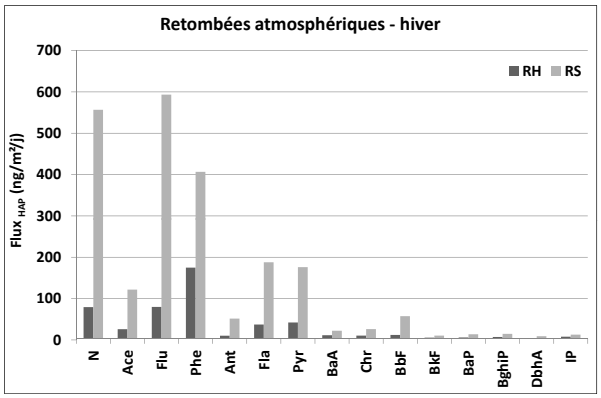
(a) Atmosphère - Partition



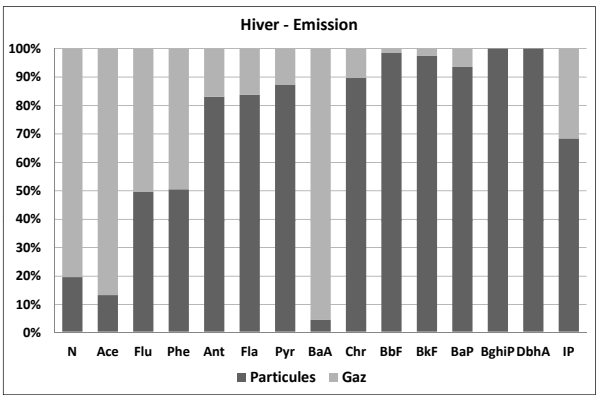
(b) Atmosphère - Concentration



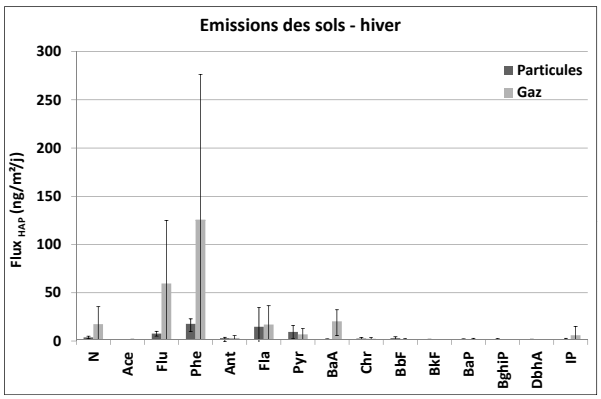
(c) Retombées totales - Partition



(d) Retombées totales - Flux

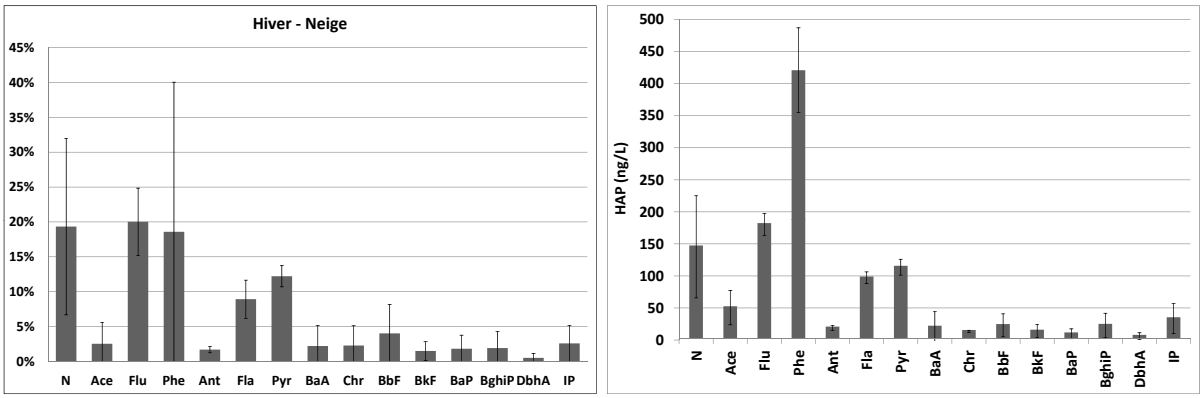


(e) Emissions par les sols - Partition



(f) Emissions par les sols - Flux

FIGURE 4.34 – Profils hivernaux en HAP sur le site de montagne. (a-b) Dans l'atmosphère, (c-d) dans les retombées atmosphériques, et (e-f) dans les émissions des sols



(a) Manteau neigeux- Profil (b) Manteau neigeux- Concentration

FIGURE 4.35 – Profil en HAP dans le manteau neigeux du site de montagne en hiver

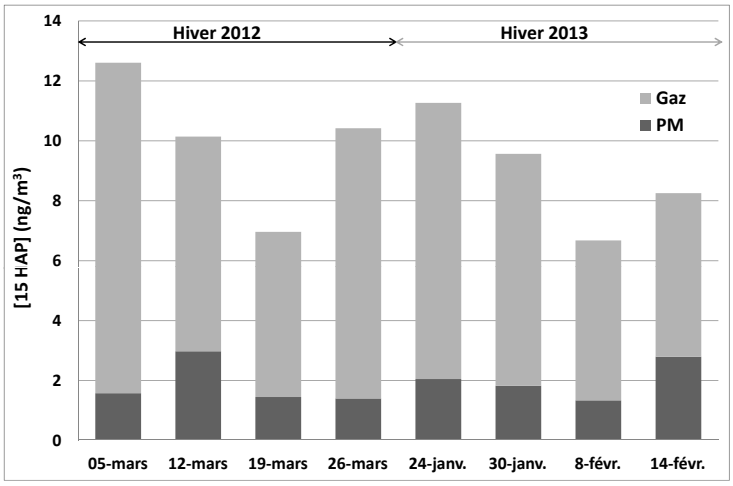
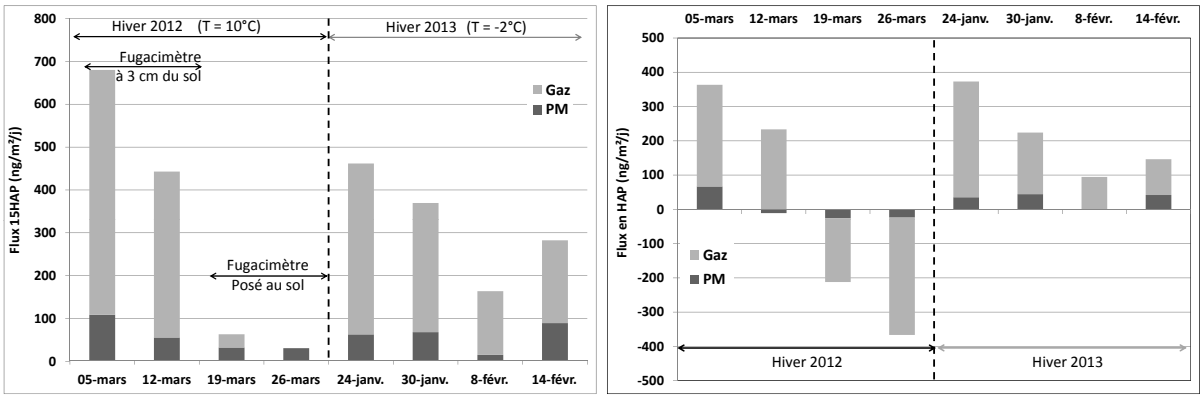


FIGURE 4.36 – Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en hiver, sur le site des Bauges

vallées alpines lors du programme POVA (Jaffrezo and al., 2003), les teneurs en HAP particulaires mesurées sur le site de Crolles se situaient dans la gamme hivernale basse (entre 1,3 et 3 ng/m^3, pour les HAP particulaires). Par rapport à Chamonix ou Modane (zones étudiés sur POVA), notre site se trouve au-dessus de la couche d'inversion, et le trafic routier ainsi que l'influence du chauffage sont également bien moindres. Bien qu'une source ponctuelle éloignée existe (chauffage des habitations de la station du Revard), la dilution est importante, limitant la pollution atmosphérique par les HAP.

Au cours de la première campagne de prélèvement (hiver 2012), la météo était relativement clémente avec des températures moyennes proches de 10°C (figure F.6, en annexe). En revanche, en 2013, le temps était plus maussade avec de nombreuses précipitations neigeuses et des températures moyennes autour de -2°C. D'une saison à l'autre, les conditions climatiques sont donc très différentes. La figure 4.37 présente les flux en HAP émis par la neige. Ils varient en 2012 entre 28 et 680 $ng/m^2/j$, et en 2013, entre 161 et 462 $ng/m^2/j$.

En tout début de campagne de 2012, le fugacimètre a été surélevé de quelques centimètres, comme vu dans les travaux de la littérature (Meijer et al., 2003a; Cabrerizo et al., 2009). Supposé dans la partie 4.2.2, à faible température, cette configuration favorise les apports latéraux, et surestiment les concentrations mesurées à l'émission. À partir du 12 mars, le préleveur a été



(a) Flux à l'émission "Bruts"

(b) Flux à l'émission sans apport

FIGURE 4.37 – Émissions hivernales de HAP gazeux et particulaires par la neige. (a) Données brutes sans prendre en compte les apports latéraux, (b) Flux estimés en retranchant les teneurs atmosphériques

reposé sur la neige et ceinturé par un bandeau neigeux pour confiner parfaitement les émissions. La figure 4.37 montre une chute des flux des HAP émis par la neige, avec une dominance de la phase particulaire, au 19 et 26 mars 2012(passage d'un partage gaz-particules de 80-20% à 50-50%). Un meilleur confinement du préleveur entraine une forte baisse des flux gazeux au profit des particules. En 2013, les variations sont plus faibles,entre les différents échantillonnages, pour des flux relativement importants à de telles températures (-2°C). Par rapport à 2012, la zone de pompage n'était pas parfaitement plane et le confinement n'a pas été total. En effet, les importantes précipitations neigeuses de 2013 ont nécessité de remettre en place le dispositif, semaine après semaine. Les apports latéraux ne sont donc pas à exclure et s'ajoute à la charge polluante mesurée à l'émission des sols. Les teneurs atmosphériques en HAP sont plus faibles que celles mesurées à l'émission (en moyenne 9 ng/m^3 contre $25 \pm 11\, ng/m^3$ (à l'exception des échantillons du 19 et 26 mars 2012)).

En admettant des apports atmosphériques latéraux de 100%, cela donnerait des concentrations émises en HAP de 16 ng/m^3, en moyenne. Basée sur cette hypothèse, la figure 4.37(b) présente les flux recalculés de HAP gazeux et particulaires à l'émission depuis le manteau neigeux. Si les flux sont négatifs, cela indique que les concentrations en HAP émis par la neige sont inférieures aux teneurs atmosphériques. En revanche, si cette différence est positive, cela peut supposer qu'il existe un apport latéral potentiel. Aux dates du 19 et 24 mars 2012, les flux recalculés sont inférieurs à zéro, confirment que le fugacimètre confinait les prélèvements uniquement aux émissions du manteau neigeux. En revanche pour les autres dates, les flux sont toujours positifs. Cela laisse donc supposer que le préleveur intégrait une partie des teneurs en HAP atmosphériques. Pour la somme des 15 HAP, ils sont passés de 399 à 119 $ng/m^2/j$, comparable aux mesures du 19 et 26 mars 2012.

Les différences de température mesurées en air ambiant et sous le préleveur sont de l'ordre de 5 à 10°C selon l'ensoleillement (figure F.6, en annexe). Ces conditions favorisent la fonte locale de la neige, et le transfert des polluants associés à la vapeur d'eau (mousses humides en fin de pompage). Il était supposé que les émissions hivernales seraient négligeables mais la neige réémet une partie des HAP stockés. Les interactions polluant-neige sont plus faibles que dans les sols, ce qui facilitent la remobilisation de ces composés.

La figure 4.38 établit le bilan entrées-sorties en HAP, en prenant le manteau neigeux comme milieu de référence. Les retombées atmosphériques apparaissent toujours comme la voie de transfert préférentielle. Plus de 80 % de la charge polluante est apportée par voie sèche. Entre 2012

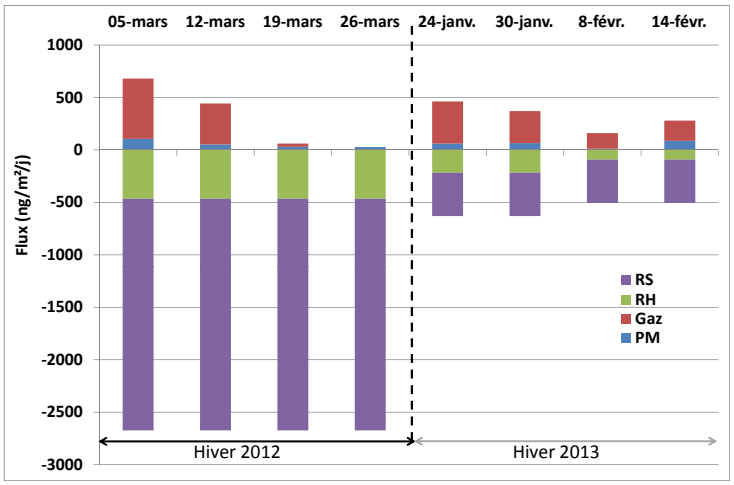


FIGURE 4.38 – Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne en hiver

et 2013, les flux de HAP présents dans les retombées humides et sèches ont été divisés par 5, passant de 2222 à 413 $ng/m^2/j$. Comme cela a été précisé dans les paragraphes précédents, au cours de l'hiver 2013, un nombre important d'épisodes neigeux a été recensé, lessivant régulièrement l'atmosphère de sa charge polluante. En revanche en mars 2012, les conditions climatiques étaient relativement douces et ensoleillées ce qui a favorisée l'accumulation des polluants dans les dépôts secs.

Par rapport aux autres saisons, le stock en polluants est renouvelé chaque année, en fonction des conditions climatiques et des concentrations atmosphériques. Le manteau neigeux intègre temporairement la pollution. Les retombées atmosphériques transfèrent 15 fois plus de HAP que la neige n'en réémet. À la fonte des neiges, celles-ci vont transférer la charge polluante dans les sols, et voir directement dans le karst sous-jacent (Meyer and Wania, 2008; Schwarz et al., 2011).

4.3.5 Variabilités saisonnières et effets de la couverture

Les paragraphes précédents ont décrit l'évolution saisonnière du transfert des HAP à l'interface sol-air. La figure 4.39 donne le bilan annuel moyen des échanges sol-air sur le site de montagne.

Au niveau des flux entrants, le maximum est relevé en hiver, saison où les sources primaires en HAP sont les plus nombreuses. En période hivernal, le site est soumis à une forte activité touristique, du fait de sa proximité avec le départ du domaine de ski nordique. Par rapport au reste de l'année, le trafic routier est donc plus important, influençant les concentrations atmosphériques. S'ajoute la combustion du bois, source principale de chauffage en milieu de montagne. En revanche, c'est sur la période estivale, que les flux des retombées atmosphériques sont plus faibles, comparés aux autres saisons. L'absence de sources de chauffage et une activité touristique réduite par rapport à l'hiver expliquent des teneurs en HAP dans l'air caractéristiques d'un milieu rural. À l'automne et au printemps, les différences observées sont dues aux conditions météorologiques : plus la température ambiante est basse, plus l'impact du chauffage sera important.

À l'émission des sols bruns, les flux en HAP mesurés sont maximaux au printemps, minimaux à l'automne et équivalents en été et en hiver. Suite à la fonte des neiges, les sols se saturent en eau. Le paragraphe 4.3.4 a montré que le manteau neigeux était bien un puits temporaire en

HAP. La solution du sol printanière intègre une partie des eaux de fonte chargées en polluants, le reste des HAP s'infiltre dans le karst. Associés à la vaporisation de l'eau, les HAP sont donc plus facilement remobilisés vers l'atmosphère, au printemps. En été, les sols ont fini d'émettre la fraction aqueuse volatilisable provenant de la fonte des neiges, les émissions résultante proviennent de la désorption des HAP liés au sol, favorisée par des températures plus élevées. Les flux automnaux plus faibles sont dus à un temps plus frais et moins ensoleillé, limitant les phénomènes de désorption. En hiver, la réaugmentation des flux de HAP émis semble indiquer que le préleveur génère un effet de serre sur la neige, qui favorise la fonte locale et le transfert des polluants associé à l'eau.

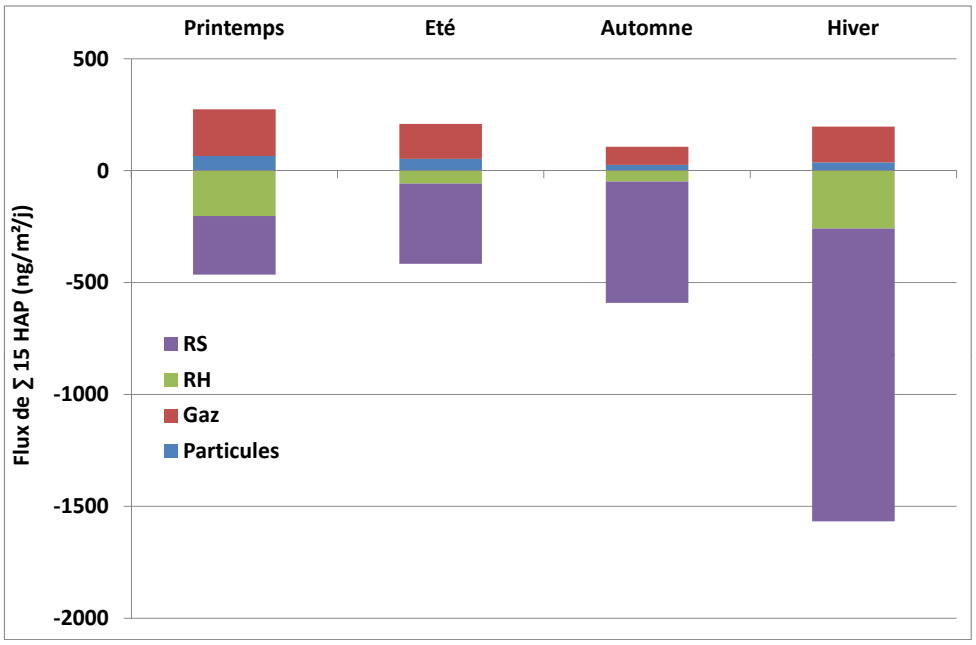


FIGURE 4.39 – Bilan annuel des échanges sol-air de HAP sur le site de montagne

Annuellement, les sols réceptionnent, par l'intermédiaire des retombées totales, un flux de HAP égal à $\mathbf{152\,\mu g/m^2/an}$, et en perdent $\mathbf{279\,\mu g/m^2/an}$. Il existe donc un facteur annuel de 4 entre les retombées atmosphériques et les émissions issues des sols. Ce bilan annuel montre l'importance de la fraction en HAP remobilisable dans les sols, qui est maximale au printemps. Suite à la fonte des neiges, les sols se saturent en eau et se chargent en polluants solubilisés ou maintenu en suspension dans la solution du sol, minimisant l'adsorption sur la matière organique des sols (SOM). Avec le printemps, les températures augmentent favorisant l'évaporation de la solution des sols et la part polluante associée. Une fois cette fraction épuisée, les mécanismes de désorption, depuis la SOM, se font en faveur de températures élevées. Par rapport à la plaine, les températures moyennes estivales avoisinent les 20°C, , en zone de montagne, limitant les processus de réémissions.

La particularité des milieux de montagne est la présence d'un manteau neigeux en surface du sol pendant quatre mois de l'année. Cette horizon joue le même rôle que le sol à une différence près : le stock est temporairement régénéré chaque année. En zone glaciaire, par contre, la glace intègre la pollution comme le fait un sol (Jaffrezo et al., 1994; Gabrieli et al., 2010).

Estimer la part du processus de volatilisation des HAP permet de comprendre "l'effet sauterelle" soulignés par Gouin et al. (2004). Cependant, cet effet est bruité par l'importance des apports atmosphériques annuels qui sont 4 fois plus importants que les pertes ($279\,\mu g/m^2/an$ en retombées totales contre $71\,\mu g/m^2/an$ pour les émissions par les sols). Les régions montagneuses sont des zones de convergence pour les polluants atmosphériques.

4.3.6 Comparaison des résultats de terrain avec ceux obtenus en microcosme

Sur le terrain, il vient d'être montré que quelque soit la saison, le sol minéral de montagne ou la neige réémettaient des HAP vers l'atmosphère, avec des flux variant entre 0,036 et 0,504 $\mu g/m^2/j$ en phase gazeuse et entre 0,005 et 0,154 $\mu g/m^2/j$ en phase particulaire (hors saison hivernale). En microcosme, les émissions mesurées sont respectivement compris entre 1,9 et 3,2 $\mu g/m^2/j$ en phase gazeuse, et entre 0,16 et 1,5 $\mu g/m^2/j$ en phase particulaire. Il existe donc un facteur 30 entre les deux systèmes bien que le stock en HAP soit le même puisque ce sont les mêmes sols qui ont été étudiés en microcosme. Les concentrations à l'émission en laboratoire sont comparables à celles obtenues sur le terrain ($[HAP]_{labo} = [7,6 - 22,8]\, ng/m^3$ contre $[HAP]_{terrain} = [2,7 - 43]\, ng/m^3$), mais pour des durées de pompage différentes. Plusieurs explications sont possibles pour avoir ce facteur 30 de différence : (i) un effet d'échelle ; (ii) des variations de température, fluctuantes sur le terrain ; (iii) l'assèchement des sols au laboratoire.

Entre le terrain et le laboratoire, le préleveur a été réduit d'un facteur 16 ($S_{labo} = 0{,}03\ m^2$ contre $S_{terrain} = 0{,}5\ m^2$), pour un même débit de pompage, mais une durée de pompage passant de 7 jours sur le terrain à 3 jours au laboratoire. Plus le dispositif est petit, plus il confine les échanges et favorise la remobilisation des polluants, le tout dans un laps de temps plus court. La taille du fugacimètre explique une partie des différences observées entre les flux. Le second point concerne les conditions environnantes que subit le sol au cours des prélèvements. En laboratoire, la température et l'humidité de l'air sont constantes sur l'ensemble de la période de pompage alors que sur le terrain, le système subit d'importantes variations journalières (parfois plus de 10°C entre le jour et la nuit). Le dispositif de terrain intègre obligatoirement ces fluctuations et moyenne les émissions. Le microcosme assure un flux constant entre le sol et l'atmosphère, favorisant un flux surfacique supérieur.

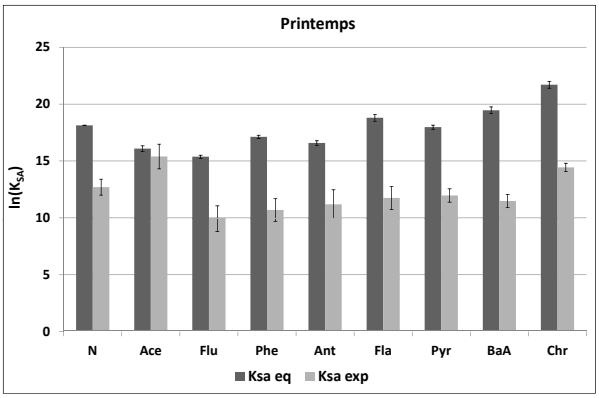
Le dernier paramètre concerne la teneur en eau des sols. En microcosme, la masse de sol est limitée (entre 100 et 300 g de sol), ce qui favorise le transfert des polluants en association avec la phase aqueuse, suite à l'assèchement de ce milieu. Sur le terrain, la zone d'étude ne confine pas le sol. La perte en eau induite par le pompage est compensée localement par des apports latéraux. De plus, les cycles jour-nuit et les précipitations favorisent une ré-humidification régulière. Le sol sur le site d'étude ne s'assèche que faiblement, le transfert sol-air associé à la vaporisation de l'eau est donc plus limité, qu'en microcosme.

Ces trois conditions expliquent le facteur 30 observé entre les études de laboratoire et les mesures de terrain. Les sols naturels sont bien en interactions avec le milieu environnant : pour un même stock de polluants, les échanges se partagent entre les différents horizons du sol et l'atmosphère.

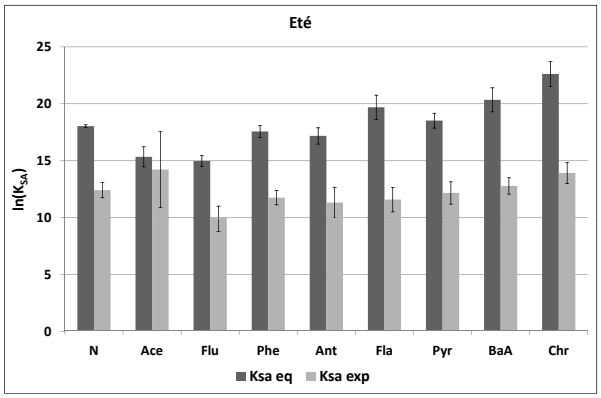
Les études en microcosme ont permis de définir pour chaque composé la relation $\ln(K_{SA}) = \frac{a}{T} + b$ (paragraphe 3.2.3). À partir du coefficient de partage sol-air (K_{SA}), il est possible de calculer le rapport ϕ de fugacité suivant : $\phi = \frac{f_{sol}}{f_{sol} + f_{air}}$ à partir des équations 1.16 et, 1.17 ou 1.18 pour la fugacité du sol, données dans la partie *Problématiques à l'interface sol-air*.

L'étude thermodynamique menée en microcosme (partie 3.2.3) a montrée que la linéarité du K_{SA} en fonction de la température était respectée (i) sur la gamme **10-40 °C**, en *phase gazeuse* et, (ii) sur la plage **20-40 °C** en *phase particulaire*, pour certains HAP. Étant donné que les températures relevées en zone de montagne ne dépassent pas 20°C, seules les données obtenues en phase gazeuse sont exploitées, où les conditions d'équilibre sont respectées. Choi et al. (2009) ont mené des travaux sur le partage sol-air des HAP, dans les montagnes canadiennes à proximité

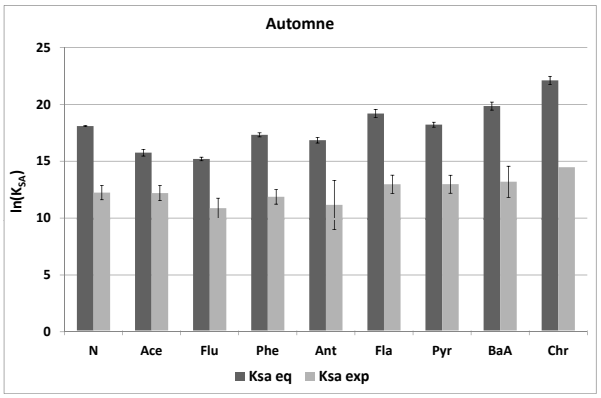
d'axes routiers. Dans un premier temps, ils ont, à partir de leurs mesures, calculé Q_{SA} suivant l'équation 1.15, et l'ont comparé au coefficient de partage sol-air théorique K_{SA}. De la même façon, pour le site du refuge de Crolles, la figure 4.40 compare les valeurs de K_{SA} calculées à partir de la relation 3.4 ($K_{SA,eq}$) et le rapport des concentrations mesurées sur le terrain ($K_{SA,exp} = Q_{SA}$). Quelque soit la saison et le composé, les $K_{SA,exp}$ sont toujours nettement inférieurs à $K_{SA,eq}$ (facteur moyen de $4,6 \pm 0,6$, indépendamment de la saison et du HAP). Cette différence s'explique par les conditions expérimentales. En laboratoire, les coefficients de la droite ont été déterminés sur la gamme de température [10-40] °C. Sur le terrain, les conditions climatiques varient, et sont en moyenne proches des limites inférieures des essais en microcosme. Pour réduire l'écart, il serait nécessaire d'intégrer plus finement les données de température, et de ne pas utiliser une valeur moyennée. Cependant les résultats obtenus sont comparables aux travaux de Choi et al. (2009), qui observaient un écart du même ordre de grandeur, pour les HAP à 4 cycles aromatiques (figure 4.40(d)).



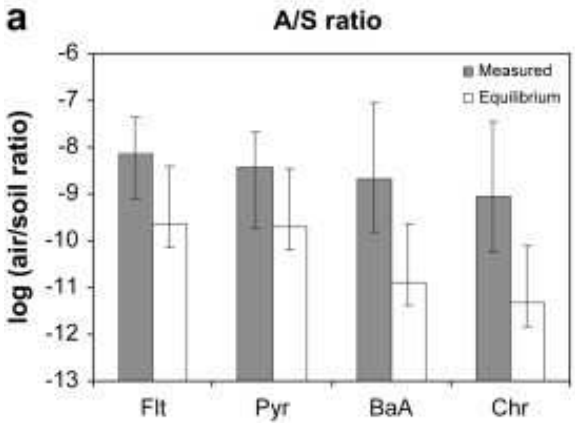
(a) Printemps



(b) Eté



(c) Automne



(d) d'après Choi et al. (2009)

FIGURE 4.40 – Comparaison des coefficients de partage sol-air en fonction de la saison pour les HAP gazeux

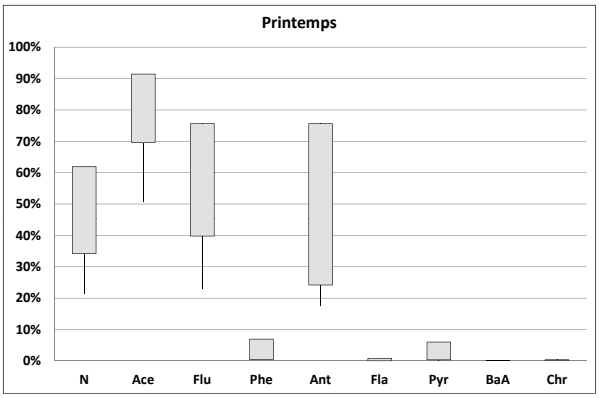
Dans un deuxième temps, pour prédire le sens des échanges sol-air, les mêmes auteurs calculent le ratio des fugacités ϕ. Un composé sera à l'équilibre si ϕ est égal à 0,5 ; les échanges seront liés à la volatilisation depuis le sol si ϕ >0,5 , et les processus de dépôts seront dominants, si ϕ < 0,5. Un intervalle de confiance à $0,5 \pm 0,2$ caractérisera les conditions d'équilibre dans ce travail, (incertitudes retenues dans les mesures des concentrations et dans le calcul du K_{SA}). La figure 4.41 présente les résultats obtenus pour les HAP légers (inférieurs au chrysène) en phase

gazeuse. Les figures (a), (c) et (e) ont été estimés suivant les mêmes calculs que Choi et al. (2009), c'est-à-dire à partir de la concentration en HAP mesurée dans les sols, et les figures (b), (d) et (f) sont basées sur le calcul de la fugacité des sols à partir de la mesure à l'émission à 3 cm, d'après les travaux de Cabrerizo et al. (2011a).

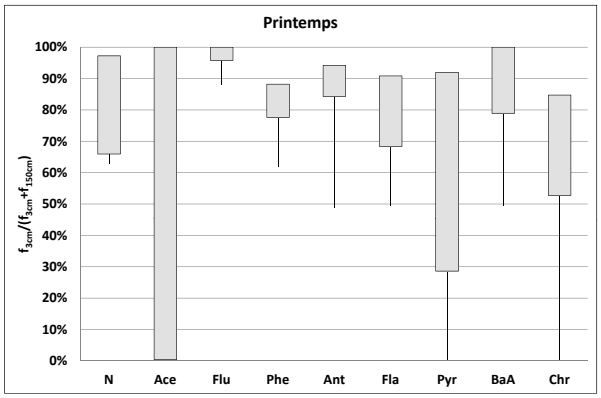
D'après la première méthode de calcul, les composés à deux et trois cycles aromatiques tendent à être à l'équilibre entre le sol et l'atmosphère, quelque soit le saison. L'acénaphtène apparait comme l'un des rares HAP à se volatiliser au printemps. Le naphtalène, HAP le plus volatil, est également soit à l'équilibre entre l'air et le sol, soit déposé au sol. Le phénanthrène fait exception et montre une réelle tendance au dépôt. Pour les autres composés, les processus de dépôts prédominent. Dans leur étude, Choi et al. (2009) obtiennent des résultats similaires pour les HAP à quatre cycles aromatiques. Bien que le sol émette des polluants, les apports atmosphériques sont une voie de transfert préférentielle.

Suivant la deuxième méthode de calcul, quelque soit le HAP considéré, une importante variabilité est visible, mais le système sol-air tendrait à favoriser les phénomènes de réémissions des HAP depuis les sols, d'autant plus que la température augmente. Ces résultats ne concordent pas avec les mesures de terrain. La méthode employée par Cabrerizo et al. (2011a) surestime le rôle d'émissions de HAP par les sols de montagne. Ces résultats montrent qu'une partie des HAP liés à la matrice solide est remobilisée vers l'atmosphère, en plus de la fraction présente dans les gaz et dans la solution du sol.

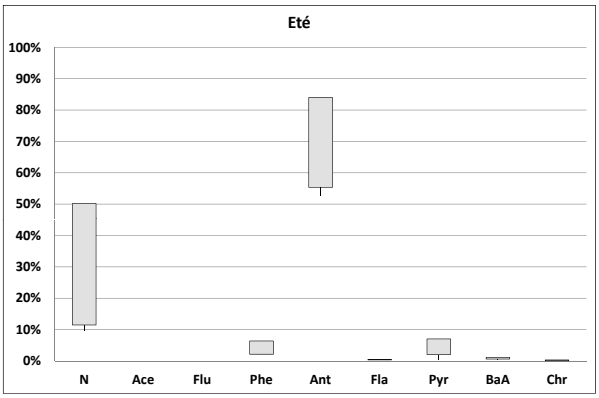
La prédiction des voies d'échanges entre le sol et l'air selon les modèles de Mackay et al. (2006) confirme le fait que le printemps apparait comme la saison où le sol et l'atmosphère sont proches de l'équilibre, alors que pour les autres saisons, le mode de déposition des HAP vers les sols est plus favorable. Le sol joue alors le rôle de réceptacle de la pollution atmosphérique. Sur le terrain, le sol est en interaction avec son milieu : il existe des phénomènes de diffusions (gazeuses et aqueuses) au travers des différents horizons qui limitent les processus d'émission vers l'atmosphère, dont les études en microcosme ne rendent pas compte. Cela explique également les différences observées dans l'estimation des coefficients de partage sol-air.



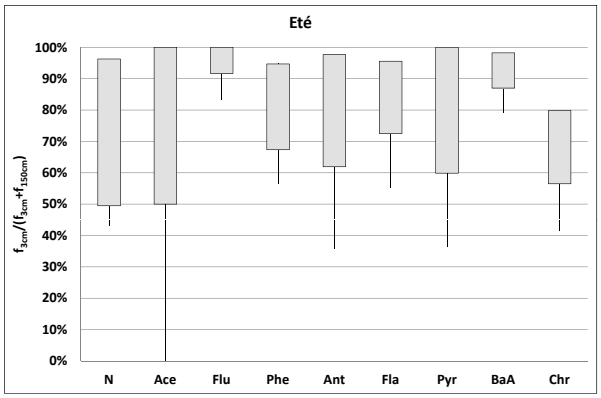
(a) Printemps-d'après Mackay



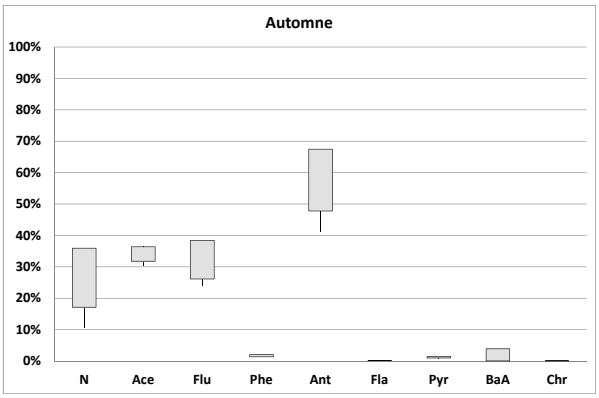
(b) Printemps-d'après Cabrerizio



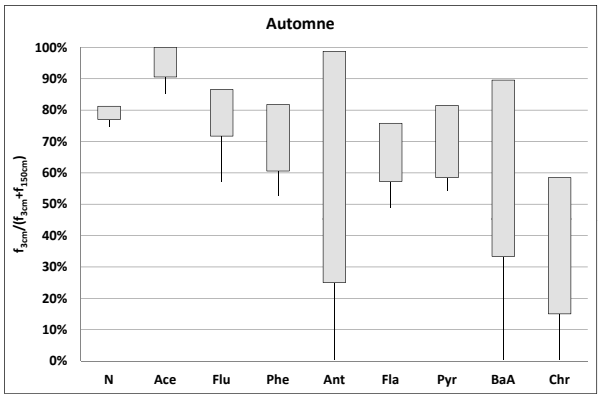
(c) Eté-d'après Mackay



(d) Eté-d'après Cabrerizio



(e) Automne-d'après Mackay



(f) Automne-d'après Cabrerizio

FIGURE 4.41 – Estimation des rapports de fugacité ϕ des HAP en phase gazeuse selon la saison, pour les sols de montagne

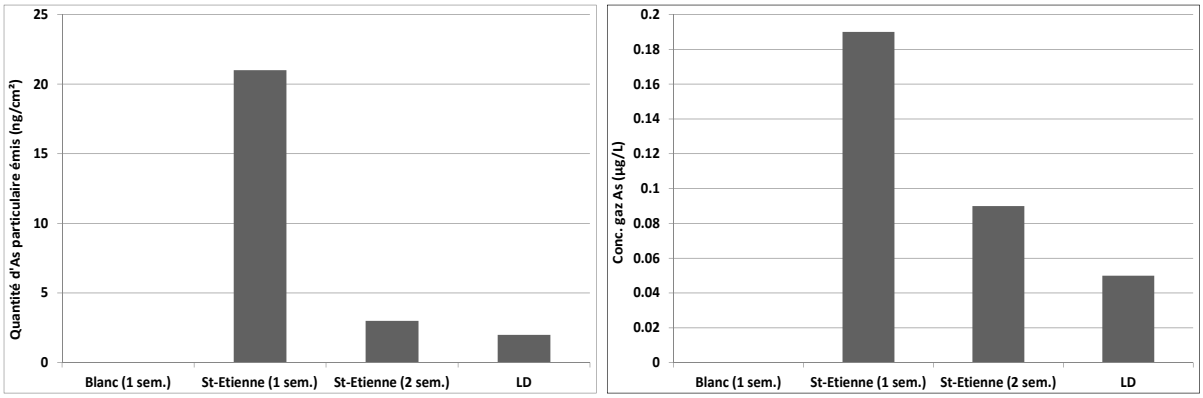
4.4 Échanges de métaux à l'interface sol-air

Dans le cadre de l'étude des transferts de métaux à l'interface sol-air, deux campagnes ont été réalisées afin de montrer les effets des conditions climatiques sur ces échanges. Une première section se rapporte aux essais menés au laboratoire permettant de valider le mode opératoire, suivi de deux parties consacrées aux campagnes réalisées sur le terrain. La première campagne a été menée entre juillet et septembre 2012, la seconde de janvier à février 2013, parallèlement sur le site contaminé stéphanois et un site chambérien pris comme référence.

4.4.1 Étude en microcosme de l'émission des métaux à partir des sols

Dans le cadre d'un programme de recherche en collaboration avec l'association de la qualité de l'air Air Rhône-Alpes, des essais en laboratoire ont été menés sur l'estimation des émissions d'arsenic et de métaux depuis des sols contaminés localisés à Saint-Étienne. Deux essais ont été menés sur les sols de Saint-Étienne afin de valider les temps de pompage et vérifier le procédé de piégeage de la phase gazeuse. Les analyses ont été réalisées sur l'ensemble des composés cités dans la paragraphe 2.5.4, avec 12 métaux plus particulièrement étudiés (As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn et Hg).

Les deux expériences réalisées en microcosme, selon le dispositif décrit dans le paragraphe 2.1.1, ont été faites pour deux durées de pompage différentes de 1 et 2 semaines successives, sur le même échantillon de sol. La figure 4.42 donne les concentrations en arsenic émises par les sols en phases particulaire (filtre en fibre de quartz) et gazeuse (solution d'acide nitrique) en fonction de la durée de pompage (LD : limite de détection).



(a) Phase particulaire (b) Phase gazeuse

FIGURE 4.42 – Émission d'arsenic par le sol contaminé stéphanois en fonction du temps de pompage. (a) associé aux particules, (b) en phase gazeuse

Il apparait nettement qu'à l'issue d'une première semaine de pompage de l'atmosphère au dessus du sol, les quantités d'arsenic sont bien moindres. En phase particulaire, les émissions d'arsenic sont proches de la limite de détection, ce qui indique que l'envol des particules se fait dans les premiers jours de pompage, et devient quasi-nul par la suite. Le même phénomène est observé en phase gazeuse, avec une concentration divisée par 2 pour une durée de prélèvements doublée.

Le dispositif mis au point permet d'obtenir après 1 semaine des concentrations (figure 4.42) en solution acide et sur les filtres quantifiables (respectivement 0,19 $\mu g/L$ soit 4 fois la LD, et 21 ng/m^2, soit 10 fois la LD). L'équilibre sol-gaz et sol-particules semble donc atteint après une

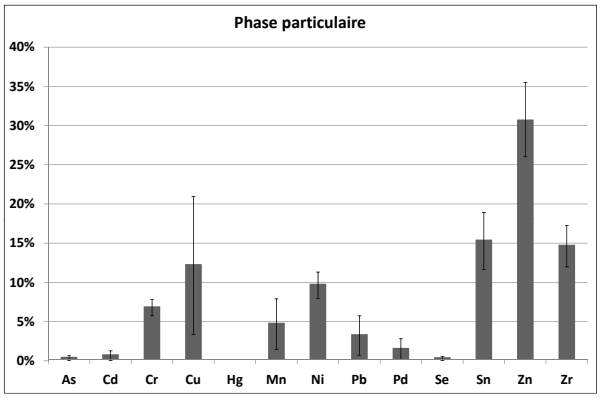
semaine de pompage, prolonger la durée du prélèvement serait inutile.

Comme vu précédemment pour les sols, l'ensemble des éléments a été partagés en trois familles. Il faut noter que, quelque soit l'essai, le mercure n'est pas détecté. Les profils à l'émission du sol contaminé, de ces trois familles, montrent des différences entre les phases particulaire et gazeuse (figure 4.43). À l'exception de l'arsenic, les profils obtenus dans les sols de Saint-Étienne et ceux de la matière particulaire émise (figures 2.28 et 4.43) sont superposables. Les particules émises sont donc bien issues de l'érosion des sols. La phase gazeuse, qui est supposée intégrer les éléments les plus remobilisables du sol, c'est-à-dire des fractions aqueuse et gazeuse, montre un profil bien différent de celui de la phase particulaire.

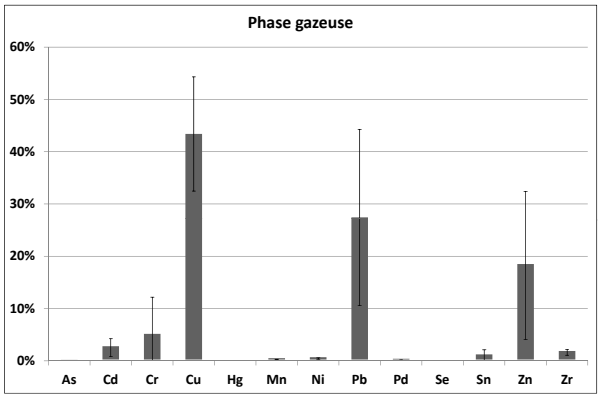
En phase particulaire, les émissions des douze métaux varient entre 90 et 101 ng/m^3. L'arsenic, le cadmium, le palladium et le sélénium sont faiblement remobilisables, leurs teneurs étant proches de la limite de quantification. Les composés faisant partis des éléments constitutifs des minéraux du sol, présentent des concentrations émises bien supérieures (figure 4.44). La variabilité inter-essais est faible. Il est à noter, que contrairement à l'arsenic, pour les principaux éléments émis la quantité de métaux recueillie est proportionnelle au temps de pompage. Cela conduit à l'obtention de concentrations constantes au cours du temps. En regardant plus spécifiquement l'arsenic, les teneurs mesurées sont environs de 0,4 ng/m^3 soit un flux de 39 $ng/m^2/j$. Bien que le stock en arsenic dans les sols soit important (150 mg/kg de sol sec), la quantité remobilisable est très faible (0,000026 % du stock).

En phase gazeuse, il existe de grandes différences entre les éléments. Le cuivre, le plomb et le zinc sont les trois composés majoritairement émis avec des concentrations au moins dix fois supérieures aux autres éléments (respectivement 3,4, 4,3 et 1,3 $\mu\mathbf{g/m^3}$ alors que les autres éléments ont des concentrations inférieures à 100 $\mathbf{ng/m^3}$). Comme pour les COSV, la phase gazeuse est le vecteur préférentiel de transfert sol-air. Ces teneurs élevées en métaux peuvent s'expliquer soit par leur volatilisation directe, soit en s'associant avec des particules de moins de 0,3 microns (seuil de coupure des filtres utilisés). En s'intéressant plus particulièrement à l'arsenic, les concentrations mesurées sont en moyenne à 1,1 ng/m^3 soit des flux de 108 $ng/m^2/j$. Les processus sont trois fois plus importants qu'en phase particulaire, ce qui n'était pas attendu, puisque la phase gazeuse n'est jamais examinée lors de campagnes de mesure "réglementaire". Cette émission gazeuse correspond à 0,000072% du stock initial des sols.

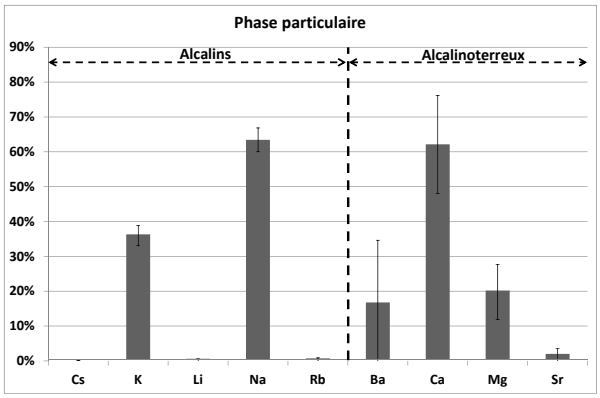
Les études en microcosme montrent que les émissions des métaux par les sols sont relativement faibles (inférieures aux valeurs de la réglementation). La phase particulaire résulte de l'érosion des sols alors que les polluant émis en phase gazeuse sont issus des phases remobilisables du sol. Le milieu gazeux est le vecteur préférentiel entre le sol et l'atmosphère. Pour éliminer le stock présent dans les sols, par simple processus de volatilisation, il faudrait plus de 100 millions d'années pour une température ambiante de 25°C. Il n'est pas possible ici de conclure sur l'influence de la température sur les teneurs mesurées, puisqu'aucune étude n'a été réalisée dans ce sens en microcosme. Par rapport aux COSV, la plupart des métaux sont des éléments constitutifs des sols, à l'échelle humaine, sans apport extérieur, le stock demeure constant. Le mode opératoire s'avère satisfaisant pour estimer les émissions en phase gazeuse. Il sera utilisé lors des campagnes de terrain.



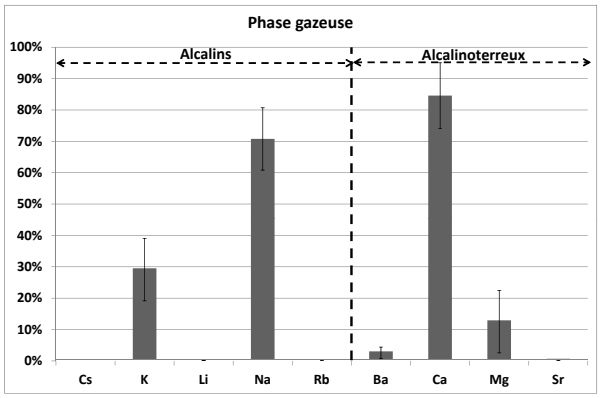
(a) Les 12 métaux ciblés (PP)



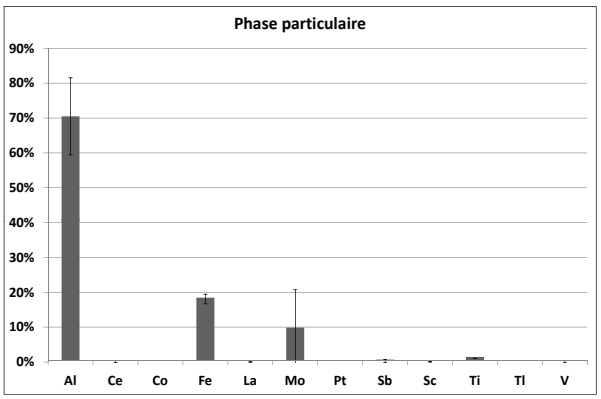
(b) Les 12 métaux ciblés (PG)



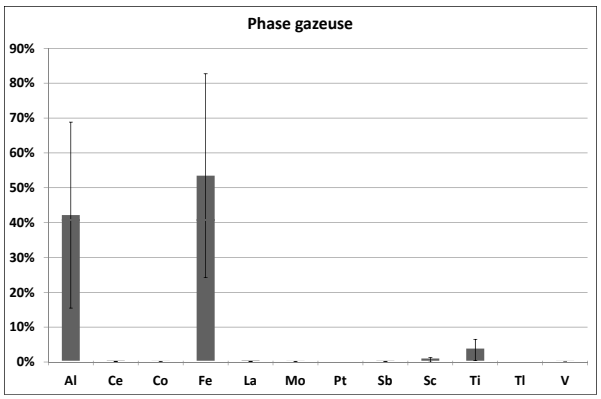
(c) Alcalins & alcalinoterreux (PP)



(d) Alcalins & alcalinoterreux (PG)

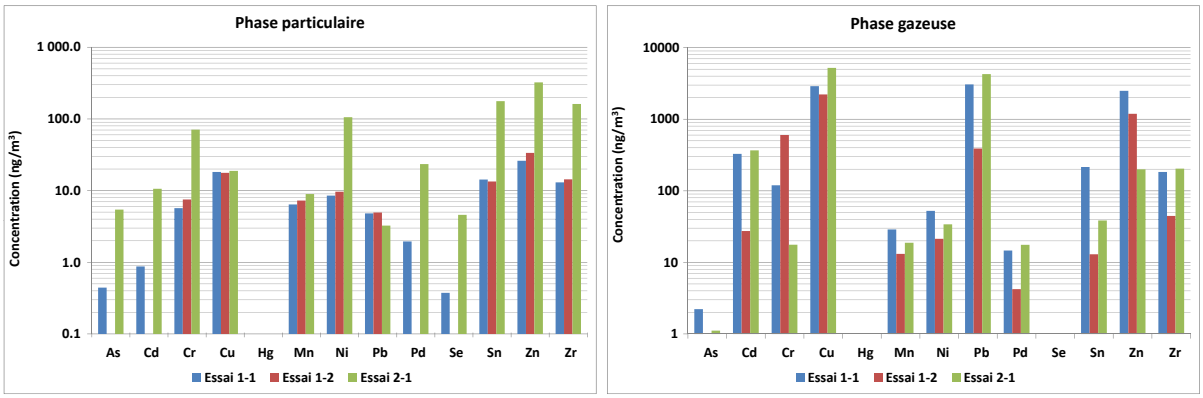


(e) Autres métaux (PP)



(f) Autres métaux (PG)

FIGURE 4.43 – Profils moyens en éléments inorganiques émis par les sols, en phases gazeuse et particulaire. (a-b) pour les 12 métaux ciblés, (c-d) pour les alcalins et les alcalinoterreux, (e-f) pour les autres métaux, à 25°C et 60% RH



(a) Les 12 métaux ciblés (PP) (b) Les 12 métaux ciblés (PG)

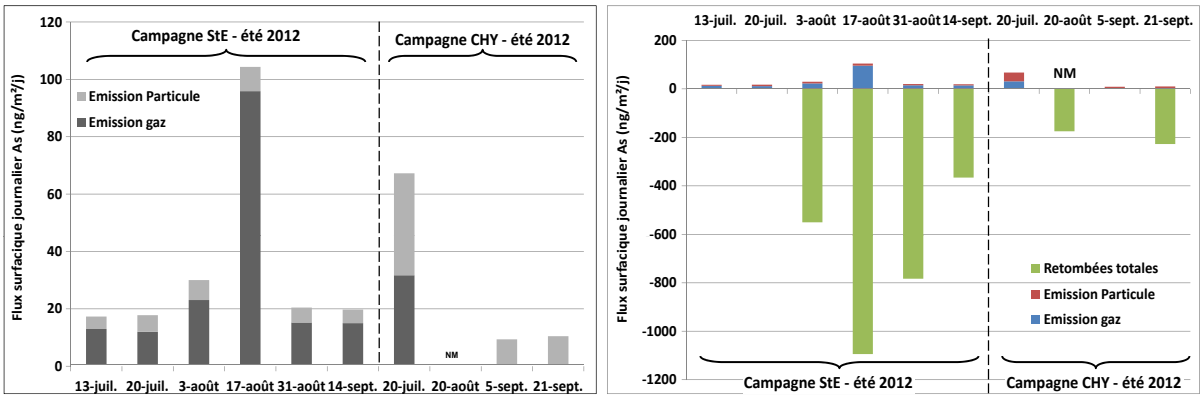
FIGURE 4.44 – Concentrations en métaux émis par le sol de Saint-Étienne en microcosme, à 25°C et 60% RH. Durée du pompage : Essai 1-1 : 11 jours, Essai 1-2 : 11 + 15 jours, Essai 2-1 : 7 jours)

4.4.2 Campagne estivale

Les émissions estivales d'arsenic (As) gazeux et particulaire à partir des sols du site de Saint-Étienne et du site de référence de Chambéry apparaissent sur la figure 4.45(a). Contrairement à ce qui était attendu, l'émission d'As en phase gazeuse est majoritaire (76% en moyenne), par rapport à la phase particulaire (24%). En période estivale, sur la zone contaminée de Saint-Étienne, un pic d'émission est observé à la mi-août. Sur le site de Chambéry en zone péri-urbaine, une première campagne de 12 jours prenant fin au 20 juillet, montre une équipartition entre voies gazeuse et particulaire. Le flux surfacique journalier enregistré apparaît de manière surprenante, supérieur à celui provenant du site contaminé de Saint-Étienne. La campagne sur Chambéry a correspondue à une période de plus forte chaleur par rapport à Saint-Étienne. Faute d'avoir à disposition deux préleveurs de terrain, sur le site de Chambéry, un entonnoir en verre de 20 cm de diamètre a été utilisé du 12 au 20 juillet. Ce résultat montre clairement l'influence de la température sur le niveau des émissions, mais surtout l'effet d'échelle entre les deux dispositif. La reprise des campagnes de mesures sur Chambéry à partir du 20 août, avec un fugacimètre de terrain, a montré que le phénomène d'émission devenait uniquement particulaire, pour des températures et des taux d'humidité moindres.

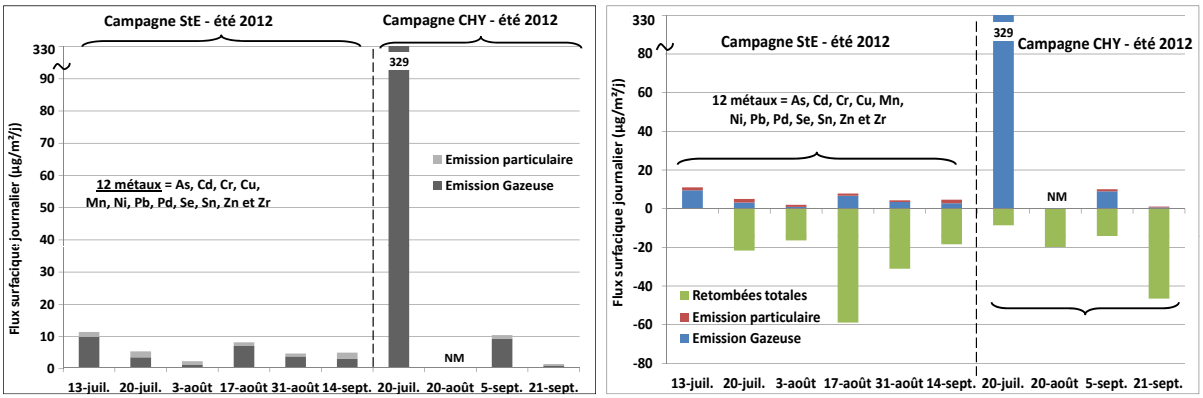
Le bilan complet, prenant en compte les retombées totales sur sites (figure 4.45(b)) montre que l'apport en arsenic par les retombées est majoritaire, quelque soit le site, en faveur d'un enrichissement continu des sols. Les émissions d'arsenic à partir des sols ne deviendraient donc majoritaires qu'en l'absence de dépôts secs et humides. Si le sol de Saint-Étienne contribue à augmenter le niveau de concentration en arsenic dans ce milieu, il constitue donc bien une source secondaire d'arsenic pour l'atmosphère. Cependant, il existe une autre source principale naturelle ou anthropique d'arsenic sur le bassin stéphanois, seul à même d'expliquer les flux recueillis dans les retombées totales. La prise en compte de l'ensemble des sites pollués à l'arsenic sur Saint-Étienne, présentant une grande surface libre au sol, pourrait potentiellement équilibré le niveau des retombées totales observées.

Pour les 12 métaux étudiés (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr) et le Hg, les émissions en phase gazeuse sont également majoritaires par rapport au particulaire (figure 4.46(a)). Les flux surfaciques journaliers enregistrés sont exprimés en $\mu g/m^2/j$ (en moyenne de $5,7 \pm 4\,\mu g/m^2/j$, à l'exception du pic du 20 juillet), soit 1 000 fois plus importants que les flux d'arsenic précédents. Une émission gazeuse exceptionnelle issue du sol (avec un particulaire négligeable) a été en effet observée sur le site de référence de Chambéry au 20 juillet. Elle est



(a) Émissions par les sols (b) Bilan à l'interface sol-air

FIGURE 4.45 – Bilan des émissions gazeuse et particulaire en arsenic, comparées aux retombées totales sur sites de Saint-Étienne et de Chambéry durant la période estivale 2012. (NM : non mesuré.)

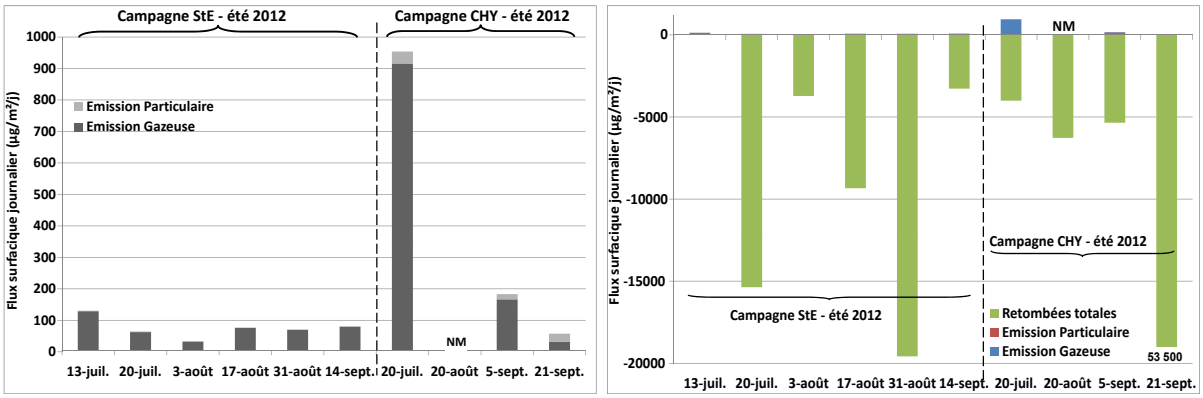


(a) Émissions par les sols (b) Bilan à l'interface sol-air

FIGURE 4.46 – Bilan des échanges sol-air en 12 métaux sur sites de Saint-Étienne et de Chambéry durant la période estivale 2012. (NM : non mesuré.)

composée principalement de Pb (57%), de Cu (35%) et n'est pas contrebalancée par les retombées totales à cette même date (figure 4.46(b)). Cela implique que sur cette période estivale de 12 jours, du 08/07 au 20/07, le sol du site de Chambéry a fonctionné comme un émetteur d'éléments métalliques et non comme un récepteur. Par la suite, au cours du mois de septembre, le sol du site de Chambéry s'avère fonctionner de façon similaire à celui de Saint-Étienne, puisque le système est gouverné par les retombées totales et des émissions gazeuses majoritaires par rapport aux particulaires.

Les autres éléments étudiés lors de la campagne estivale 2012 : les alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) ainsi que les autres métaux et lanthanides (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V), se retrouvent quant à eux, majoritairement en phase gazeuse sur l'ensemble des sites (figure 4.47(a)). Les alcalins et les alcalinoterreux, très hydrosolubles, sont émis dans l'atmosphère en période de haute température, probablement à partir de l'évaporation de la solution du sol (eau issue de la porosité du sol) et/ou de l'eau fraichement déposée (pluies récentes). La figure 4.47(b) montre qu'à Saint-Étienne, pour ces différents éléments, les retombées totales dominent très largement les flux d'émissions des sols (gaz+particules). Le rabattement au sol de ces différents éléments est important puisque les flux atteignent en valeur de



(a) Émissions par les sols (b) Bilan à l'interface sol-air

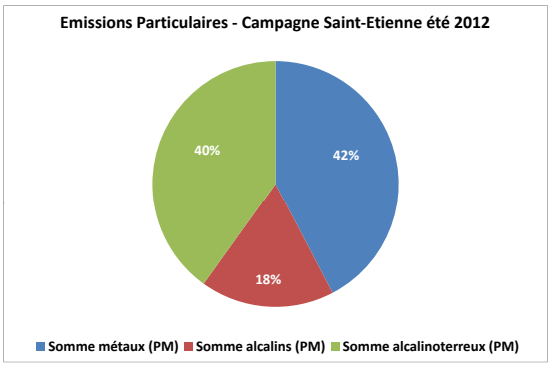
FIGURE 4.47 – Bilan des échanges sol-air des autres éléments analysés, alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et autres métaux et lanthanides (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V), campagne estivale 2012, sur les deux sites d'étude. NM : non mesuré.

pic sur Saint-Étienne 20 $mg/m^2/j$ et sur Chambéry 53 $mg/m^2/j$. Les profils de répartition des différentes familles d'éléments dans les retombées totales et dans les sols de Saint-Étienne (figure 4.48) montrent une certaine similitude, indiquant d'une part que les émissions issues du sol sont rabattues par les pluies, et d'autre part que d'autres sources en métaux (locales ou régionales) existent, permettant d'atteindre les niveaux quantitatifs observés. Ces autres sources restent à être identifiée, qu'elles soient naturelles et/ou anthropiques. La part due à la volatilisation de ces éléments à partir du sol contaminé, si elle existe bien, demeure minoritaire par rapport aux apports. Seule la concordance de ce phénomène d'émission à partir du sol étudié avec d'autres sites pollués du bassin stéphanois pourrait expliquer le niveau de flux enregistré dans les dépôts atmosphériques.

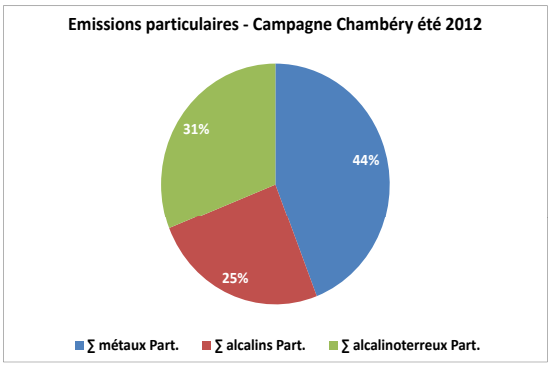
En étudiant la répartition des éléments appartenant aux 3 familles déterminées auparavant, dans les différents compartiments analysés : gaz, particules, retombées totales et sol ; on observe sur le site de Saint-Étienne (figure 4.48), que la somme des alcalins et alcalinoterreux, associés aux fractions gazeuses et particulaires, émises à partir du sol, est largement majoritaire par rapport à l'ensemble des métaux, contrairement à la répartition obtenue sur le sol. Ceci met en avant la volatilisation de l'eau du milieu (sol), seule à pouvoir apporter de telles quantités d'éléments dans les phases gazeuse et particulaire. La proportion de métaux émis à partir des sols est plus grande au niveau des particules (42%) que pour les gaz (17%), démontrant bien l'association métal-particule et une moindre présence d'eau associée aux particules. Il est cependant important de rappeler, qu'en valeur absolue, la quantité de métaux en phase gazeuse est plus importante qu'en phase particulaire (figures 4.45(a), 4.46(a) et 4.47(a)). L'émission des métaux en phase gazeuse semble donc se faire par un processus d'entrainement à la vapeur d'eau.

Par rapport au sol, il est également intéressant d'observer que la proportion d'*alcalins* émise par les sols reste la même en phase gazeuse et particulaire (figure 4.48). Cela prouverait que cette famille d'éléments est directement issue du sol. Les *alcalinoterreux* voient par contre leur part relative augmenter fortement en phase gazeuse par rapport au sol. Cela implique donc un apport complémentaire, par l'intermédiaire du sol. Plusieurs sources sont possibles d'une part la solution du sol ou bien de l'eau présente en surface du sol suite à des pluies récentes. Il semble donc bien que les éléments métalliques se volatilisent de concert avec l'eau présente, dans et sur le sol.

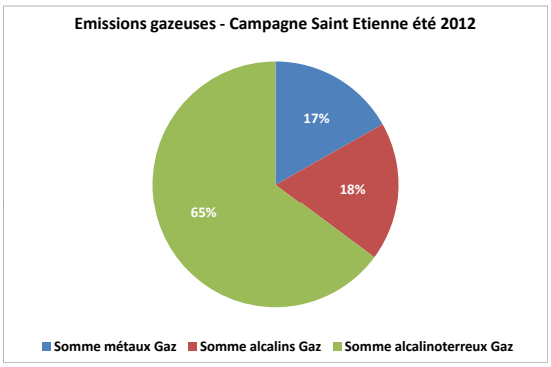
Sur le site de référence de Chambéry, les retombées totales de métaux par voies humides et



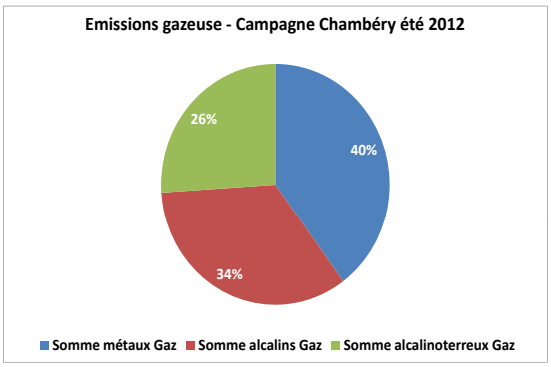
(a) Particules émises - StE



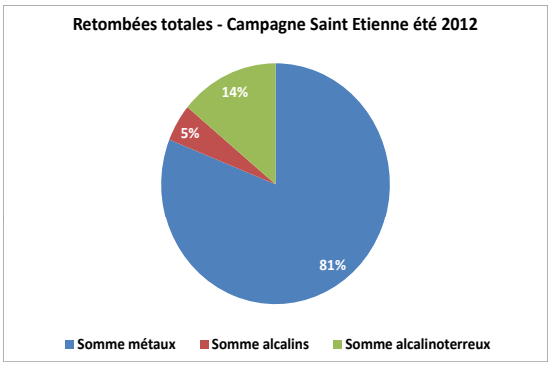
(b) Particules émises - CHY



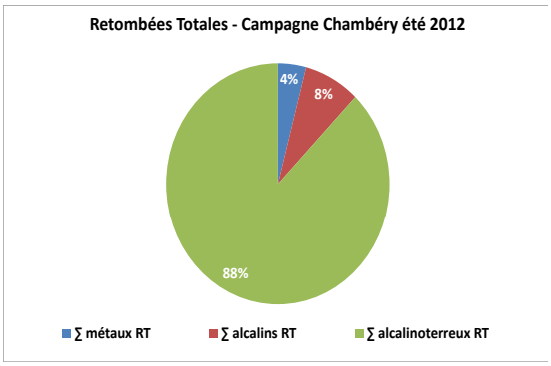
(c) Gaz émis - StE



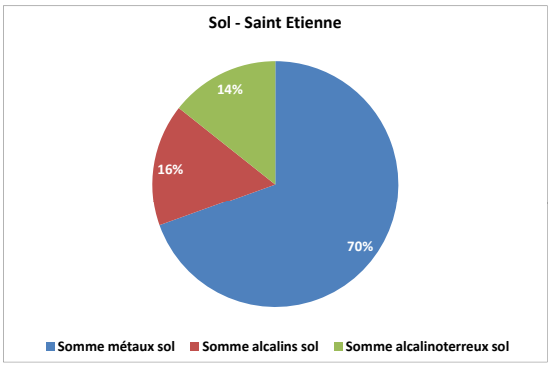
(d) Gaz émis - CHY



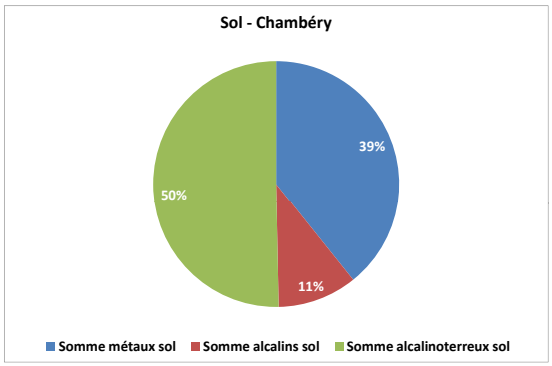
(e) Retombées totales - StE



(f) Retombées totales - CHY



(g) Sol - StE



(h) Sol - CHY

FIGURE 4.48 – Répartitions moyennes entre les différentes familles d'éléments chimiques dans - Campagne estivale de Saint-Étienne et de Chambéry. (a & b) Dans les particules, (c & d) dans les gaz émis par le sol, (e & f) dans les retombées totales et (g & h) dans les sols de Saint-Étienne et de Chambéry.

sèches représentent environ 4% des retombées contre 81% sur le site stéphanois. Cela montre bien la différence de composition chimique dans l'atmosphère des deux sites.

Les profils à l'émission, gaz et particules, des 3 familles de composés sont semblables, laissant penser que certaines particules de diamètre $< 0{,}3\ \mu m$ (seuil de coupure des filtres) ont pu être prises en compte avec la phase gazeuse ou qu'une forte humidité des filtres influence cette répartition. Le fait que le même pourcentage de métaux soit observé dans le sol et sur les particules émises, indique la forte influence du sol dans le processus d'émission.

Les alcalinoterreux impactent, quant à eux, fortement les retombées atmosphériques totales (environs 88%) et les sols (environ 51%). Pourtant, leur proportion est plus faible dans les émissions (gaz+particules). Cela tend à montrer que la contribution de l'eau de pluie à la volatilisation des métaux est faible, et qu'il s'agirait plutôt d'un phénomène de volatilisation de la solution du sol (solution aqueuse « âgée » retenue dans la porosité du sol) en association avec les métaux. Cette solution serait elle plus riche en alcalins. Des mesures devront être effectuées de la solution du sol pour confirmer ce point.

4.4.3 Campagne hivernale

Le processus d'émission d'arsenic (As) à partir du sol contaminé du site stéphanois en période hivernale s'avère complètement différent de celui observé en été, puisqu'aucune revolatilisation d'arsenic gazeux, n'est mesurée. En effet sur la figure 4.49, seule l'émission d'arsenic particulaire à partir du sol est générée entre 2 et 26 $ng/m^2/j$. Une forte variation du flux surfacique journalier d'arsenic est observée à Saint-Étienne, à mettre en lien avec les conditions de température locale. C'est également de l'arsenic particulaire qui apparaît sur le site de référence de la commune de Chambéry, avec cependant des flux beaucoup plus faible de 1 à 3 $ng/m^2/j$.

En hiver, l'absence d'arsenic gazeux émis par les sols semble être directement liée aux les faibles températures enregistrées (en moyenne -5°C). Ces conditions inhibent à la fois le phénomène de volatilisation de l'arsenic gazeux et de l'eau du sol, contrairement à ce qui est observé en été. La présence d'arsenic dans les retombées totales sur Saint-Étienne permet d'enrichir le sol, et du même coup les particules de sol qui vont être réémises. Sur le site de référence, aucun apport atmosphérique n'est enregistré sur la période considérée et les émissions particulaires d'arsenic sont plus faibles que celles de Saint-Étienne.

Par rapport aux 11 autres métaux ciblés (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr), l'arsenic représente de 0,3% à 1,7% de la phase particulaire, loin derrière le Zn, le Cu, le Mn et le Pb (figure 4.50).

La répartition de la somme des 12 métaux cités ci-dessus, entre phase particulaire et phase gazeuse est représentée sur la figure 4.51(a).

Si 100% de l'arsenic est retrouvé en phase particulaire sur les deux sites, les autres métaux quantifiés sont majoritairement présents en phase gazeuse sur le site stéphanois, comme observé en été. En revanche sur Chambéry, en zone pavillonnaire, l'émission particulaire en hiver est ici majoritaire. Cela souligne un fonctionnement du sol bien différent entre les deux sites, pour des températures hivernales comparables. En valeur absolue, le niveau d'émission des 12 métaux à partir des sols en direction de l'atmosphère n'est pas plus élevé à Saint-Étienne sur une zone contaminé qu'à Chambéry dans un jardin, puisque le cumul phase gazeuse + particulaire sur toute la durée de la campagne d'hiver, est de 11 000 $ng/m^2/j$ à Saint-Étienne pour 10 500 $ng/m^2/j$ à Chambéry.

Les bilans complets concernant les 12 métaux, incluant les émissions gazeuse, particulaire et les retombées totales apparaissent sur la figure 4.51(b). Ils démontrent que les apports atmosphériques par l'intermédiaire des retombées totales (pluies + particules) sont toujours majoritaires par rapport aux phénomènes d'émissions à partir des sols, que ce soit sur Saint-Étienne ou sur Chambéry.

* *À noter que sur Saint-Étienne, les retombées totales ont été collectées tous les 15 jours,*

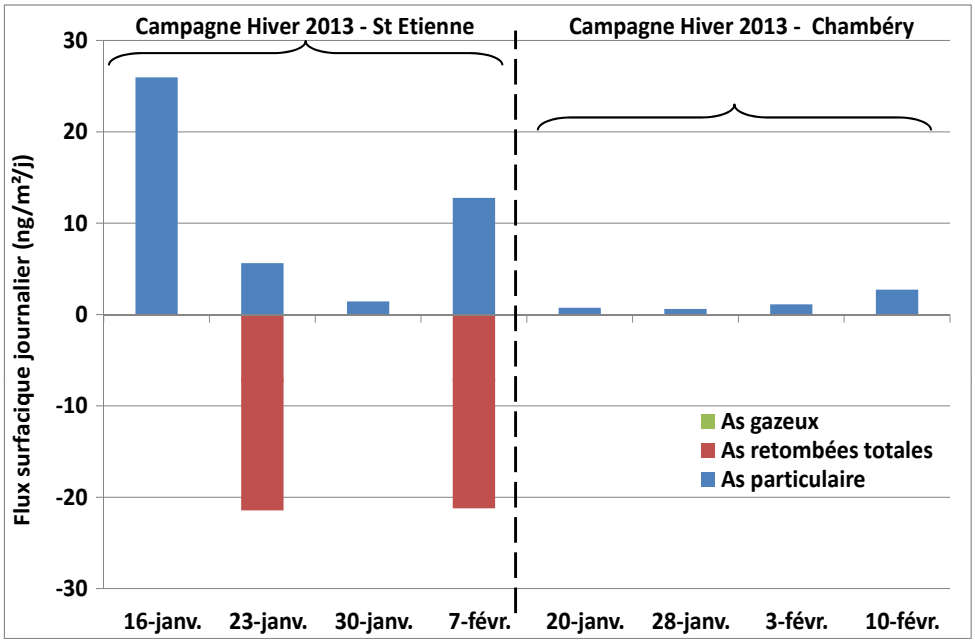
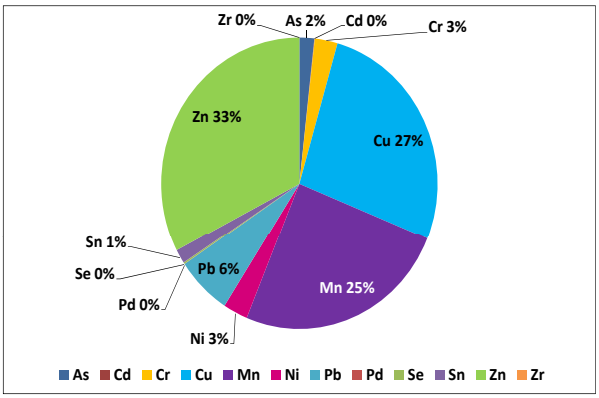
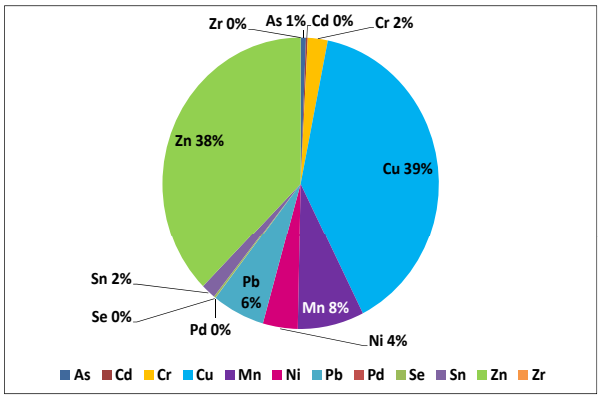


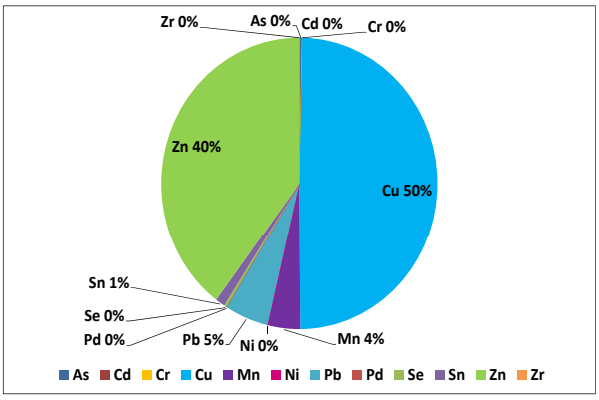
FIGURE 4.49 – Bilan des flux en arsenic entre le sol et l'air sur les sites de Saint-Étienne et de Chambéry



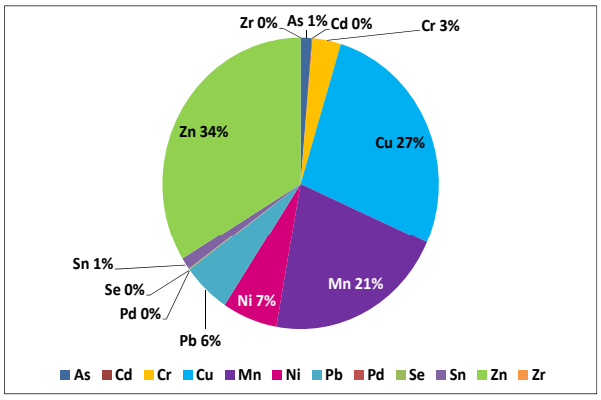
(a) le 16/01/2013



(b) le 23/01/2013

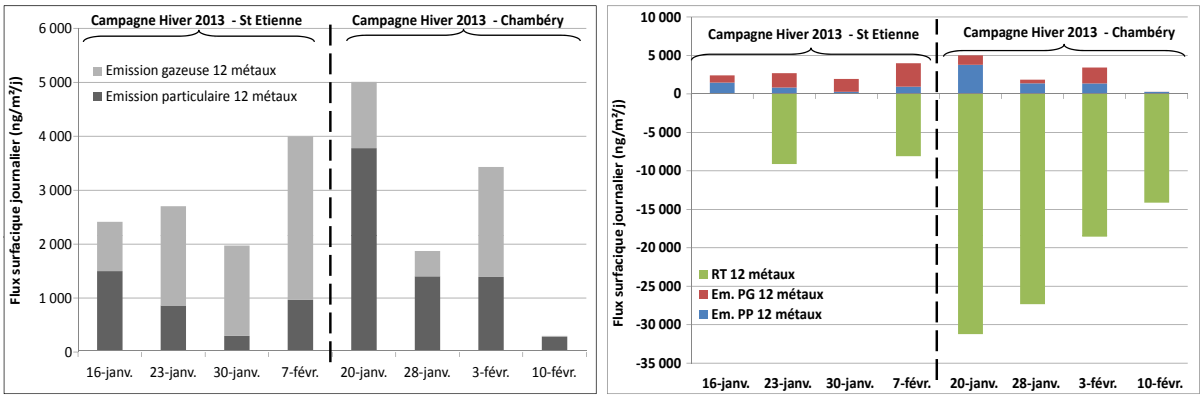


(c) le 30/01/2013



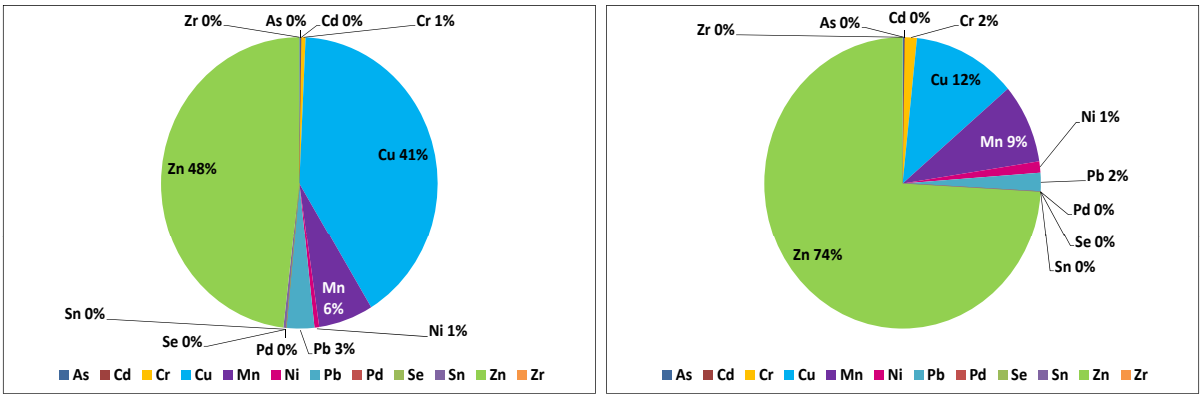
(d) le 07/02/2013

FIGURE 4.50 – Pourcentage de métaux lourds retrouvés sur la phase particulaire émise par les sols de Saint-Étienne, au cours de la campagne hivernale



(a) Émissions par les sols (b) Bilan à l'interface sol-air

FIGURE 4.51 – Bilan des flux surfaciques journaliers des 12 métaux ciblés à l'interface sol-air depuis les sols de Saint-Étienne et de Chambéry. En positif : perte au niveau du sol, en négatif : enrichissement au niveau du sol



(a) 23/01/2013 (b) 07/02/2013

FIGURE 4.52 – Pourcentage de métaux lourds retrouvés dans les retombées totales de Saint-Étienne

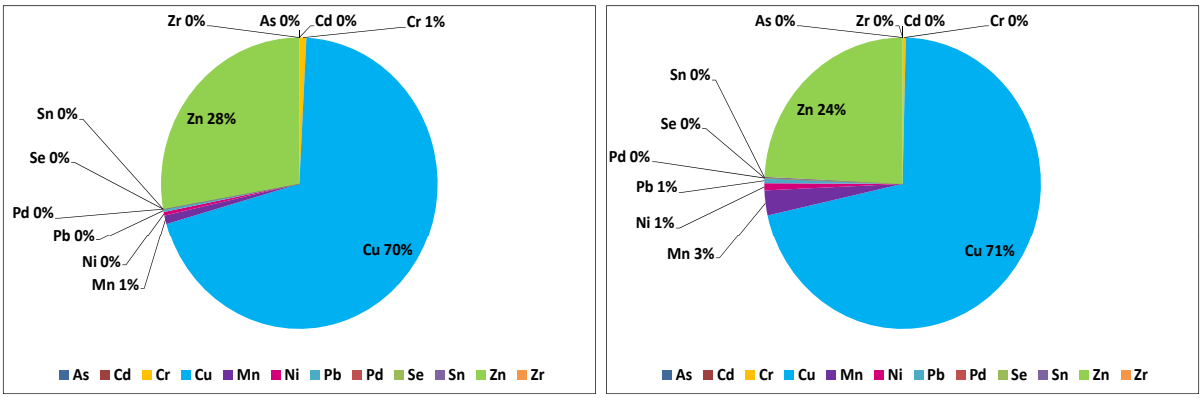
contre toutes les semaines sur Chambéry, due à des précipitations plus importantes en Savoie (78,5% en moyenne).

Comme le montrent les figure 4.52 et 4.53, les retombées totales sur Saint-Étienne sont principalement constituées de Zn, Cu, Mn, Pb et Ni, alors que sur Chambéry elles comprennent majoritairement du Cu à hauteur de 70% et de Zn 26% en moyenne.

En s'intéressant aux autres éléments analysés (alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) lanthanides et autres métaux (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V)) leur présence dans les émissions particulaires est majeure aussi bien sur le site de Saint-Étienne que sur celui de référence de Chambéry (figure 4.55(a)). D'un point de vue absolu, les flux totaux mesurés à l'émission sont respectivement à Saint-Étienne et Chambéry de :

- *Alcalins* : à 16890 ± 7108 $ng/m^2/jour$ et 23281 ± 4046 $ng/m^2/jour$;
- *Alcalinoterreux* : 5053 ± 2953 $ng/m^2/jour$ et 2782 ± 441 $ng/m^2/jour$;
- *Autres éléments* : 23055 ± 14163 $ng/m^2/jour$ et 11601 ± 12850 $ng/m^2/jour$.

La présence naturelle de ces éléments explique leurs fortes concentrations dans les phases gazeuse et particulaire. L'érosion des particules des sols et l'évaporation des eaux (solution du sol et eaux de pluie récente) favorisent leur remobilisation.



(a) 20/01/2013 (b) 10/02/2013

FIGURE 4.53 – Pourcentage de métaux lourds retrouvés dans les retombées totales de Chambéry

Les figures 4.54 et **??** donnent, respectivement pour le site de Saint-Etienne et celui de Chambéry, la répartition des différentes familles au sein des différents compartiments analysés ((a-b) dans les émissions particulaires et gazeuses, (c) dans les retombées totales et (d) dans les sols). L'intérêt est de voir s'il est possible de cerner une signature chimique du sol au niveau des émissions particulaire et gazeux.

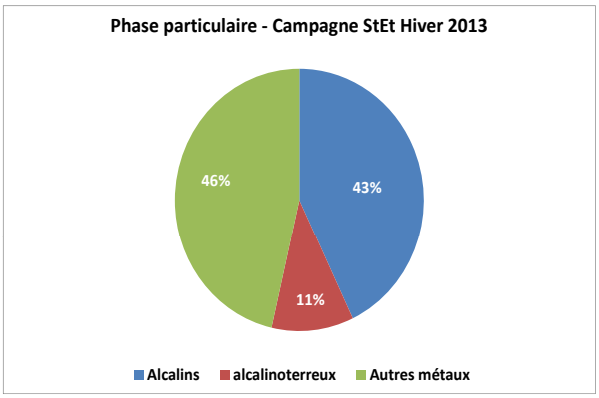
Pour le site de Saint-Étienne, la répartition moyenne entre les 3 familles, dans la *phase particulaire* émise par le sol, est bien spécifique. Le pourcentage d'alcalins retrouvés correspond à celui observé dans les retombées totales, caractéristiques des éléments très hydrosolubles. Il y aurait donc bien de l'eau associée aux particules émises par le sol. Ceci confirme les observations estivales avec des filtres imbibés d'eau d'évaporation. Les alcalinoterreux semblent par contre provenir du sol (pourcentages similaires), ce qui apparaît naturel puisque les particules recueillies sont issues du sol originel. Au niveau des émissions en *phase gazeuse*, la répartition entre les 3 familles n'a par contre pas de signature spécifique puisque les pourcentages observés sont comparables à ceux du sol. Il semblerait donc qu'il y ait des particules de sol de diamètre inférieur au seuil de coupure du filtre, c'est-à-dire <0,3 μm, qui soient associées à la phase gazeuse émise.

Sur le site de Chambéry, les profils des émissions en phases particulaire et gazeuse depuis les sols, apparaissent différents de ceux obtenus dans les sols et les retombées totales.

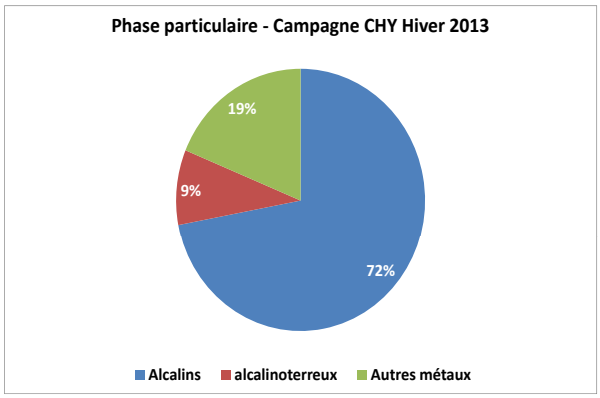
En *phase particulaire*, le très fort pourcentage d'alcalins (en moyenne 72%) indique la présence d'eau associée aux particules. Pourtant, cette phase aqueuse ne semble pas liée aux autres métaux (19%). Par rapport au site de Saint-Étienne, la somme des flux surfaciques émis, pour cette famille d'éléments, est de 5 250 $ng/m^2/j$, soit une émission trois fois moins importante, sur Chambéry. Si l'eau apparait comme un vecteur potentiel pour les polluants vers l'atmosphère, il existe un seuil de saturation, qui favorisent les éléments les plus hydrosolubles.

En *phase gazeuse* émise par les sols, le pourcentage d'alcalinoterreux retrouvé (2%) indique que ces émissions ne proviennent ni de l'évaporation des eaux des retombées totales (très riches en alcalinoterreux, 79%) ni de l'entrainement de particules fines issues des sols (riches en alcalinoterreux, 44%). Le taux d'alcalins très hydrosolubles (33%), dans la phase gazeuse émise, semble montrer qu'il se produit tout de même un phénomène d'évaporation. Cela correspondrait plus à la solution du sol, c'est-à-dire la volatilisation d'une eau qui aurait séjourné dans les porosités du sol depuis bien plus longtemps que l'eau de pluie des retombées totales, et qui se serait enrichie en éléments les plus solubles.

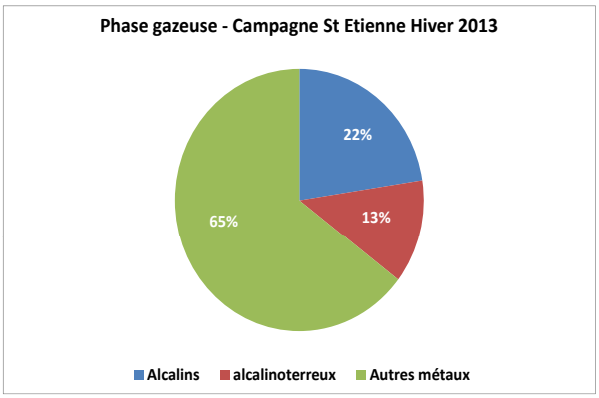
Le bilan entrées-sorties au niveau des sols (figure 4.55(b)) montre toujours la prédominance



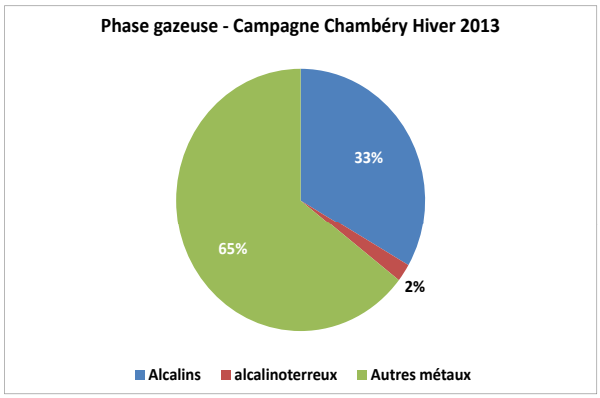
(a) Particules émises par le sol - StE



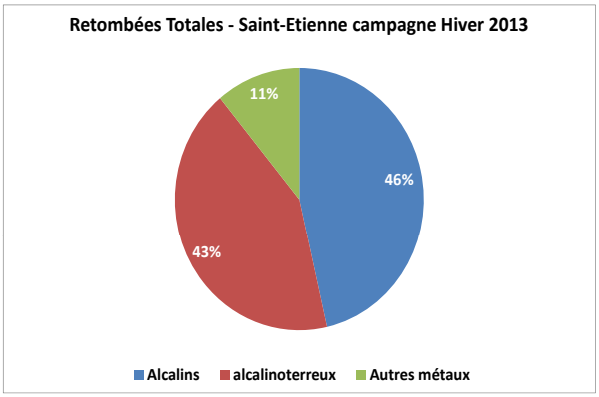
(b) Particules émises par le sol - CHY



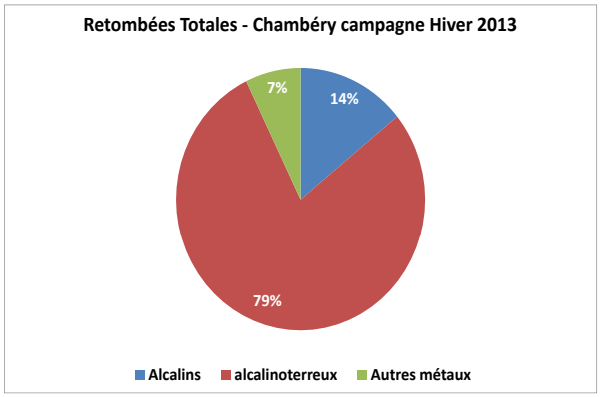
(c) Gaz émis par le sol - StE



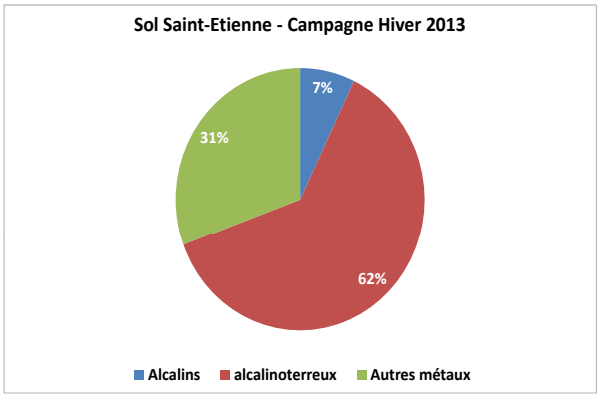
(d) Gaz émis par le sol - CHY



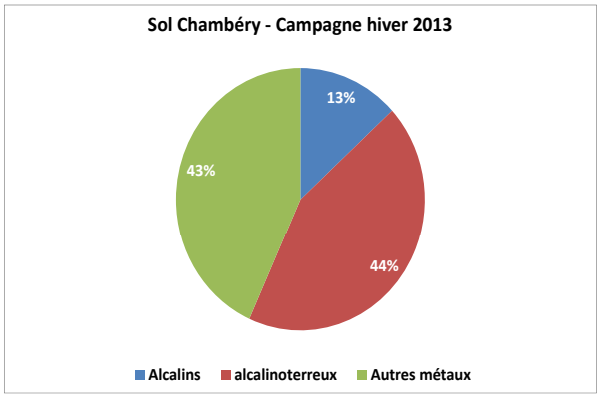
(e) dans les Retombées totales - StE



(f) dans les Retombées totales - CHY

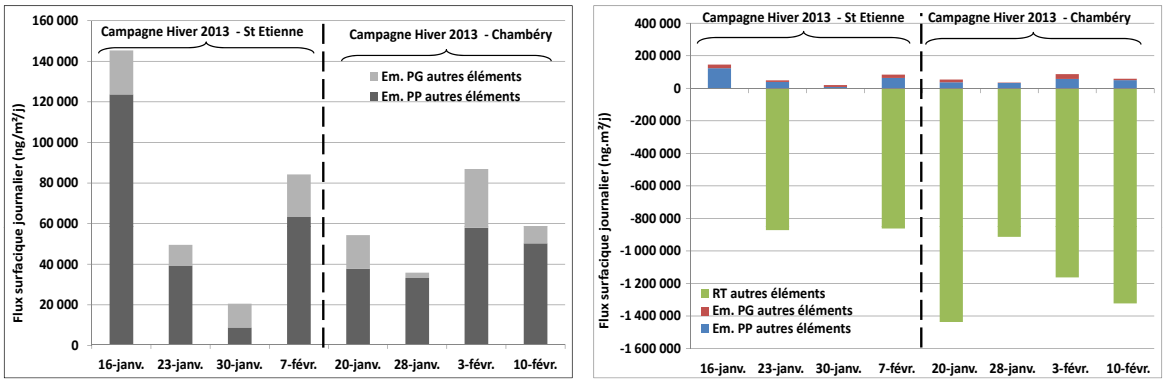


(g) dans les sols - StE



(h) dans les Sols - CHY

FIGURE 4.54 – Répartitions moyennes entre les différentes familles d'éléments chimiques à Saint-Étienne et à Chambéry



(a) Émissions par les sols (b) Bilan à l'interface sol-air

FIGURE 4.55 – Bilan en autres éléments métalliques et Lanthanides (alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs, alcalinoterreux : Mg, Ca, Sr, Ba et autres métaux et lanthanides : Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V) émis en phase gazeuse et particulaire à partir des sols du site stéphanois et chambérien, comparée aux retombées totales (enrichissement : flux comptés négativement)

des retombées totales par rapport au processus global de volatilisation.

Pour ce qui concerne le bilan des seuls éléments métalliques lourds et lanthanides (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr, Ce, Co, Cs, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Sr, Ti, Tl, V), hors alcalins et alcalinoterreux liés au sol et aux retombées totales, la figure 4.56 dresse le bilan des émissions en phase gazeuse et particulaire à partir des sols du site stéphanois et chambérien, comparées aux retombées totales (enrichissement : flux comptés négativement). Il montre toujours le même phénomène, à savoir que quelque soit le site d'étude, l'enrichissement des sols en métaux par les retombées totales interdit aujourd'hui non seulement une décontamination de ces derniers dans le temps par simple volatilisation, (ce qui n'est pas le but recherché), mais contribue aussi à perpétuer le cycle de volatilisation/déposition des métaux. Les sols constituent bien actuellement des puits pour les métaux, mais également des sources secondaires en vue de leur réémission dans l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse (gaz $\pm$ particules $< 0{,}3\ \mu m$).

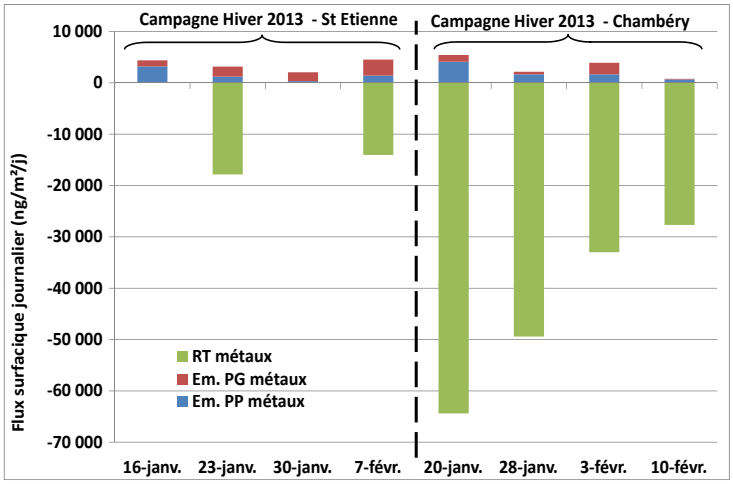


FIGURE 4.56 – Bilan en métaux et Lanthanides (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Sn, Zn, Zr, Ce, Co, Cs, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Sr, Ti, Tl, V, hors alcalins et alcalinoterreux) émis sous formes gazeuse et particulaire, à partir des sols du site stéphanois et Chambérien, comparée aux retombées totales (enrichissement : flux comptés négativement)

4.4.4 Influence de l'histoire du site sur les échanges de métaux à l'interface sol-air

Les essais en laboratoire ont montré que comme pour les COSV, les émissions des métaux par les sols sont très faibles et majoritairement en phase gazeuse. La plupart des métaux sont des éléments constitutifs de la lithosphère, à l'échelle humaine, sans apport extérieur, le stock demeure constant. Le mode opératoire s'avère satisfaisant pour estimer les émissions en phase gazeuse. Il sera utilisé lors des campagnes de terrain.

Quelque soit le site étudié, le sol ré-émet des composés inorganiques vers l'atmosphère : ce milieu peut donc être considéré comme une *source secondaire en métaux*. Cependant, les apports atmosphériques, par l'intermédiaire des retombées sèches et humides, sont majoritaires. Bien que le sol puisse remobiliser une partie de son stock, il joue le rôle de **puits** pour ces composés.

Pour le site de Saint-Étienne, les **flux en arsenic estivaux** en phase gazeuse sont en moyenne quatre fois plus importants qu'en phase particulaire (flux total de *34* $ng/m^2/jour$). Le même constat est observable pour les 12 métaux sélectionnés (avec une différence d'un facteur 6, soit un flux moyen total de *5800* $ng/m^2/jour$). En hiver, l'*arsenic* n'est émis **qu'en phase particulaire** (flux moyen de *12* $ng/m^2/jour$) alors que les 11 autres éléments sont majoritairement émis en phase gazeuse (flux moyen de l'ordre de *2750* $ng/m^2/jour$).

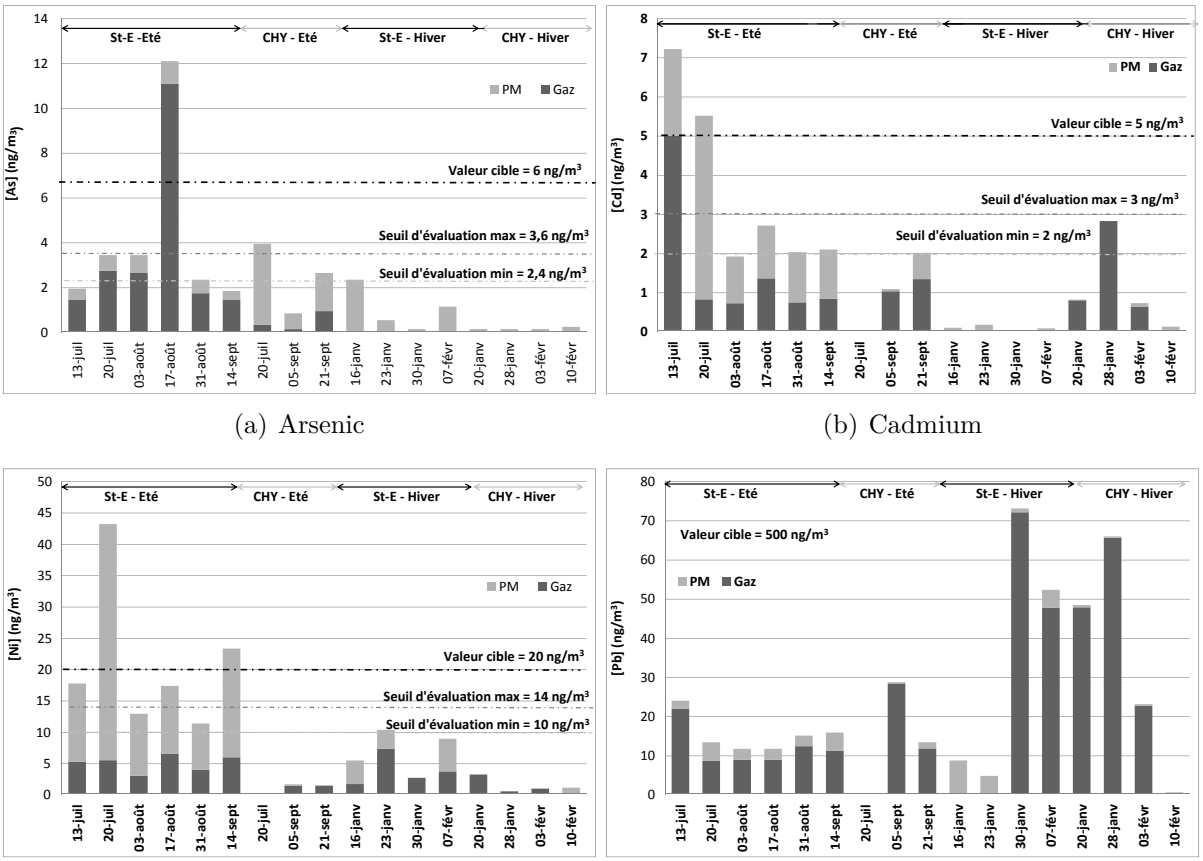
Pour le site de Chambéry, les sols émettent en été autant d'arsenic gazeux que particulaire (flux moyen d'environ *10* $ng/m^2/jour$), alors qu'en hiver seule la phase particulaire est mesurée. Entre ces deux saisons, une diminution des émissions **d'un facteur 15** apparait. Pour les 12 métaux ciblés, les phénomènes de volatilisation sont comparables au site de Saint-Étienne, avec une baisse d'un facteur 3,5 entre l'été et l'hiver.

Ces bilans à l'émission montrent que pour des stocks en métaux différents, les flux peuvent être équivalents, favorisés par la présence d'eau en surface du sol et dans sa porosité. La comparaison des profils en alcalins et en alcalinoterreux confirme la **vaporisation de l'eau de pluie et/ou de la solution du sol**. Sur Saint-Étienne, la forte proportion en phases gazeuse et particulaire de ces éléments, au cours de la période estivale, suppose l'évaporation préférentielle de l'eau fraichement déposée (profil similaire aux retombées humides). Sur le site de Chambéry, le phénomène favorise l'évaporation de la solution "ancienne" du sol (enrichissement des particules en alcalins).

La directive Européenne n° 2004/107/CE du 15 décembre 2004, a instauré pour l'arsenic, le cadmium et le nickel des valeurs cibles hautes et basses qui doivent être respectées à partir du 1er janvier 2012 (tableau 1.10, (Commission Européenne, 2004)). À titre d'exemple, le niveau d'arsenic mesuré à proximité d'une aciérie aquitaine a donné une valeur à 7,69 ng/m^3 (Étude menée par AIRAQ, (AIRAQ, 2008)). Dans l'air Francilien, son niveau est inférieur à la valeur cible de 6 ng/m^3. Il fluctue entre 0,6 et 0,8 ng/m^3 pour la période 1999-2006.

Les émissions d'arsenic à partir du sol pollué stéphanois ont été calculées en flux surfaciques journaliers exprimés en $ng/m^2/j$. Ces valeurs de flux peuvent être reconverties en concentrations ng/m^3 d'air pompé pour l'arsenic (figure 4.57) à des fins de comparaison avec les valeurs du tableau 1.10. La valeur cible de 6 ng/m^3 a ainsi été dépassée, sur le site de Saint-Étienne, lors du pic d'émission d'arsenic en phase gazeuse observé le 17 août 2012 avec 11,1 ng/m^3 enregistré. Pour le plomb, la valeur cible n'est jamais dépassée. Au 20 juillet, les émissions en nickel et en cadmium dépassent la valeur cible fixée par la réglementation, toujours sur le site de Saint-Étienne et sont proches des seuils d'évaluation sur les autres périodes.

À la vue des résultats enregistrés au cours des premières campagnes estivales, la valeur cible a été dépassée sur le site d'étude stéphanois et le seuil d'évaluation maximal atteint sur le site de référence situé à Chambéry. Comme semble le suggérer la directive, la surveillance du site à l'aide d'une station fixe serait obligatoire en cas de dépassement de la valeur cible. Cependant



(a) Arsenic (b) Cadmium

(c) Nickel (d) Plomb

FIGURE 4.57 – Concentrations recueillies en phase gazeuse et particulaire sur le site de Saint-Étienne et de Chambéry par rapport aux valeurs cibles de la réglementation (a) pour l'Arsenic, (b) pour le Cadmium, (c) pour le Nickel et (d) pour le Plomb

une étude plus fine de cette réglementation serait nécessaire, afin de savoir si un paramètre de fréquence de dépassement est indiqué ou non. Pour le nickel et le cadmium, les concentrations émises sont généralement proches des seuils d'évaluation ce qui suggère que le sol agit comme une source secondaire en métaux.

En hiver, l'arsenic est uniquement émis par voie particulaire. La figure 4.57 compare les concentrations mesurées à l'émission sur le site de Saint-Étienne et sur celui de Chambéry aux valeurs de la réglementation. Pour tous les métaux, en hiver, les valeurs cibles ne sont jamais dépassées avec des émissions relativement limitées, et majoritairement en phase particulaire. Seul le seuil d'évaluation minimal est dépassé épisodiquement pour tous les métaux, à l'exception du plomb.

De ce travail découlent plusieurs perspectives. Il faudrait

(1) afin de confirmer le lien qui existe entre les émissions de métaux, étudier, en microcosme, les variations de flux émis, par des cycles d'assèchement - humidification des sols ;

(2) continuer les mesures de terrain, au printemps et à l'automne, saisons où le cycle de l'eau est fortement impacté (dégel, fortes précipitations) ;

(3) analyser la fraction gazeuse atmosphérique en été, période où les émissions gazeuses des sols sont maximales ;

(4) faire des tests dans des conditions hivernales (T<0°C) où les comportements de l'eau et du sol sont différents.

4.5 Conclusions générales

Les études menées sur le terrain montrent une saisonnalité des émissions des composés organiques et inorganiques, aussi bien pour les sols de montagne que de plaine.

Sur le site de montagne, du Creux des Elaphes, les émissions sont maximales au printemps et minimales à l'automne. Pour les COSV, la phase gazeuse est toujours majoritaire par rapport aux particules émises par les sols. La détermination des bilans massiques en HAP à l'interface sol-air montre néanmoins que les flux associés aux retombées totales (maximum en hiver, minimum en été) gouverne le fonctionnement général du sol. Le sol apparait de manière générale comme le réceptacle de la pollution atmosphérique, bien qu'il soit un émetteur continuel.

Sur le site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac, l'hiver est une saison particulière où les sols ont tendance à être gelés. Pendant la saison hivernale, les sources d'émissions primaires sont nombreuses avec un fort impact du chauffage et des conditions climatiques stables (inversions thermiques régulières), ce qui influencent les concentrations en HAP atmosphériques. Le maximum est enregistré en hiver alors que le minimum est mesuré l'été. Un dépassement de la teneur en BaP est notamment enregistré en hiver. Les flux hivernaux mesurés à l'émission à partir sont nettement supérieurs à ce qui était attendu, cependant, les retombées atmosphériques apportent au sol 2 fois plus de HAP, qu'il n'en émet. Pour les autres saisons, les émissions de HAP par les sols de l'ancienne décharge (ZNR et ZR) sont maximales au printemps et minimales à l'automne, d'autant plus que les sols sont saturés en eau et que les températures sont faibles. Sur ce site, l'évapotranspiration du sol et des plantes sont en relation avec la volatilisation des HAP. Le recouvrement de la zone de déchets par 5 m de remblais permet de limiter les émissions de HAP par les sols, en les réduisant d'un facteur 2.

En montagne, l'hiver est également une saison particulière, puisque le sol est recouvert d'un épais manteau neigeux, qui réceptionne temporairement l'ensemble des retombées atmosphériques. À la fonte des neiges, au printemps, les sols présentent une forte humidité et ont recueilli une quantité importante de polluants. L'augmentation progressive des températures favorise l'évaporation de la solution du sol, qui entraine les HAP faiblement adsorbés. En été, la part facilement remobilisable ayant été éliminée, il est alors nécessaire de fournir plus d'énergie pour désorber les HAP liés aux particules du sol. Les émissions automnales dépendent des conditions climatiques : plus le sol sera humide et plus les températures seront élevées, plus elles seront facilitées.

Sur le site pollué de Saint-Étienne, la saisonnalité influence fortement le partage gaz-particules des métaux. L'été favorise les émissions en phase gazeuse alors que la voie particulaire domine au cours de l'hiver, quelque soit le site. Par rapport à la réglementation, les teneurs totales (gaz + particules) en nickel, cadmium et arsenic dépassent parfois les seuils d'évaluation, principalement pour le site de Saint-Étienne. Les mécanismes de volatilisation des métaux fait intervenir, comme pour les HAP, la volatilisation de l'eau, par l'intermédiaire de la solution du sol et/ou des eaux de pluie.

Les sols réémettent une partie de la pollution qu'ils contiennent, mais ces flux sont limités par rapport aux retombées atmosphériques ($23 \pm 13\%$).

Chapitre 5

Les modèles prédictifs des échanges de COSV à l'interface sol-air

Soil-air exchange models

Abstract

Model scan be used for end-users and environmental managers for risk assessment and decision support systems. For the interpretation of the origin and processes determining the PAH composition measured in air and soil of Massif de Bauges, two models were used to : (i) understand the phase-partition of these compounds in the environment and (ii) predict their fate especially the mechanisms of elimination.

The SOIL model was used to estimate the partition of organic compounds among the soil fractions (organic matter, mineral solid, solution of soil, gas of soil and roots) and to determine whether soils can constitute relevant sources of these pollutants to the atmosphere. A good agreement has been observed between model and microcosm results for the PAH emissions of mineral soils. In contrast, no agreement was observed between model and micorcosm experiments involving organic-rich soils due to the difficulties in prediction of the effects of organic matter. The SOIL model was primarily developed for agricultural soils having low organic matter. This model minimizes the soil-air transfer at high organic matter content.

The LEVEL models simulate the partition of compounds in watershed compartments and estimates interface exchanges. They can be simplified to systems only considering soil-air transfers. The soil to air spring emissions simulated by the model were similar to field measurements. However, in the other seasons the emission values were too low in comparison to the experimental fluxes. Based on diffusion mechanisms, the model only integrates the mobile fraction. However, as solution of soil and gas of soil are slowly regenerated in field conditions, other processes could explain the soil-air exchanges, which are not included in this model (like desorption). The simulated deposition pathways maximize rain inputs and minimize dry processes in comparison to field measurements.

All models are helpful for managers to predict potential emissions of pollutants from soils. Optimisation has to be considered to explain the soil-air exchanges in specific areas like organic soils in mountains.

Keywords : PAHs, soil-air exchanges, seasonnality, SOIL model, LEVEL models.

Highlight

- Estimations of PAHs partition in soil fractions.
- Estimations of PAHs partition in watershed compartments.
- Comparaison of data issued from models with those of experimental fields. The agreements with measurements from mineral soils are good.

Sommaire

5.1 Le modèle SOIL © **165**
5.1.1 Présentation du modèle 165
5.1.2 Résultats issus du modèle 167
5.1.2.1 Répartition des polluants dans les phases du sol . . . 167
5.1.2.2 Voies de transfert et processus de perte 168
5.1.3 Comparaison des résultats : modélisation par rapport aux études en microcosmes 169
5.1.4 Bilan des résultats obtenus par le modèle SOIL 172
5.2 Les modèles LEVEL © **172**
5.2.1 Présentation des modèles 172
5.2.2 Modèle LEVEL I © 174
5.2.3 Modèle LEVEL III © simplifié 175
5.2.3.1 Résultats du modèle 175
5.2.3.2 Comparaison avec les données de terrain 176
5.3 Conclusions **179**

Ce chapitre s'intéresse à l'utilisation de deux modèles développés par le laboratoire canadien Centre of Environmental Modelling and Chemistry (2011) : Soil et Level©. Ces programmes servent à prédire les zones de stockage préférentielles des polluants dans l'environnement ainsi que les échanges existant entre les différents milieux. Une première partie s'intéressera au modèle Soil© développé pour estimer le rôle du sol dans la rétention des polluants organiques. Une seconde section se rapportera à une prédiction des zones de transferts et des milieux de stockage de la pollution dans l'environnement, à l'échelle d'un bassin versant théorique. Les résultats seront comparés aux données obtenues sur le terrain et en microcosme.

5.1 Le modèle SOIL ©

5.1.1 Présentation du modèle

Le premier travail de modélisation s'est porté sur le modèle Soil©. Ce programme permet d'estimer le partage d'un polluant entre les différentes phases du sol (solution, gaz du sol, matières minérale et organique) et de prédire les voies de perte par : (i) réaction , (ii) lessivage et , (iii) volatilisation. La version téléchargeable ne permet le calcul des données que composé par composé. Pour faciliter l'exploitation des simulations, les équations ont été transposées sur une feuille de calculs. Ainsi en un seul fichier, les résultats sont disponibles pour l'ensemble d'une famille de molécules. Les tableaux 5.1 et 5.2 donnent les paramètres utilisés pour les deux sols de montagne. À des fins de comparaison, le choix des températures correspond aux valeurs minimale, maximale et médiane de l'étude menée en enceinte climatique. Par rapport à la version canadienne, la fraction racinaire a été supprimée puisque celle-ci n'était pas présente dans les études en microcosmes. La figure 1.13, du chapitre 1 résume les entrées et sorties du modèle. Les propriétés des sols ainsi que celles des composés sont données respectivement dans les tableaux 2.1 et B.2.

Entrées du modèle	
Composé	Masse molaire, Température, solubilité dans l'eau, pression de vapeur, $\log(K_{OW})$, K_{OC}, coefficient de partage matière minérale-eau (K_{MW}), temps de demi-vie de dégradation, concentration dans le sol.
Environnement	- *Générales* : surface, épaisseurs de sol, de la couche de diffusion dans le sol et de la couche limite ; - *Volumes dans le sol* : d'air, d'eau, de matière organique, de carbone organique (volume noté V_i) ; - *Autres* : taux de lessivage, diffusions moléculaires dans l'eau et l'air.

Tableau 5.1 – Données d'entrées du modèle SOIL© introduites pour les modélisations

Condition	unité	Valeur
Surface	m^2	10 000
Épaisseur de sol	m	0,1
Épaisseur couche limite	m	1
Température	°C	10 ; 20 ; 40

Tableau 5.2 – Valeurs d'entrées utilisées pour les simulations

Les calculs du modèle sont basés sur la fugacité du milieu sol. À partir des valeurs de Z_i de chaque fraction du sol (équations dans le tableau 1.9), il est possible de calculer la fugacité totale du sol (notée f) selon l'équation 5.1 :

$$f = \frac{n_j}{\sum_{i=1}^{n}(V_i \times Z_i)} \tag{5.1}$$

où n_j la quantité de polluant dans le système en moles.

À partir de cette grandeur, il est possible de calculer les concentrations (notées c_i, en $mole/m^3$) en polluant dans les différentes fractions du sol suivant l'équation 5.2 :

$$c_i = f \times Z_i \tag{5.2}$$

De la même façon, les flux de perte (par volatilisation, lessivage et réaction, notés $Flux_i$) sont calculées suivant l'équation 5.3 :

$$Flux_i = f \times D_i \tag{5.3}$$

où D_i est estimée suivant les équations données dans le tableau 5.3.

Processus	$\mathbf{D_{processus}}$ $(mol.h^{-1}.Pa^{-1})$	
Dépôts (D.) Secs de PM	$D_{dry} = A_{sol} \times U_p \times v_{aéro} \times Z_{aérosol}$	(5.4)
D. humides de PM	$D_{wet-PM} = A_{sol} \times U_{rain} \times Q_{rain} \times v_q \times Z_{aérosol}$	(5.5)
D. humides de gaz	$D_{wet-gaz} = Z_{eau} \times A_{sol} \times U_{rain}$	(5.6)
Réaction dans sol	$D_r = k_r \times V_{sol} \times Z_{sol}$	(5.7)
Lessivage du sol	$D_L = A_{sol} \times U_L \times Z_{eau}$	(5.8)
Diffusion sol-air	$D_{air} = A_{sol} \times B_{ae} \times Z_{air}/e_{sol}$	(5.9)
Diffusion sol-eau	$D_{eau} = A_{sol} \times B_{we} \times Z_{eau}/e_{sol}$	(5.10)
Diffusion couche limite	$D_{CL} = A_{sol} \times k_v \times Z_{air}$	(5.11)
Volatilisation	$D_{vola} = \frac{1}{1/D_{CL} + 1/(D_{air} + D_{eau})}$	(5.12)

avec A_{sol}, V_{sol} & e_{sol} la surface, le volume et l'épaisseur du sol, U_p&U_{rain} les vitesses de dépôts secs et humides, Q_{rain} efficacité de lessivage des PM (= 300 000), k_r la constante de réaction ($= 0,693/(\sqrt{demi-vie} \times 24)$), U_L le taux de lessivage, B_{ae}&B_{we} les diffusivités effectives dans l'air et l'eau et k_v le coefficient de transfert de masse dans la couche limite (3.6 m/h).

Tableau 5.3 – Équations pour estimer les valeurs de D (Cousins et al., 1999b)

Les dernières grandeurs estimées par le modèle SOIL© sont les temps de résidence (notés $\sigma_{résidence}$), définis par l'équation 5.13 :

$$\sigma_{résidence} = \frac{D_i}{\sum_{i=1}^{n}(V_i \times Z_i)} \tag{5.13}$$

5.1.2 Résultats issus du modèle

Bien que les processus de réactivité et de lessivage aient été estimés, seul le phénomène de volatilisation est traité ici. En effet, c'est la seule voie de perte qui peut être comparée.

5.1.2.1 Répartition des polluants dans les phases du sol

Les sols sont constitués de quatre phases : la solution du sol, le gaz du sol, les matières organique et minérale. Il est difficile expérimentalement de déterminer le partage des polluants entre ces différentes fractions. Cette répartition est intéressante car elle permet de prédire les voies de transfert. En étudiant la répartition d'un composé entre les phases du sol, quelque soit la température, le partage est identique : un COSV a une forte affinité avec la matière organique du sol, d'autant plus que sa fraction de matière est grande (plus de 90% de la masse initiale en polluant). Ceci est bien en accord avec les teneurs en HAP retrouvés dans les deux sols de montagne. Au sein de ces deux matrices étudiées, il a été observé que le sol brun retenait moins les HAP les plus légers au sein de sa matière organique, que l'organosol.

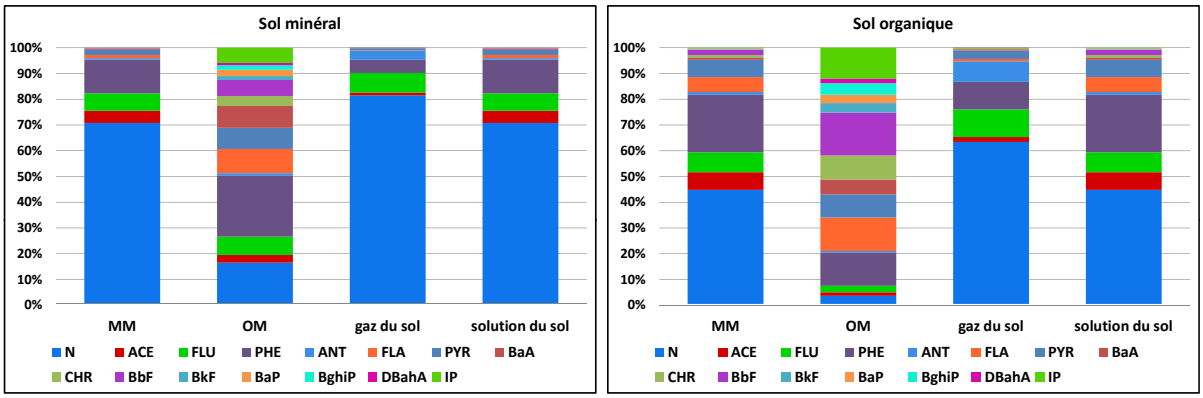
L'équation 5.14 permet de calculer, dans une fraction, la part relative d'un HAP par rapport à la somme des 15 HAP, avec $c_{i_{média}}$, la concentration du composé dans la fraction étudiée, et $c_{\Sigma 15HAP_{média}}$ la concentration totale en HAP de ce même milieu.

$$\phi_i = \frac{c_{i_{média}}}{c_{\Sigma 15HAP_{média}}} \tag{5.14}$$

Il est possible de définir trois groupes (figure 5.1) :

- les composés les plus volatils (du naphtalène (N) à l'anthracène (ANT)) qui se partagent entre les 4 phases ;
- les HAP à 4 cycles, préférentiellement associés à la matière solide mais qui peuvent être présents dans la solution et/ou le gaz du sol (environs 10-20 %) ;
- les molécules de grande masse moléculaire, majoritairement liées à la matière organique du sol.

Ces trois groupes sont établis sur la base des propriétés physicochimiques des composés.



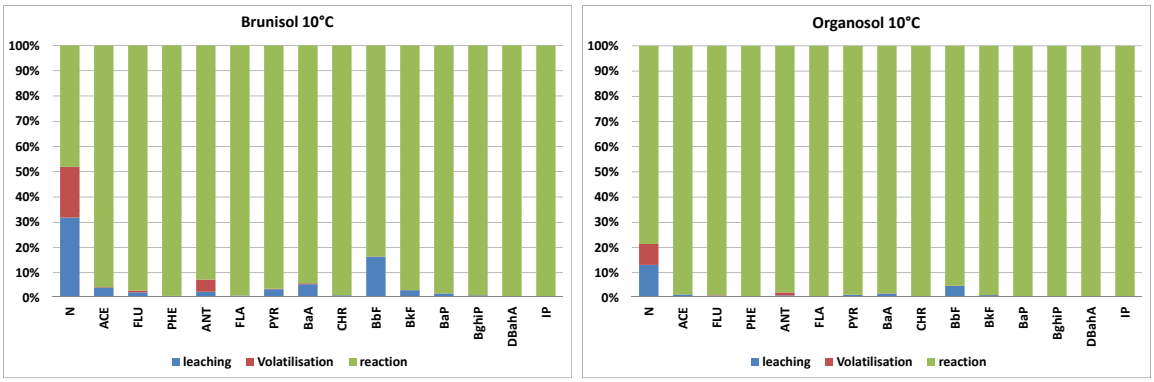
(a) Sol minéral (b) Sol organique

FIGURE 5.1 – Répartition relative des HAP entre les phases du sol : (a) pour le sol minéral & (b) pour le sol organique

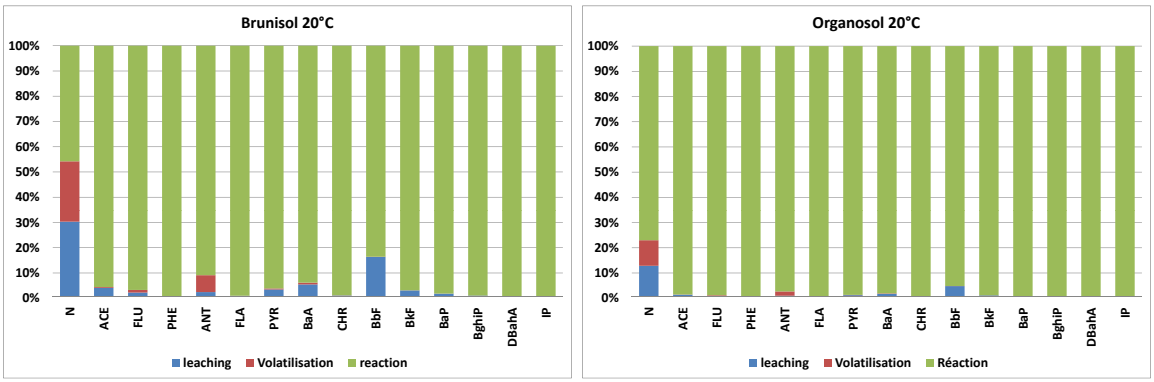
Le modèle SOIL© permet donc de déterminer le partage des polluants au sein des différentes fractions du sol. L'adsorption préférentielle aux matières organiques des sols permet de prédire des pertes par lessivage ou volatilisation limitées.

5.1.2.2 Voies de transfert et processus de perte

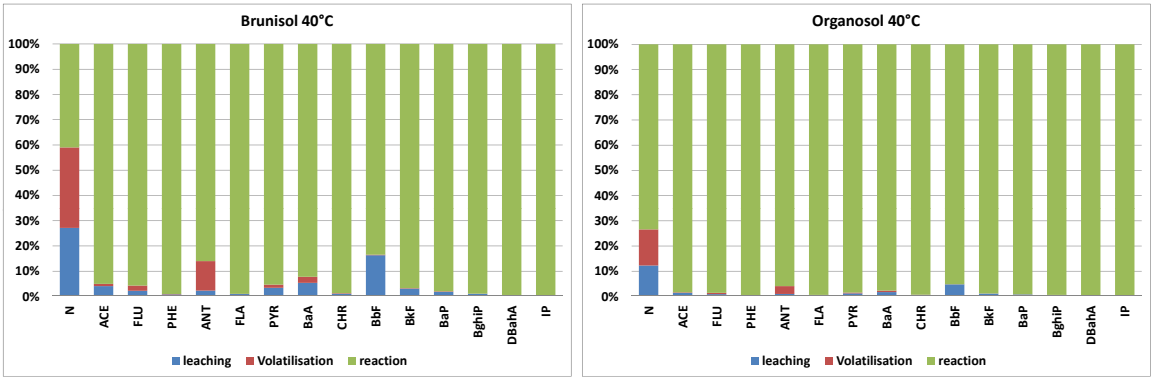
À partir du stock initial en HAP (n_i), le modèle estime les voies de perte par *réaction*, *lessivage (leaching)* et *volatilisation*. La figure 5.2 présente les tendances estimées par composé. Quelque soit le sol, les molécules à plus de cinq cycles sont éliminées uniquement par réaction alors que les plus légers peuvent être transférés du sol par d'autres voies. Pour le naphtalène notamment qui est le composé le plus volatil, les trois processus apparaissent équiprobables. Dans le brunisol, la volatilisation est favorisée dès que la température augmente. Le sol organique qui retient plus les composés, limite les pertes par lessivage et réémission.



(a) Sol minéral, 10°C (b) Sol organique, 10°C



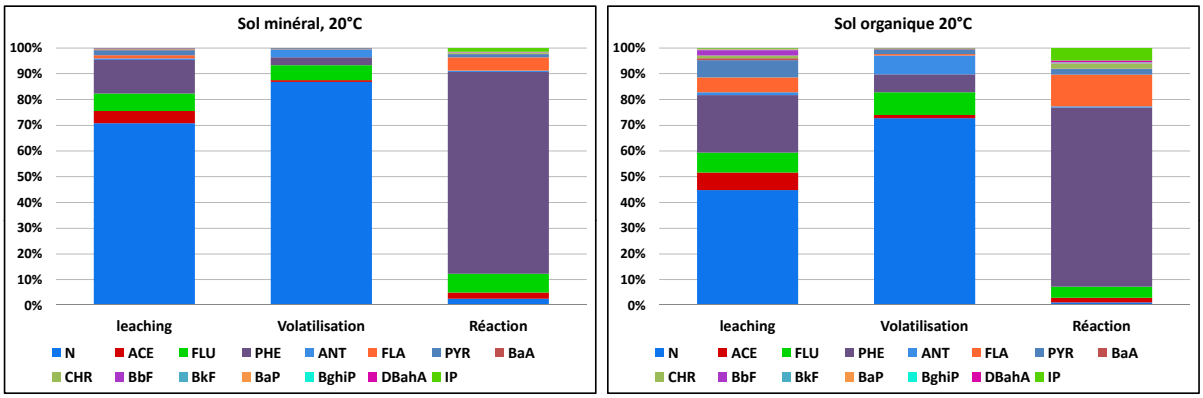
(c) Sol minéral, 20°C (d) Sol organique, 20°C



(e) Sol minéral, 40°C (f) Sol organique, 40°C

FIGURE 5.2 – Répartition relative des processus de pertes pour la famille des HAP émis à partir des sols de montagne : (a-b) à 10°C, (c-d)à 20°C et (e-f) à 40°C (a-c)

La répartition précédente des polluants au sein des fractions du sol laissait présager des pertes par volatilisation ou lessivage limitées du fait de l'adsorption des composés sur la matière



(a) Sol minéral, 20˚C (b) Sol organique, 20˚C

FIGURE 5.3 – Répartition relative des HAP par rapport aux processus de pertes (a) pour le sol brun et (b) pour le sol organique

organique des sols. Le modèle confirme bien ce phénomène et montre que la dégradation des HAP est le processus de perte principal.

Pour confirmer les observations faites composé par composé, pour chaque processus, la part relative des molécules pour chaque processus est calculée (figure 5.3). Le même profil est obtenu, à 10˚C, 20˚C et 40˚C. Les processus de remobilisation dans la solution du sol ou les gaz du sol favorisent les HAP les plus légers (moins de 4 cycles). En revanche, le phénanthrène apparait comme le composé le plus réactif dans les sols, en accord avec les données de la littérature (White et al., 1999; Mackay et al., 2006). Quelques différences existent entre les deux sols dues aux stocks initiaux. Dans la partie 2.5.4, les HAP se partageaient équitablement dans le sol organique alors que le phénanthrène dominait dans le sol brun. Plus le composé est abondant dans le sol plus sa réactivité sera grande.

Il apparait donc ici que les composés les plus légers sont préférentiellement remobilisés par lessivage et volatilisation, d'autant plus que le sol est pauvre en matière organique.

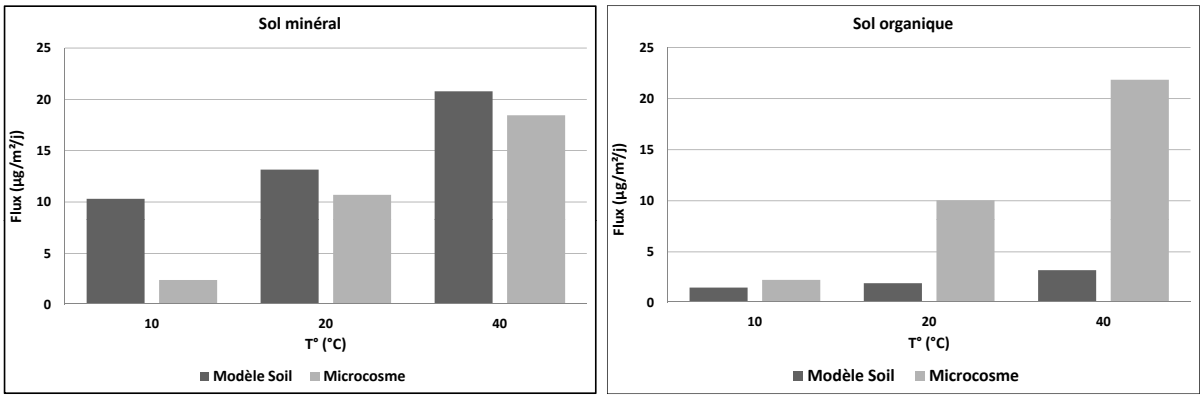
5.1.3 Comparaison des résultats : modélisation par rapport aux études en microcosmes

Le modèle SOIL© estime des flux de volatilisation en phase gazeuse. Ces pertes sont calculées en $\mu g/m^2/j$, pour chaque composé. Afin de faciliter le traitement des données, les figures 5.4 et 5.5 présentent les résultats pour la somme des 15 HAP, en ***phase gazeuse*** uniquement. Quelque soit le sol, les émissions augmentent, de manière prévisionnelle, avec la température. Cependant une divergence apparait : pour le *sol minéral*, le modèle surestime le processus de revolatilisation d'autant plus que la température diminue, alors que l'inverse est observable pour le *sol organique*.

En traçant les flux de HAP émis par les sols (en $\mu g/m^2/j$) en fonction de la température, pour chaque sol de montagne, les relations sont :

(i) pour le **sol brun**, la relation donnée par le modèle est $Flux_{volat._{modèle}} = 0,35.T + 6,49$ avec un $R^2_{mod.} = 0,995$, celle obtenue en microcosme, sur la gamme de température 10-40˚C, est $Flux_{volat._{labo}} = 0,83.T - 8.9$ avec un $R^2_{labo} = 0,87$;

(ii) pour le *sol organique*, la relation donnée par le modèle est $Flux_{volat._{modèle}} = 0,06.T + 0,74$ avec un $R^2_{mod.} = 0,99$, celle obtenue en microcosme, sur la gamme de température 10-40˚C, est $Flux_{volat._{labo}} = 0,72.T - 4,6$ avec un $R^2_{labo} = 0,75$.



(a) Sol minéral (b) Sol organique

FIGURE 5.4 – Comparaison des flux à l'émission depuis les sols, en phase gazeuse, obtenus par le modèle et les études en microcosme pour le sol (a) minéral et (b) organique

En comparant les pentes des droites précédentes, à 10°C, en phase gazeuse, pour le sol organique, les flux estimés par le modèle sont *3,5 fois plus faibles* que ceux mesurés en microcosme. Pour le sol brun, les émissions en HAP par les sols, calculées par le modèle, sont, en phase gazeuse, sont, en revanche, *4,4 fois plus importants*. Ces différences de flux s'accentuent pour les sols organiques quand la température augmente, alors que pour le sol brun, l'écart se réduit.

Le programme SOIL © a été développé pour les zones agricoles canadiennes. Les sols sont caractérisés par des teneurs en matière organique inférieure à 10%. Pour des sols riches en substances humiques, ce modèle ne converge plus et n'est pas adapté pour prédire les échanges sol-air, en phase gazeuse. En comparant les résultats du modèle pour le sol organique (en phase gazeuse) à ceux mesurés en phase particulaire au laboratoire (sur la gamme de température 20-40°C), les équations des droites sont comparables (équation de la droite : $Flux_{volat._{lab(PP)}} = 0,06 \times T - 0,74$ avec $R^2 = 0,66$).

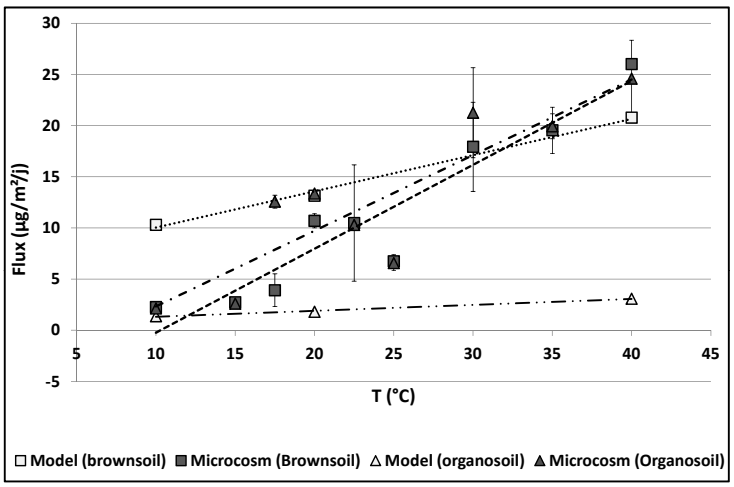
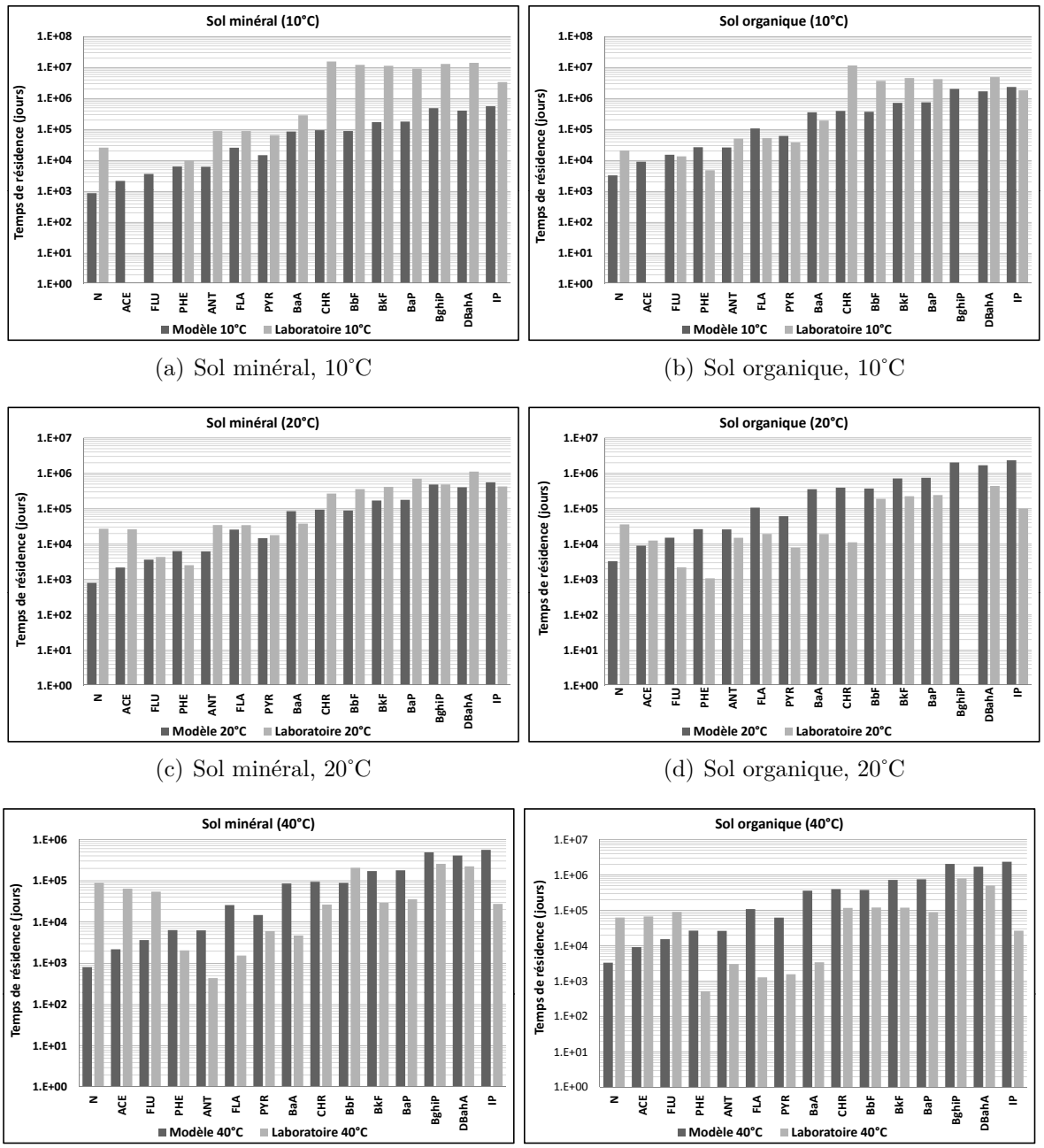


FIGURE 5.5 – Relation du flux à l'émission en phase gazeuse en fonction de la température. Comparaison des tendances obtenues entre les résultats du modèle et ceux obtenus en laboratoire

Les temps de résidence dans le sol, pour des pertes par volatilisation, sont estimés à partir de l'équation 5.13, pour chaque HAP. Les résultats du modèle sont comparés à la durée moyenne d'épuisement, estimée en microcosme, dans la partie 3.2.1.

Pour chaque température et chaque sol, la figure 5.6 compare les résultats obtenus par le modèle et l'étude en microcosme.



(a) Sol minéral, 10°C

(b) Sol organique, 10°C

(c) Sol minéral, 20°C

(d) Sol organique, 20°C

(e) Sol minéral, 40°C

(f) Sol organique, 40°C

FIGURE 5.6 – Comparaison des temps de résidence obtenus par le modèle et les études en microcosme pour les sols de montagne (a-b) à 10°C , (c-d) à 20°C et (e-f) à 40°C

Selon le composé et la température, trois tendances ressortent, pour le sol minéral :

- les HAP à trois cycles aromatiques et moins sont prévus plus volatils dans le modèle, que ce qui est mesuré en microcosme, et ce, d'autant plus que la température augmente ;
- les composés à 4 cycles ont un comportement intermédiaire, avec des résultats obtenus en laboratoire comparables à ceux du modèle ;
- les temps de résidence des HAP à plus de 5 cycles sont sous estimés par la simulation pour les températures supérieures à 20°C, par rapport aux données obtenues en laboratoire.

Pour le sol organique, les temps de séjour confirment que le modèle surestime les temps de résidence et donc sous-estimera les émissions par volatilisation, dès 10°C pour les HAP à 5 cycles aromatiques, et pour tous les autres, pour les températures supérieures à 20°C. Une bonne adéquation, modèle-étude en microcosme, est obtenue, à 20°C pour le sol le moins riche en matière organique (brunisol).

5.1.4 Bilan des résultats obtenus par le modèle SOIL

Le modèle SOIL © permet de prédire le partage des polluants entre les différentes fractions du sol, à partir du stock initial en polluant, ce qui est expérimentalement difficile à déterminer. À partir de ces résultats, il est possible de calculer les flux de perte en polluant aussi bien par réaction (temps de dégradation moyen combinant les phénomènes biologiques, la photooxydation et les autres processus), par lessivage ainsi que par volatilisation.

La comparaison des résultats issus du modèle SOIL © avec ceux obtenus en microcosme, fait apparaitre plusieurs limites à ce modèle :

- Limite 1 : un travail composé par composé, ne prenant pas en compte la présence simultanée des HAP à la surface du sol et des possibles interactions qui existeraient ;
- Limite 2 : un développement du modèle pour des environnements agricoles possédant des sols aux teneurs en matières organiques inférieures à 10%, donc peu applicable aux sols organiques ;
- Limite 3 : une simulation des émissions uniquement en phase gazeuse, besoin d'un programme adapté pour les composés "semi-volatils" en introduisant l'émission d'une phase particulaire ;
- Limite 4 : un travail à l'équilibre, qui ne prend pas en compte les variations d'humidité du sol au cours du temps.

Pour le sol brun, le modèle sous-estime les émissions à basse température, les surestime à haute température, mais une bonne adéquation existe à 20°C. En revanche pour les sols organiques, cette simulation minimise les émissions des sols. Pour optimiser le modèle, il faudrait travailler avec des sols ayant des teneurs intermédiaires en matière organique afin de déterminer à partir de quel pourcentage de matière organique, il y a divergence entre les résultats du modèle et ceux obtenus en laboratoire. Les chapitres précédents ont montré que les flux à l'émission sont conditionnés par la température mais également par les fractions dites "mobiles".

Pour limiter les divergences observées entre le modèle et les données de laboratoire, il faudrait modifier les paramètres de simulation en intégrant les variations d'humidité relative des sols au cours du temps. Ce pourcentage d'eau est apparu comme un paramètre clé dans les échanges de polluants à l'interface sol-air. Pour se rapprocher des bilans massiques réalisés sur le terrain (partie 4.3), il serait nécessaire de calculer les apports aux sols par dépôts atmosphériques (sec et humide). Sur le terrain, les flux mesurés à l'émission depuis les sols sont en moyenne 30 fois plus faibles que ceux mesurées en laboratoire. Un facteur comparable apparait avec les grandeurs simulés par le modèle SOIL ©. Pour se rapprocher des conditions expérimentales, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif aux résultats modélisés.

5.2 Les modèles LEVEL ©

5.2.1 Présentation des modèles

Les modèles Level I, II et III © ont été développés par le laboratoire CEMC (2011) afin d'estimer la partition des polluants dans l'environnement. Cela permet de prédire la vulnérabilité d'un milieu, et d'estimer (pour la version III) les voies de transfert aux interfaces. Les modèles s'appliquent aussi bien aux composés organiques et qu'inorganiques. Cependant, le travail n'a été

fait que pour la famille des HAP. Comme pour le modèle SOIL ©, les versions téléchargeables, sur le site internet du laboratoire CEMC, ne permettent des calculs que composé par composé. Les versions I, II et III© correspondent à une complexification des simulation passant d'un modèle à l'équilibre vers un programme intégrant les échanges aux interfaces. Chaque version est indépendante. Pour faciliter l'exploitation des résultats, les équations ont été retranscrites sur une feuille de calculs.

Le modèle Level I©, le plus simple, ne subdivise pas les compartiments sol et sédiment, et considère que la majorité de la charge polluante s'associe à la matière solide. Cette simulation a été la première à être disponible (première version en août 1999). Le travail est réalisé pour un *système clos à l'équilibre*, *sans échange* avec le milieu environnant. **Ce modèle donne une image de la répartition des polluants, dans un bassin versant, à un instant *t*.**

Par rapport à la version précédente, le modèle Level III© considère le milieu à un état stationnaire en intégrant les transferts intermédiaires entre les différents compartiments (apports latéraux, advection, lessivage, réaction, infiltration, dépôts, transports longues distances, volatilisation). Il permet donc de prédire les processus de pertes et d'apports pour chaque compartiment de l'environnement (sol, sédiment, atmosphère et eau). Il a été disponible, pour la première fois, en mars 2002.

Comme pour le modèle SOIL©, les équations sont basées sur les notions de fugacité, et reprennent les mêmes bases de calculs. La figure 1.14 et le tableau 5.4 résument les données d'entrées et de sorties des modèles. Sont considérés quatre compartiments :

- **l'atmosphère** constitué d'une fraction gazeuse et de matières particulaires (fraction volumique d'environ 2.10^{-11} %, non mesurée lors de nos études) ;
- **l'eau** intégrant le milieu aqueux (rivière/lac), les matières en suspension (MES) et les poissons ;
- **le sol** partagé en trois phases : la solution, le gaz du sol et la matière solide ;
- **les sédiments** composés d'une fraction aqueuse et d'une partie solide.

À noter que *média* correspond aux différentes fractions de l'environnement : l'air, les matières particulaires, l'eau, les matières en suspension, les poissons, les sédiments (matières solides + eau) et les sols (gaz et solution du sol, et matières solides).

Entrées des modèles	
Composé	**Masse molaire**, **Température**, **solubilité dans l'eau**, **pression de vapeur**, log($\mathbf{K_{OW}}$), $\mathbf{T_{ebullition}}$, temps de demi-vie de réaction dans l'air, l'eau, le sol.
Environnement	- *Pour chaque média* : **surface, épaisseur, fraction volumique, densité** ; - *Fraction de carbone organique (%) ou lipides (g/g)* : **dans les sols, les sédiments, les matières en suspension les poissons** ; - *Autres* : vitesses de transport aux interfaces, temps de résidence par advection dans l'air et l'eau.

Tableau 5.4 – Données d'entrées des modèles Level© introduites pour les modélisations (en gras les données utilisées pour les modèles Level I et III)

Le tableau 5.5 précise les conditions expérimentales utilisées pour chaque modèle.

Conditions	Unité	Level I ©	Level III ©
Surface	m^2	10 000	
Atmosphère	m^3	$1,8 \times 10^{14}$	
Sol	m^3	9×10^9	
Eau	m^3	2×10^{11}	0
MES	m^3	1×10^6	0
Poissons	m^3	2×10^5	0
Sédiments	m^3	1×10^8	0

Tableau 5.5 – Conditions de simulation utilisées dans les modèles Level I & III ©

5.2.2 Modèle LEVEL I ©

Il est considéré que la masse de chaque HAP disponible sur le Bassin Versant expérimental est prise égale à **1 kg**, c'est-à-dire **1 kg/ha**. Ce modèle vise à prédire la répartition de cette charge polluante dans les différents compartiments. En considérant les concentrations en HAP dans les deux sols de montagne, les quantités de HAP seraient de 0,130 kg/ha pour le sol organique et de 0,07 kg/ha pour le sol brun, le système est fortement dopé.

La figure 5.7(a) présente la répartition de chaque HAP dans les différents milieux de l'environnement. Trois groupes se distinguent :

(i) les HAP à moins de trois cycles benzéniques (< Phénanthrène) se retrouvent principalement dans la phase gazeuse, de l'atmosphère. Ce sont les composés les plus volatils qui pourront donc être facilement transportés à longue distance de leurs origines.

(ii) les composés compris entre le phénanthrène et le pyrène sont minoritairement présents dans l'atmosphère (d'autant plus que leur masse est forte) et surtout majoritaires dans les sols, du fait d'une volatilité plus faible.

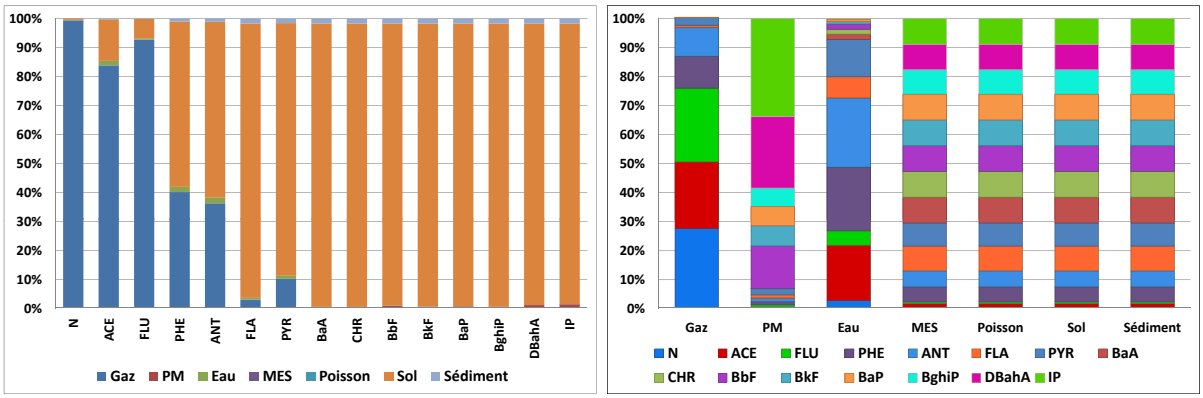
(iii) Enfin, les HAP dites "lourds" (> Benzo(a)Anthracène) sont stockées dans les milieux solides. La dominance du média **"Sol"** est due à sa position et son volume dans l'environnement. Les polluants émis dans l'atmosphère associés aux particules (seulement 10^{-11}% de ce média), se déposent ensuite sur le sol et dans le milieu aqueux (lac/rivière). Pour être piégés dans les sédiments, ils doivent traverser toute la colonne d'eau, ce qui limite forcément cette fraction.

Comme le montraient les travaux de la littérature (Nam et al., 2008; Ashworth et al., 2008; Ballabio, 2009), le sol agit comme un puits pour les composés organiques semi-volatils, d'autant plus que les molécules ont une masse élevée.

Bien que le **milieu eau** ne représente que quelques pourcents de la masse en HAP, ces composés y sont présents. La figure 5.7(b) estime la part relative de chaque molécule par rapport aux autres dans les différents médias de l'environnement. Dans *l'atmosphère*, les composés les plus volatils (< Phénanthrène) représentent plus de 70 % de la fraction gazeuse atmosphérique, alors qu'au sein des matières particulaires, ce sont les HAP lourds (> 90%). Dans l'*eau*, les molécules à moins de 5 cycles aromatiques (< BaA) sont majoritaires. Pour les autres fractions (*sol, sédiment, matières en suspension et poisson*), les composés s'y partagent de manière équitable (à environ 10%).

Les simulations ont été réalisées à différentes températures et à pour plusieurs quantités de HAP, les profils ne diffèrent pas d'une simulation à l'autre.

Le modèle LEVEL I © permet d'estimer la répartition des polluants dans l'environnement. Comme le présageait les données de la littérature ainsi que les résultats des chapitres précédents, le modèle assure que le sol joue un **rôle de puits** pour les polluants organiques, à l'exception des composés les plus légers, qui sont préférentiellement dans l'atmosphère. Ce modèle illustre



(a) Répartition dans l'environnement (b) Répartition relative

FIGURE 5.7 – (a) Répartition composé par composé dans l'environnement (b) Répartition relative des HAP entre les différents médias, à 20°C, pour un bassin versant de 1 ha et une masse globale en HAP de 1 kg/ha

bien l'importance de l'*interface sol-air*, pour laquelle les deux médias concernés regroupent la majorité des HAP présents dans l'environnement.

5.2.3 Modèle LEVEL III © simplifié

Ce modèle vise à prédire la répartition de la charge polluante en HAP dans les différents compartiments ainsi que les voies de transfert aux interfaces. Pour simplifier les calculs, le modèle ne s'intéresse qu'à l'interface sol-air, et utilise comme données d'entrée les concentrations atmosphériques moyennes en HAP, relevées sur le site de montagne (partie 4.3), pour un BV expérimental d'un hectare. Les résultats ne sont exploités qu'à l'interface sol-air sans prendre en compte ni la réactivité dans le milieu ni les phénomènes de lessivage dans les sols.

5.2.3.1 Résultats du modèle

Basé sur les mêmes calculs que le modèle LEVEL I©, cette partie ne s'intéresse qu'aux processus d'échanges à l'interface sol-air à différentes températures. Pour estimer les émissions des sols et les apports atmosphériques, le modèle base ses calculs sur des phénomènes de diffusion en phase aqueuse et gazeuse. L'équation 5.3 donne la relation qui permet d'estimer un flux. La figure 5.8 présente les bilans entre le sol et l'atmosphère à 4 températures : (a) 10°C, (b) 15°C, (c) 20°C et (d) 40°C, pour connaitre la variabilité en fonction de la température de l'air. Le sol est pris comme milieu de référence et les retombées atmosphériques sont notées négativement.

Peu de différences sont observables entre les trois premières température, alors qu'à 40°C (figure 5.8(d)), les flux de dépôts atmosphériques diminuent. Les concentrations en HAP utilisées en entrée de modèle varient entre 0,02 et 1,98 ng/m^3, maximum relevé pour le phénanthrène et minimum pour le dibenzo(ah)anthracène. Les profils obtenus à l'émission des sols par le modèle sont comparables aux mesures expérimentales dans l'air du massif des Bauges (en annexe, figure 7(a)).

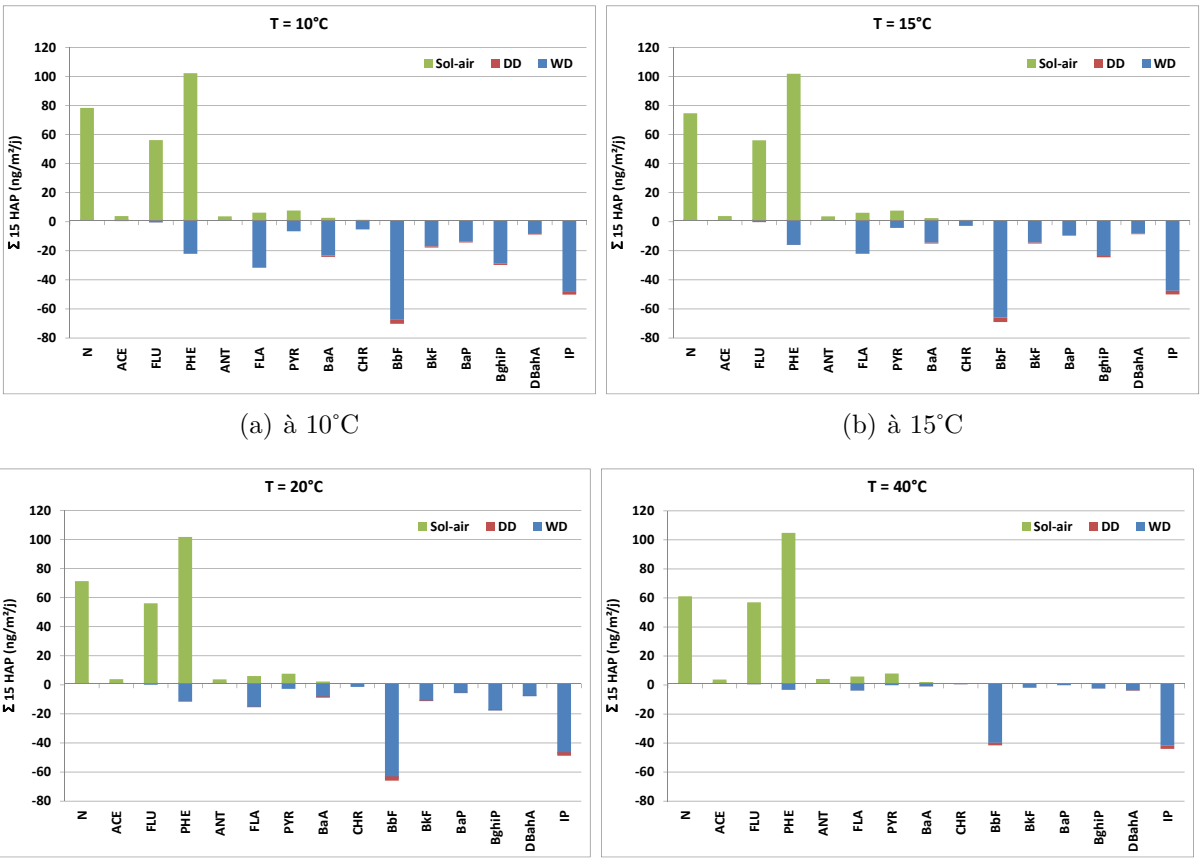
Selon le composé et la température de l'étude, différentes tendances sont observables.

(i) Pour les plus HAP légers (< BbF), les flux à l'émission diminuent quand la température augmente. Pour ces composés, les apports atmosphériques sont minoritaires par rapport aux émissions des sols.

(ii) Pour les HAP lourds (> CHR), les flux de volatilisation augmentent avec la température et sont minoritaires par rapports aux retombées atmosphériques.

(iii) Quelque soit le composé, les dépôts atmosphériques diminuent quand la température augmente.

Ainsi, pour le naphtalène, les flux à l'émission par les sols passent de 78 $ng/m^2/j$ à 10°C à 61 $ng/m^2/j$ à 40°C, alors que pour le phénanthrène, ils varient entre 102 et 105 $ng/m^2/j$.



(a) à 10°C (b) à 15°C

(c) à 20°C (d) à 40°C

FIGURE 5.8 – Bilan des échanges sol-air pour chaque HAP à 10°C (a), 15°C (b), 20°C (c) et 40°C (d), d'après le modèle LEVEL III©

D'après les résultats du modèle, quelque soit la température, deux tendances apparaissent sur le transfert des HAP à l'interface sol-air. Pour les *composés légers*, le sol joue potentiellement le rôle de source secondaire, ces HAP pourront donc être transférés sur de longues distances par effet "sauterelle". Pour *les moins volatils*, la matrice sol demeure une zone de stockage préférentielle.

5.2.3.2 Comparaison avec les données de terrain

Les résultats obtenus par le modèle ont été comparés à ceux mesurés sur le site de montagne au *printemps, en été et à l'automne*. Sur le site du massif des Bauges, durant la saison hivernale, les sols sont recouverts d'un manteau neigeux, le modèle n'est donc pas adapté pour prédire cette situation.

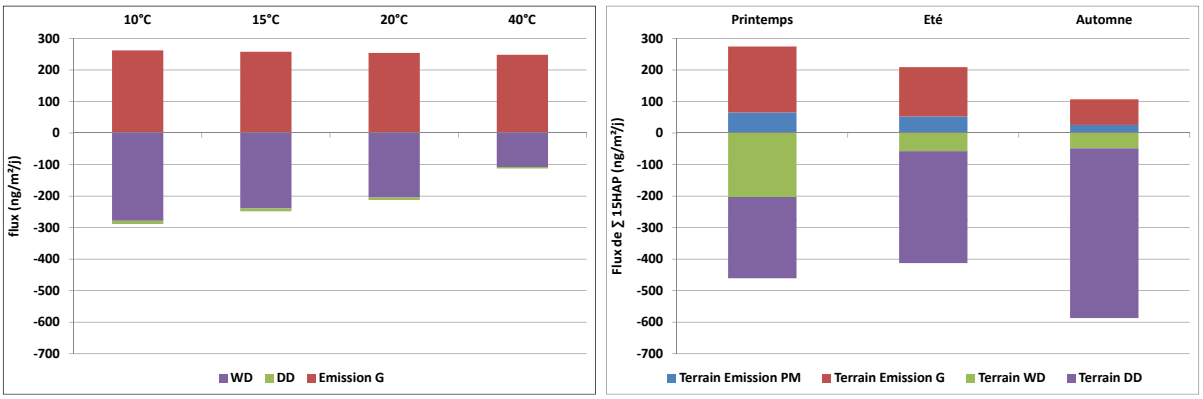
La figure 5.9(a) donne l'évolution des flux en HAP estimés à l'interface sol-air à partir du modèle LEVEL III©. De 10°C à 40°C, quelque soit la voie de transfert, les flux diminuent. À l'émission depuis les sols, ils passent de 262 $ng/m^2/jour$ à 10°C, à 248 $ng/m^2/jour$ à 40°C, pour la somme des 15 HAP ciblés. Quant aux retombées atmosphériques, les apports au sol diminuent

respectivement d'un facteur 2,6 et 2,3 pour les eaux de pluie (gaz et particules) et les dépôts secs particulaires (tableau 5.6). Quelque soit la température, les eaux de pluie sont le vecteur préférentiel de la charge polluante vers les sols avec des flux en moyenne 2,7 fois plus importants que ceux des retombées sèches.

Flux en 15 HAP $(ng/m^2/jour)$			
T°	**Volatilisation (Gaz)**	**Dépôts humides (PM+G)**	**Dépôts secs (PM)**
10°C	262	282	10,3
15°C	257	239	8,9
20°C	254	205	7,8
40°C	248	108	4,4

Tableau 5.6 – Résultats du modèle LEVEL III© sur les échanges en HAP à l'interface sol-air, en fonction de la température

D'après les résultats du modèle, la comparaison des voies d'échanges entre le sol et l'atmosphère montre qu'à 10°C, les apports atmosphériques sont supérieurs aux émissions par les sols, à 15°C, le système est proche de l'équilibre (flux équivalents entre les émissions et les retombées atmosphériques), et qu'à partir de 20°C, la volatilisation des HAP depuis les sols est la voie de transfert préférentielle. Il apparait une **température seuil, proche de 15°C,** *où les échanges à l'interface sol-atmosphère sont équivalents.* En dessous, le sol joue le rôle de puits pour les HAP, au dessus, il sera une source secondaire de polluants vers l'atmosphère.



(a) Flux obtenus par le modèle LEVEL III (b) Flux moyens mesurés sur le terrain

FIGURE 5.9 – Comparaison des flux à l'interface sol-air pour la somme des 15 HAP. (a)Résultats obtenus pour le modèle LEVEL III©, et (b) ceux mesurés sur le terrain.

La figure 5.9(b) compare les échanges à l'interface sol-air mesurés sur le site du massif des Bauges. Le printemps apparait comme la saison où les émissions en HAP par les sols sont maximales. À l'automne, ce sont les retombées atmosphériques qui dominent. Quelque soit la saison, les émissions par les sols en phase gazeuse sont majoritaires et représentent 75% du flux en HAP global. Les dépôts atmosphériques par voie sèche prévalent par rapport aux eaux de pluie et correspondent à 76% des HAP associés aux retombées totales. Quelque soit la période de mesures, les émissions par les sols sont inférieures aux apports atmosphériques. Les sols de montagne jouent donc le rôle de réceptacle de la pollution atmosphérique. La partie 4.3 explique les processus d'échanges en HAP à l'interface sol-air, sur le site de référence du massif des Bauges.

Plusieurs différences apparaissent entre les résultats du modèle et ceux mesurés sur le terrain. Les tableaux 5.6 et 5.7 donnent les flux en HAP moyens estimés par le modèle et relevé sur le terrain.

Flux en 15 HAP $(ng/m^2/jour)$			
Saison	**Émissions (G+PM)**	**Dépôts humides**	**Dépôts secs**
Printemps	274	203	262
Été	208	58	359
Automne	107	49	542

Tableau 5.7 – Flux moyens en HAP à l'interface sol-air, relevés sur le terrain, en fonction de la saison (à noter G : phase gazeuse et PM : phase particulaire)

Premièrement, à l'émission depuis les sols, les flux globaux printaniers pour la somme des 15 HAP sont similaires aux résultats des simulations alors que pour les autres saisons, les mesures de terrain sont plus faibles. Les calculs de volatilisation du modèle sont basés sur des phénomènes de diffusion en phases aqueuse et gazeuse, et ne considèrent que ces deux fractions comme "mobiles". Par rapport aux conditions de terrain, le modèle n'intègre pas les variations temporelles de la composition de la phase "mobile" du sol (solution aqueuse et gaz). Dans le chapitre 4, les résultats ont montré que le flux maximal relevé au printemps est attribuable à la fraction "libre" des HAP dans les sols, et qu'au fur et à mesure, celle-ci s'épuisait pour laisser place à des phénomènes de désorption depuis la matrice solide. Le modèle n'intègre pas cette composante ce qui limite les variations de flux à l'émission.

Une deuxième différence se rapporte aux dépôts atmosphériques. Sur le terrain, des flux beaucoup plus forts sont relevés pour les retombées sèches. Le modèle minimise les voies d'apports en HAP par le transport longue distance et les dépôts secs, et considère que les eaux de pluie transportent la majorité de la charge polluante. Sur le terrain, les évènements pluvieux surviennent aléatoirement et sur une durée variable. Ils lessivent la charge polluante de l'instant t. Pour le modèle, il est difficile de simuler une variable aléatoire qu'est la pluie, une vitesse moyenne de transfert annuelle est donc utilisée pour limiter les variations. Elle correspond à la pluviométrie annuelle de la zone d'étude ($v_{pluie} = 10^{-3} m/h$). Les dépôts secs n'intègrent que le transfert des polluants en phase particulaire. Dans l'atmosphère, cette fraction représente moins de 20% de la charge globale en HAP. Il est logique que les flux de retombées sèches obtenus par simulation soient limités.

Le modèle Level III © simplifié permet de prédire les voies de transfert entre le sol et l'atmosphère. Contrairement au modèle Soil ©, l'atmosphère est pris comme milieu de référence. À partir des concentrations atmosphériques moyennes en HAP, la répartition et les voies de transfert sont estimées. Par rapport aux données de terrain, les flux de dépôts humides apparaissent surestimées et les retombées sèches sous-estimées. Intégrer des évènements épisodiques et ne prendre qu'une partie des voies de transfert expliquent les différences observées.

En l'absence de mesures de terrain à l'émission des sols, ce modèle permet d'estimer de façon correcte les flux globaux à l'émission depuis les sols, pour la somme des 15 HAP. Cependant comme pour le modèle Soil ©, plusieurs limites ressortent pour des études en milieu de montagne :

- Limite 1 : Pas de distinction des phases gazeuse et particulaire à l'émission ;
- Limite 2 : Le flux des retombées sèches n'intègrent que les matières particulaires ;
- Limite 3 : Prise en compte de la diffusion uniquement pour les échanges du sol vers l'atmosphère.

5.3 Conclusions

Les mesures de terrain ne sont pas toujours possibles : problèmes techniques, coûts, localisation du site, etc. sont autant de facteurs limitants. Avoir à disposition des modèles prédictifs permet à un gestionnaire de diagnostiquer la dispersion d'une pollution pour à terme évaluer des risques sanitaires potentiels et l'aider dans sa prise de décision. Les modèles SOIL et LEVEL© permettent d'évaluer simplement le partage d'un polluant dans l'environnement à partir de la notion de *fugacité*.

Le modèle SOIL © montre que :

(i) il est possible de déterminer le partage d'un polluant entre les différentes fractions du sol, à partir de sa teneur dans le sol et de ses propriétés physicochimiques ;

(ii) les HAP s'associent préférentiellement à la matière organique ;

(iii) les composés les plus volatils se partageront entre les différentes phases du sol alors que les plus lourds se retrouveront associer à la matrice solide ;

(iv) il est possible de déterminer les processus de perte par réaction, lessivage et volatilisation.

Les flux modélisés à l'émission comparés aux mesures en laboratoire montrent que les émissions simulées ne sont qu'en phase gazeuse. À 20°C, les résultats du modèle sont en bonne adéquation avec les mesures obtenues en microcosme alors que les résultats divergent pour des sols riches en matière organique (MO >10%). Pour le sol brun, le modèle SOIL© permet d'approcher à plus de 80% les flux émis par les sols en microcosme, à partir de 20°C (à 10°C, seulement 22% des flux mesurés au laboratoire, à 20°C, 81% et à 40°C, 89%). En revanche pour le sol organique, les émissions en HAP estimées par modèle sont en moyenne 4,8 fois plus faible que celles mesurées en microcosme, en phase gazeuse.

Le modèle ne prend pas en compte les variations d'humidité du sol. Ce paramètre est pourtant apparu comme jouant un rôle clé dans les émissions par les sols de HAP en microcosme. Le tableau 5.8 résume les avantages et inconvénients de ce modèle.

SOIL©	
Avantages	**Inconvénients**
– Connaissance du partage d'un polluant entre les différentes phases du sol ; – Estimation à partir d'un stock initial dans le sol des pertes potentielles sous forme de réaction, lessivage ou volatilisation ; – Applicable sur un large panel de molécules **organiques** ; – Disponible gratuitement en ligne ; – Résultats comparables aux données obtenues en laboratoire pour le sol minéral.	– Travail composé par composé sur la version téléchargeable ; – Émission estimée uniquement pour la phase gazeuse ; – Modèle à l'équilibre ne prenant pas en compte les échanges entre les horizons du sol, et les variations d'humidité des sols au cours du temps. – Divergence des résultats pour des sols riches en matière organique (>10%) entre le modèle et les données des microcosmes, la simulation sous-estime les émissions.

Tableau 5.8 – Synthèse des avantages et inconvénients du modèle SOIL© développé par le laboratoire CEMC

Les modèles LEVEL © montrent que :

(i) il est possible de déterminer le partage d'un polluant entre les différentes compartiments de l'environnement, à partir de ses propriétés physicochimiques ;

(ii) les HAP s'associent préférentiellement à la matrice sol ;

(iii) les composés les plus volatils se partageront entre les différentes compartiments alors que les plus lourds se retrouveront associer aux matrices riches en carbone organique (MES, poisson, PM, sol et sédiments) ;

(iv) il est possible de déterminer, pour le modèle LEVEL III©, les processus d'échanges aux interfaces et d'estimer les pertes par réaction, lessivage, advection et volatilisation.

Les flux modélisés à l'interface sol-air comparés aux mesures de terrain montrent que les émissions simulées ne sont qu'en phase gazeuse. À 20°C, les résultats du modèle sont en bonne adéquation avec les mesures obtenues sur terrain au printemps. Mais le modèle n'est pas adapté pour prédire le transfert des HAP par voie sèche, et surestime les apports par la pluie.

Au printemps, le modèle LEVEL III© permet d'approcher les **émissions en phase gazeuse** à plus de 96% les **flux totaux émis** (gaz + particules) par les sols sur le terrain. En revanche pour les autres saisons, les émissions en HAP estimées par modèle sont en moyenne 1,8 fois plus faibles que celles relevées sur le terrain en phases gazeuse et particulaire. Les différences observées au cours des autres saisons s'expliquent par les variations de composition de la fraction "mobile" du sol qui ne sont pas prises en compte. Les retombées atmosphériques totales prédites par le modèle LEVEL III© permettent d'approcher les apports atmosphériques expérimentaux à 52% près.

Le tableau 5.9 dresse le bilan des avantages et inconvénients du modèle LEVEL III© dans la prédiction des échanges en polluants à l'interface sol-air.

LEVEL III	
Avantages	**Inconvénients**
– Applicable à l'échelle d'un bassin versant ; – Connaissance du partage d'un polluant entre les différentes milieux de l'environnement ; – Estimation à partir des teneurs atmosphériques des échanges aux interfaces entre les différents médias ; – Applicable sur un large panel de molécules **organiques** et **inorganiques** ; – Disponible gratuitement en ligne ; – Résultats comparables aux données obtenues au printemps sur le terrain.	– Travail composé par composé sur la version téléchargeable ; – Surestimation des flux de retombées humides au dépens des dépôts secs. La pluie est considérée comme un phénomène continu et non comme une variable aléatoire ; – Émission estimée uniquement pour la phase gazeuse ; – Surestimation des temps de résidence par rapport aux résultats de terrain ; – Prise en compte uniquement des processus de diffusion entre le sol et l'air pour estimer la volatilisation. – N'intègre pas les variations de température et d'humidité observées au cours de la journée.

Tableau 5.9 – Synthèse des avantages et inconvénients du modèle LEVEL III© développé par le laboratoire CEMC

La figure 5.10 compare les temps de résidence dans les sols estimés à partir des modèles

SOIL© et LEVEL III© et des résultats obtenus expérimentalement (terrain et laboratoire). Par rapport aux données de laboratoire, à l'exception des composés les légers (< phénanthrène), le modèle SOIL© surestime les temps de résidence, d'autant plus que le composé est lourd. De la même façon, le modèle LEVEL III© maximise les temps de séjour des HAP dans les sols par rapport aux mesures de terrain. Les deux programmes sous-estiment donc les émissions de HAP par les sols, d'autant plus que la masse molaire du composé augmente.

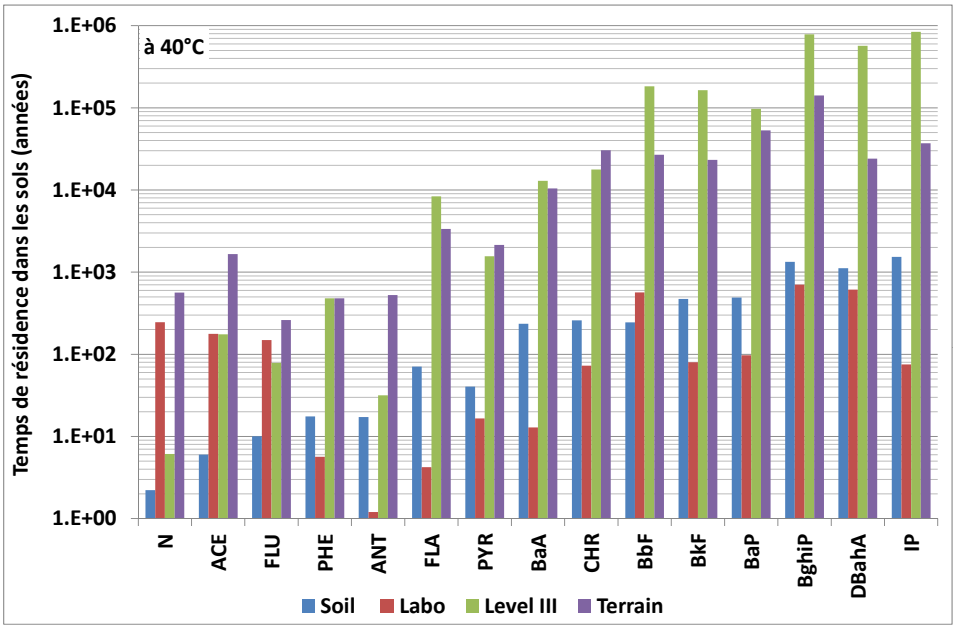


FIGURE 5.10 – Comparaison des temps de résidence estimés par les modèles du laboratoire CEMC et des résultats obtenus en laboratoire

Pour réduire ces égards, il faudrait :

(i) intégrer les émissions de HAP par les sols, en phase particulaire ;

(ii) estimer la part de désorption des polluants depuis la fraction solide ;

(iii) prendre en compte les variations de température et d'humidité au cours du temps, qui influencent la remobilisation des polluants depuis les sols ;

(iv) apprécier la variabilité des épisodes pluvieux et de prendre en compte dans les dépôts secs de la fraction gazeuse atmosphérique, en utilisant l'équation A.1 donnée en annexe.

Il serait intéressant de combiner les deux modèles pour estimer en un seul programme, le partage des polluants dans les sols et l'atmosphère, ainsi que les échanges à l'interface entre ces deux milieux. La surestimation des émissions par le modèle SOIL© par rapport aux données de terrain s'explique notamment par la donnée d'entrée en HAP. Tout le stock n'est pas disponible pour être émis vers l'atmosphère. Pour faire converger le modèle, il faut donc réussir à déterminer l'importance de la fraction remobilisable dans ces échanges.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Conclusions and perspectives

Abstract

The new sampler which has been developed to estimate emissions of semi-volatile compounds from soil appears suitable for field and laboratory experiments. In microcosm, it was possible to determine the main parameters which controled soil-air exchanges, such as temperature and water content of soils. Soil moisture appeared especially important towards the volatilisation of organic pollutants. The higher the water content the higher the reemission of compounds to the atmosphere. Thermodynamic data obtained in microcosm suggests two different mechanisms of volatilisation for PAHs : (i) a desorption with vaporisation of pure liquid go it from solid matrix and (ii) an aqueous solubilisation of PAHs in water film formed around particles, following by the volatilisation of the aqueous mixture. At ambiant temperature (20°C), the partition coefficient of soil-gas exchange (similar to soil-air exchange of the literature) corrected to the fraction of organic content appeared to depend linearly of K_{OA}. In addition, as Karickhoff model did not fit our experimental results in microcosms, it means that other parameters have to be taken into account.

On field experiments, the water cycle controls the volatilisation of molecules from soils. In winter, low temperature, snow and/or frozen soil drastically decreases the emissions of PAHs. After snowmelt, in spring time, increase in temperature enhances the mobilization of "free" fraction of soil (water and gas contents), which are suddenly realeased after the winter period toward the highest atmospheric pollution period to other seasons. Mass balances indicate that the atmospheric inputs (maximum registered with dry deposition) remain the main pathway. Soils appear as a potential secondary source, influenced by deposition process. The experimental set-up used for SVOCs emissions was also used to study emissions of metals from soils. This original work showed that winter period is favourable for emission of particulate metals whereas summer times favours gaseous emisssions. Here again, emissions are governed by the water cycle of volatilisation.

Two models (Level and Soil) have been used to estimate flow exchanges of SVOCs at the soil-air interface. They are suitable for soils having a high mineral fractions, but not when the organic matter exceeds 45%, as encountered with one of the mountain soil studied.

Finally, these questions seem to come out from nowhere:

(i) Is it necessary to clean up input air of fugacimeter ?

(ii) How to quantify the importance of water cycle for transfer of metals and SVOCs ?

(iii) Is there a change in the composition of the mobile phase of soil during the year?

(iv) How to optimize the models for organic soil?

Keywords : SVOCs and metals, soil-air exchanges, seasonnality, models, microcosù, fields experiments.

Highlight

- In microcosm studies, temperature and soil moisture are key parameters which controled soil-air exchanges.
- In field experiments, water cycle explained the mobilization of pollutants.
- In spring, emissions from soil were favored.
- Models could predicted optimistic and pessimistic scenarios for soil emissions.

Les composés semi-volatils (organiques et inorganiques) sont des molécules d'origines naturelles et anthropiques. Dans ce travail, quatre familles de composés ont été ciblées, du fait de leur persistance et de leur toxicité : les 15 HAP visés par l'UE et l'US-EPA, les 7 PCB indicateurs, 30 pesticides organochlorés et 33 éléments métalliques, alcalins et alcalinoterreux. Le devenir de ces polluants dans l'environnement est l'un des enjeux majeurs des recherches actuelles, notamment suite aux nouvelles réglementations (Directives Cadres sur l'eau et sur l'air). Suite à leurs émissions dans l'atmosphère, ces composés sont transportés à plus ou moins longues distances de leurs sources, et vont se déposer par voie sèche ou humide sur les sols où ils seront stockés temporairement ou définitivement. Ils peuvent de nouveau subir un cycle identique, de volatilisation - dépôts, nommé *"effet sauterelle"*. Les milieux de montagne, auxquels ce travail s'est intéressé, apparaissent comme des zones de convergence et de piégeage pour les COSV atmosphériques, du fait des faibles températures et de fortes précipitations pluvio-nivales. Ces molécules s'accumulent ensuite dans les sols où ils s'adsorbent à la matière organique des sols.

Le comportement et l'évolution des composés semi-volatils dans l'environnement et notamment à l'interface sol-air sont contrôlés par différents paramètres conduisant à leur remobilisation vers l'atmosphère. Sur la base des connaissances actuelles, quatre objectifs ont été fixés pour ce travail de thèse :

1. développer des méthodes de prélèvements pour mesurer les émissions des sols en phases particulaire et gazeuse, aussi bien en laboratoire que sur le terrain ;
2. évaluer, en microcosme, les principaux paramètres contrôlant les échanges sol-air ;
3. établir, sur le terrain, des bilans saisonniers entrées-sorties entre le sol et l'atmosphère ;
4. modéliser ces processus pour prédire les voies de transfert.

Un nouveau dispositif pour évaluer les échanges sol-air

Pour évaluer les échanges à l'interface sol-air, un nouveau dispositif a été développé au laboratoire, sur la base d'une revue bibliographique, permettant de confiner les prélèvements aux émissions des sols uniquement, sans créer de forçage important du système. De par sa géométrie conique inversée, les vents générées sont homogènes sous le préleveur, ne créent pas de zones mortes, et minimisent les phénomènes érosifs, avec une vitesse de vent moyenne de $v = 0{,}01$ *m/s*. En sortie, la modularité des adsorbants permet l'analyse et la quantification d'un vaste panel de composés, en phase gazeuse (mousse polyuréthane pour les COSV et barboteurs d'acide nitrique pour les métaux). La stratégie retenue permet de caractériser en **phases gazeuse et particulaire** les émissions de polluants organiques et inorganiques depuis la matrice sol.

Les facteurs influençant les échanges sol-air

Les études en microcosme ont permis de déterminer les paramètres principaux conditionnant les échanges à l'interface sol-air. Dans les sols, les polluants se partagent en deux fractions : l'une dite "*mobile*" regroupant la solution et les gaz du sol, l'autre liée à la matrice solide par *adsorption et absorption*.

Dans la phase particulaire émise par les sols, les résultats obtenus montrent que le vent érode les sols et permet la remobilisation de particules fines, d'autant plus que l'humidité du sol est faible. En phase gazeuse, les flux de polluants émis par les sols sont directement conditionnés par **la température de l'air et l'humidité des sols**. Dans l'environnement, ces deux grandeurs sont liées l'une à l'autre : une augmentation de la température favorise l'évaporation de l'eau contenue dans les sols, réduisant l'humidité relative de ce milieu.

L'estimation des enthalpies de changement de phase sol-gaz et sol-particules montre qu'il faut fournir de l'énergie au système pour désorber les polluants (à l'exception des composés les plus volatils, N, ACE et FLU, qui possèdent un comportement propre), d'autant plus que le sol est riche en matière organique. Deux voies de transfert sont possibles, suite à la désorption

depuis la matrice solide, les molécules de HAP peuvent subir : (i) soit une vaporisation du composé pur depuis le substrat organique ; (ii) soit une solubilisation en phase aqueuse dans un film d'eau entourant les particules de sol avant la volatilisation du mélange. La température de l'air facilite d'autant mieux ces échanges qu'elle est élevée. Le second paramètre, l'humidité du sol, intervient sur la fraction dite "mobile", dans laquelle un polluant se partage entre les différentes fractions : la solution du sol , les gaz du sol et la matière solide. Pour des composés hydrophobes, l'assèchement des sols favorisera leur rétention sur la matière solide, alors que les composés solubles seront transférés vers l'atmosphère, dans les mêmes conditions.

La saisonnalité des échanges à l'interface sol-air, sur le terrain

Les études de terrain ont permis de dresser un bilan saisonnier entrées-sorties à l'interface sol-air. Bien que, quelque soit la famille de composé, les sols apparaissent comme le réceptacle de la pollution atmosphérique, les sols émettent dans l'air des composés semi-volatils. Le printemps, en particulier, correspond à la saison où les émissions à partir des sols sont maximales, quelque soit le site. En hiver, les flux des retombées sèches et humides sont maximaux, du fait d'une concentration atmosphériques en HAP élevée (nombre plus important de sources d'émissions). Sur des sols de montagne, ces composés sont stockés temporairement dans le manteau neigeux ou dans les phases mobiles du sol. Les faibles températures limitent leur remobilisation vers l'atmosphère. Lors du dégel et/ou de la fonte des neiges, les sols intègrent ces apports hivernaux en polluants. L'augmentation des températures, associée à une faible sorption des HAP aux matrices solides expliquent des flux printaniers élevés. Au cours des saisons suivantes, les composés s'adsorbent à la matrice solide, limitant les émissions par les sols. Pour les métaux, la volatilisation estivale depuis les sols se fait majoritairement en phase gazeuse. En revanche, l'hiver favorise la remobilisation des particules chargées en métaux. La comparaison des profils des retombées atmosphériques et ceux des émissions des sols montre l'importance du cycle de l'eau dans les échanges à l'interface sol-air. Sur le site de Saint-Étienne, quelque soit la saison, l'évaporation des eaux de pluie explique la remobilisation des polluants. Pour celui de Chambéry, la période estivale favorise la vaporisation des eaux météoriques alors que l'hiver privilégie l'évaporation de la solution des sols.

Quelque soit la famille de composés, la *phase mobile du sol* apparait comme un *élément clé* dans la remobilisation des polluants depuis les sols. Pour les HAP, cette fraction se chargerait en polluants au cours de l'hiver, favorisant leurs réémissions au printemps. Cependant, les variations de concentrations au niveau des sols ne permettent pas de certifier ce phénomène (augmentation dans l'intervalle de confiance). Ce sont les profils en alcalins et alcalinoterreux, recouvrés en phases gazeuse et particulaire, lors de l'étude des émissions des métaux, qui nous ont permis de confirmer l'importance du cycle de l'eau dans les échanges sol-air de polluants.

Les études en microcosme ont permis de déterminer, pour les sols de montagne, la relation entre le coefficient de partage sol-air et la température. A partir de cette équation, il est possible de calculer les rapports de fugacité sol-air pour prédire le sens des échanges entre le sol et l'atmosphère. Au printemps, les COSV sont en équilibre entre le sol et l'atmosphère alors que pour les autres saisons, les échanges se font en faveurs de la rétention des COSV dans les sols. Ces résultats sont en accord avec les bilans établis. L'utilisation de tels rapports permet donc de prédire les voies de transfert, et d'aider tout gestionnaire dans l'évaluation de risques.

La modélisation des échanges à l'interface sol-air

L'utilisation des modèles SOIL© et LEVEL© permet d'estimer le partage d'un polluant dans les fractions du sol et dans l'environnement. Avoir à disposition des modèles prédictifs permet aux acteurs économiques d'évaluer le comportement environnemental à risque de leur site, quand les mesures ne sont pas forcément possibles. Le modèle SOIL©, basé sur la concentration en polluant dans le sol, est adapté pour les terrains à faible teneur en matière organique (moins de 20%). Les flux calculés sont comparables à ceux obtenus en microcosme, vis-à-vis des données de terrain,

il faut donc appliquer un facteur 30 pour obtenir des valeurs comparables. Le LEVEL III© se rapprochent plus des mesures "en champs". Cependant, les émissions des sols ne sont basées que sur des phénomènes de diffusion, limitant le processus à la phase gazeuse, sans intégrer ni la phase particulaire ni la désorption des polluants depuis les matrices solides. Les modèles SOIL© et LEVEL© apparaissent bien complémentaires et permettent de proposer des scénarios d'émissions depuis les sols avec une fourchette minimale et maximale.

L'ensemble des résultats confirme que les sols sont le réceptacle de la pollution atmosphérique. Cependant, ils jouent le rôle d'émetteur secondaire, autant pour les COSV, que pour les métaux, où les teneurs s'avèrent parfois proches des seuils d'alerte. Le site de l'ancienne décharge, en plaine, montre que la réhabilitation a eu un rôle bénéfique puisque les sols de la zone non réhabilitée émettent 2 fois plus de HAP que le sol de la zone réhabilitée. Pour le site de montagne, ce sont 25% des HAP déposés aux sols qui sont réémis vers l'atmosphère. L'association des phénomènes enregistrés de déposition et volatilisation constitue le schéma de base de l'effet grasshopper mis en évidence par quelques auteurs.

Cependant, à l'issue de ce travail, plusieurs questions restent à résoudre.

(i) Compte-tenu de l'importance du **cycle de l'eau dans les émissions de polluants organiques et inorganiques**, il faudrait vérifier ce phénomène par des études en microcosme. L'étude des cycles d'assèchement-humidification des sols n'a été réalisée qu'à une température et pour 2 familles de polluants. Elle a montré un lien étroit entre les émissions et l'humidité des sols. Étendre ces mesures sur une plus large gamme de température permettra d'assurer cette hypothèse.

(ii) De la même façon, pour illustrer **l'impact de ce cycle de l'eau dans les émissions des polluants, sur le terrain**, il serait intéressant de mettre en place un piège à eau efficace en amont des filtres et des adsorbants de la phase gazeuse. Par ce suivi de la fraction associée à la phase aqueuse, il serait possible de dresser un bilan tri-phasique entre le sol, la phase gazeuse et l'eau du sol volatilisée.

(iii) Pour se rapprocher des conditions rencontrées sur le terrain, il serait intéressant de travailler, **en microcosme, sur des cycles jour-nuit** au niveau température et humidité. En effet, les écarts observés entre les émissions mesurés sur le terrain et celles obtenues au laboratoire sont en partie expliqué par ces cycles diurne-nocturne.

(iv) Pour certifier que les émissions hivernales de COSV mesurées sur le terrain, sont en quasi-équilibre avec l'atmosphère, un **travail en recirculation d'air** serait nécessaire. Il permettrait de purifier l'air entrant (mise en place d'une PUF en entrée), et de confiner le système aux émissions du sol uniquement, en éliminant tout apport latéral.

(v) Pour vérifier le lien supposé entre les flux émis par les sols et la composition de la phase mobile de ce milieu, il serait important de réaliser un suivi saisonnier de la composition de la fraction gazeuse et aqueuse du sol.

(vi) Les modèles utilisés montrent des divergences par rapport aux mesures de terrain. Il serait intéressant de **développer un programme simulant plus finement** les échanges à l'interface sol-air. Pour cela, il faudrait intégrer plusieurs phénomènes : l'érosion des particules des sols, la désorption des polluants depuis les matrices solides, et le dépôt sec des polluants gazeux.

Table des figures

1.1 Cycle des molécules dans l'atmosphère d'après Transalpair (2013)(*Le toit des vaches* ©) . . . 11
1.2 Illustrations d'épisodes de pollution atmosphérique suite à des conditions anticycloniques. (a) Smog de Londres décembre 1952. (b) inversion thermique en vallée alpine . . . 12
1.3 Répartitions en taille d'un aérosol atmosphérique et processus de formation d'après Kittelson (1998) . . . 15
1.4 Mécanismes d'augmentation en taille des particules et voies de dépôt d'après Debry (2010) . . . 16
1.5 (a) Vitesse de dépôts des particules sur une surface aqueuse d'après Slinn (1978); Seinfeld and Pandis (1998) et (b) efficacité de collision des gouttes de pluie en fonction du diamètre de la particule et de la goutte de pluie . . . 17
1.6 Composition chimique estivale des aérosols en Europe (Putaud et al., 2004) . . . 18
1.7 Comparaison des coefficients de partage particules-gaz K_p en fonction du modèle utilisé . . . 21
1.8 Distribution des HAP en fonction de la taille des particules en milieu urbain (Guangzhou, Chine) . . . 22
1.9 Processus de dépôts secs vers le sol d'après Seinfeld and Pandis (1998) . . . 24
1.10 Schéma simplifié des processus de dépôts humides d'après Seinfeld and Pandis (1998) . . . 26
1.11 Processus dominant de dépôts des composés organiques (A) pour T >0°C et (B) pour T <0°C en fonction du coefficient de partage particule-gaz d'après Lei and Wania (2004) . . . 27
1.12 Cycle géochimique des polluants dans l'environnement . . . 30
1.13 Schéma du modèle SOIL© du laboratoire CEMC (Université de Trent) . . . 37
1.14 Schéma du modèle Level III© du laboratoire CEMC (Université de Trent) . . . 38
1.15 Localisation des sites d'étude des échanges à l'interface sol-atmosphère [source : Google Earth] (vert : ancien site industriel, jaune : site atelier FLAME) . . . 40
1.16 Liste des 16 HAP ciblés par US-EPA et l'union européenne . . . 42
1.17 Schématisation générale des PCB d'après INERIS (2011b) . . . 43
1.18 Formules développées des pesticides retrouvés dans les eaux du bassin versant du lac du Bourget . . . 45
1.19 Cycle géochimique de l'arsenic, d'après Matschullat (2000) . . . 46
1.20 Spéciation de l'Arsenic rencontrée dans les sols et l'atmosphère. . . . 47
1.21 Spéciation de l'arsenic dans les sols en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction d'après Applied speciation (2013), étoile bleue site de Chambéry, étoile verte sol de Saint-Étienne . . . 47

2.1 Microcosmes pour évaluer les émissions de COSV et de métaux depuis les sols (A, A' et A" : les sols , B : filtres quartz, C : PUF/ HNO_3, D : pompes, E : compteurs volumétriques) . . . 55

2.2 Diagramme des conditions de travail en température & humidité contrôlées de la chambre climatique KMF240. (A) Utilisation normale, (B) possible sur une courte période (<24h) et (C & D) pas de garantie de stabilité. 56
2.3 Préleveurs atmosphériques bas débit, collectant les phases particulaire et gazeuse. (a) pour les COSV, (b) pour les métaux 57
2.4 Préleveur de retombées atmosphériques sèches (DS) et humides (DH). (A) collecteur des DS, (B) collecte des DH, et (C) détecteur infrarouge 58
2.5 Fugacimètre de terrain pour évaluer les émissions des sols 59
2.6 Vitesses de vent créées par le pompage sous le préleveur de terrain 59
2.7 Matériels mis en place sur le site de montagne. (a) en hiver, (b) en été 60
2.8 Matériels mis en place sur le site de l'ancienne décharge 60
2.9 Matériels mis en place sur le site de Saint-Étienne. (a) Tous les dispositifs , (b) zoom sur le fugacimètre 60
2.10 Diagramme textural des sols 63
2.11 Sols du massif des Bauges. (a) le sol organique, (b) le sol minéral 64
2.12 Granulométrie des sols de montagne 64
2.13 Spectres IR-DRIFT des sols de montagne. (a) Organosol (b) Brunisol 65
2.14 Site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac en cours de réhabilitation 66
2.15 Granulométrie des sols de l'ancienne décharge 66
2.16 Spectres IR-DRIFT des sols de l'ancienne décharge (a) ZNR (b) ZR 67
2.17 Localisation des sols agricoles 67
2.18 Granulométrie des sols agricoles 68
2.19 Spectres IR-DRIFT des sols agricoles ((a) poirier, (b) maïs,(c) noyer) 69
2.20 Site d'essai à Saint-Étienne 69
2.21 Granulométrie des sols de l'étude métaux 70
2.22 Spectres IR-DRIFT des sols de l'étude métaux (a) SE et (b)CHY 70
2.23 Comparaison des teneurs en HAP dans les sols étudiés 74
2.24 Rapports massiques en HAP dans les sols étudiés 75
2.25 Rapports massiques en PCB dans les sols étudiés 76
2.26 Comparaison des profils en pesticides selon la nature des cultures 77
2.27 Structures des pesticides détectés dans les sols 78
2.28 Teneurs en éléments inorganiques (mg/kg) dans les sols de Chambéry et de Saint-Étienne 80
2.29 Répartition entre les alcalins, alcalinoterreux et autres métaux, à l'exception des 12 métaux ciblés, dans les sols de Chambéry et de Saint-Étienne 80

3.1 Cinétique d'émission de HAP en phase particulaire (PM) et en phase gazeuse (PG) à 25 °C et 75% RH à partir des sols de montagne 85
3.2 Profils moyens en HAP émis par les sols de montagne, en microcosme 86
3.3 Évolution des concentrations en HAP en phases particulaire et gazeuse émis depuis les sols de montagne en fonction de la température : (a-b) à 10°C, (c-d) à 25°C et (e-f) à 40°C. 87
3.4 Partage particules/gaz (K_P) en fonction des propriétés physicochimiques des HAP. (a) la pression de vapeur, (b) la solubilité dans l'eau, (c) la constante de Henry, (d) le logarithme du coefficient de partage octanol-eau 88
3.5 Σ15 HAP émis en phase particulaire en fonction de la température depuis les sols de montagne (a) par gramme de sol, et (b) rapporté à la masse de carbone organique du sol 89
3.6 Σ15 HAP émis en phase gazeuse en fonction de la température depuis les sols de montagne par mètre cube d'air pompé (a) par gramme de sol, (b) rapporté à la masse de carbone organique du sol 90

3.7 Flux en 15 HAP émis par les sols en fonction de la température d'étude. (a) Pour le sol brun, (b) pour le sol organique. 91
3.8 Profils moyens en PCB émis depuis les sols de montagne (a) associés aux particules et (b) en phase gazeuse, pour la gamme de température 10-40°C 92
3.9 Évolution des concentrations des 7 PCB indicateurs émis depuis les sols de montagne associés aux particules, en fonction de la température 92
3.10 Évolution des concentrations des 7 PCB indicateurs émis depuis les sols de montagne, en phase gazeuse, en fonction de la température 93
3.11 Évolution du coefficient de partage sol-gaz moyenné ($\ln K_{SG}$) en fonction de la température pour quelques HAP caractéristiques émis par les sols de montagne . 95
3.12 Comparaison des coefficients de partage sol-gaz obtenus pour les deux sols de montagne, à 20°C 96
3.13 Comparaison pour chaque HAP des enthalpies de changement de phase sol-gaz aux enthalpies théoriques de vaporisation, de sublimation et de surfusion des HAP 97
3.14 Schéma de ré-émissions de polluant depuis les sols 98
3.15 (a-b) Profils moyens en HAP émis par les sols et (c-d) partage gaz-particules des HAP, pour une humidité de l'air comprise entre 40% et 85%, à 25°C 100
3.16 Teneurs en HAP émis par les sols en phase particulaire en fonction de l'humidité relative de l'air, à 25°C 101
3.17 Relation entre concentration en HAP particulaire et humidité relative de l'air, pour une humidité de l'air comprise entre 40% et 85%, à 25°C 101
3.18 Relation entre concentration en HAP gazeux et humidité relative de l'air, pour une humidité de l'air comprise entre 40% et 85%, à 25°C 102
3.19 Profils en HAP émis par les sols en phase particulaire suite à des cycles d'assèchement-humidification, à 30°C et 75% de RH 104
3.20 Teneurs en HAP en phase particulaire en fonction de l'humidité du sol 104
3.21 Profils en HAP gazeux émis par les sols suite à des cycles d'assèchement-humidification, à 30°C -75%RH 105
3.22 Teneurs en HAP en phase gazeuse en fonction de l'humidité du sol à partir (a) des sols de montagne et (b) des sols agricoles 105
3.23 Profils en pesticides émis par les sols de poirier suite à des cycles d'assèchement-humidification, à 30°C et 75%RH 107
3.24 Concentrations en pesticides émis par les sols en fonction de l'humidité du sol, à 30°C et 75%RH 107

4.1 Cinétique d'émission de HAP en phase particulaire (PM) et en phase gazeuse (PG) à partir des sols de montagne et de la partie non réhabilitée de l'ancienne décharge 111
4.2 Schéma conceptuel du site de l'ancienne décharge du Viviers du Lac 112
4.3 Émissions automnales de HAP par les sols de la zone non réhabilitée (ZNR) . . . 113
4.4 Émissions automnales de HAP par les sols de la zone réhabilitée (ZR) 113
4.5 Retombées atmosphériques automnales de HAP sur l'ancienne décharge 114
4.6 Émissions de la somme des 15 HAP gazeux et particulaires depuis la ZR et la ZNR en automne 115
4.7 À l'automne, bilans sur la somme des 15 HAP à l'interface sol-air depuis les ZNR et ZR 116
4.8 En hiver : (a-b) & (c-d) profils en HAP obtenus dans l'atmosphère et les retombées, et ceux déterminés à l'émission depuis les sols de la partie polluée (e-f) et de la zone réhabilitée (g-h). 117
4.9 Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en hiver 118

4.10 Émission de la somme des 15 HAP gazeux et particulaires depuis les ZNR et ZR en hiver (a) données brutes. (b) flux où les teneurs atmosphériques ont été retranchées . . . 118
4.11 Comparaison du système de prélèvement sur le flux de HAP émis par les sol mesurées en hiver à partir de la ZNR . . . 119
4.12 Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis les ZNR et ZR en hiver . . . 120
4.13 Profils en HAP au printemps (a-b) dans l'atmosphère, (c-d) les retombées atmosphériques, émis (e-f) par les sols de la ZNR et (g-h) par les sols de la ZR . . . 121
4.14 Teneurs atmosphériques en HAP gazeux et particulaires au printemps . . . 122
4.15 Émission de HAP (gaz + particules) depuis les ZNR et ZR au printemps . . . 122
4.16 Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis la ZNR et la ZR au printemps . . . 123
4.17 Profils en HAP en été sur le site de l'ancienne décharge . . . 124
4.18 Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en été . . . 125
4.19 Émissions de HAP gazeux et particulaires depuis les ZNR et ZR en été . . . 125
4.20 Bilan de la somme des 15 HAP à l'interface sol-air depuis la zone non réhabilitée et réhabilitée en été . . . 126
4.21 Bilan annuel des entrées sortie à l'interface sol-air sur le site de l'ancienne décharge 126
4.22 Schéma conceptuel du plateau du Revard (étoile : point d'échantillonnage) . . . 128
4.23 HAP dans l'air du massif des Bauges, au printemps. . . . 129
4.24 Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires au printemps, sur le site des Bauges . . . 129
4.25 HAP dans les retombées atmosphériques printanières, sur le site de montagne . . 130
4.26 HAP émis par les sols au printemps, sur le site de montagne . . . 130
4.27 Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne au printemps . . . 131
4.28 Profils estivaux en HAP, sur le site de montagne . . . 132
4.29 Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en été, sur le site des Bauges . . . 133
4.30 Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne en été . . . 134
4.31 Profils automnaux en HAP, sur le site de montagne . . . 135
4.32 Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires à l'automne, sur le site des Bauges . . . 136
4.33 Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne à l'automne . . . 136
4.34 Profils hivernaux en HAP, sur le site de montagne . . . 138
4.35 Profil en HAP dans le manteau neigeux du site de montagne en hiver . . . 139
4.36 Concentrations atmosphériques en HAP gazeux et particulaires en hiver, sur le site des Bauges . . . 139
4.37 Émissions hivernales de HAP gazeux et particulaires par la neige. (a) Données brutes sans prendre en compte les apports latéraux, (b) Flux estimés en retranchant les teneurs atmosphériques . . . 140
4.38 Bilan en HAP à l'interface sol-air depuis le sol de montagne en hiver . . . 141
4.39 Bilan annuel des échanges sol-air de HAP sur le site de montagne . . . 142
4.40 Comparaison des coefficients de partage sol-air en fonction de la saison pour les HAP gazeux . . . 144
4.41 Estimation des rapports de fugacité ϕ des HAP en phase gazeuse selon la saison, pour les sols de montagne . . . 146
4.42 Émission d'arsenic par le sol contaminé stéphanois en fonction du temps de pompage. (a) associé aux particules, (b) en phase gazeuse . . . 147
4.43 Profils moyens en éléments inorganiques émis par les sols, en phases gazeuse et particulaire . . . 149
4.44 Concentrations en métaux émis par le sol de Saint-Étienne en microcosme, à 25°C et 60% RH. . . . 150

4.45 Bilan des émissions gazeuse et particulaire en arsenic, comparées aux retombées totales sur sites de Saint-Étienne et de Chambéry durant la période estivale 2012. (NM : non mesuré.) . . . 151
4.46 Bilan des échanges sol-air en 12 métaux sur sites de Saint-Étienne et de Chambéry durant la période estivale 2012. (NM : non mesuré.) . . . 151
4.47 Bilan des échanges sol-air des autres éléments analysés, alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et autres métaux et lanthanides (Al, Ce, Co, Fe, La, Mo, Pt, Sb, Sc, Ti, Tl, V), campagne estivale 2012, sur les deux sites d'étude. NM : non mesuré. . . . 152
4.48 Répartitions moyennes entre les différentes familles d'éléments chimiques - Campagne estivale de Saint-Étienne et de Chambéry . . . 153
4.49 Bilan des flux en arsenic entre le sol et l'air sur les sites de Saint-Étienne et de Chambéry . . . 155
4.50 Pourcentage de métaux lourds retrouvés sur la phase particulaire émise par les sols de Saint-Étienne, au cours de la campagne hivernale . . . 155
4.51 Bilan des flux surfaciques journaliers des 12 métaux ciblés à l'interface sol-air depuis les sols de Saint-Étienne et de Chambéry. En positif : perte au niveau du sol, en négatif : enrichissement au niveau du sol . . . 156
4.52 Pourcentage de métaux lourds retrouvés dans les retombées totales de Saint-Étienne 156
4.53 Pourcentage de métaux lourds retrouvés dans les retombées totales de Chambéry 157
4.54 Répartitions moyennes entre les différentes familles d'éléments chimiques à Saint-Étienne et à Chambéry . . . 158
4.55 Bilan entrée-sortie des autres éléments inorganiques . . . 159
4.56 Bilan entrée-sortie des métaux et lanthanides . . . 159
4.57 Concentrations recueillies en phase gazeuse et particulaire sur le site de Saint-Étienne et de Chambéry par rapport aux valeurs cibles de la réglementation (a) pour l'Arsenic, (b) pour le Cadmium, (c) pour le Nickel et (d) pour le Plomb . . 161

5.1 Répartition relative des HAP entre les phases du sol : (a) pour le sol minéral & (b) pour le sol organique . . . 167
5.2 Répartition relative des processus de pertes pour la famille des HAP émis à partir des sols de montagne : (a-b) à 10°C, (c-d)à 20°C et (e-f) à 40°C (a-c) . . . 168
5.3 Répartition relative des HAP par rapport aux processus de pertes (a) pour le sol brun et (b) pour le sol organique . . . 169
5.4 Comparaison des flux à l'émission depuis les sols, en phase gazeuse, obtenus par le modèle et les études en microcosme pour le sol (a) minéral et (b) organique . . 170
5.5 Relation du flux à l'émission en phase gazeuse en fonction de la température. Comparaison des tendances obtenues entre les résultats du modèle et ceux obtenus en laboratoire . . . 170
5.6 Comparaison des temps de résidence obtenus par le modèle et les études en microcosme pour les sols de montagne (a-b) à 10°C , (c-d) à 20°C et (e-f) à 40°C . . . 171
5.7 (a) Répartition composé par composé dans l'environnement (b) Répartition relative des HAP entre les différents médias, à 20°C, pour un bassin versant de 1 ha et une masse globale en HAP de 1 kg/ha . . . 175
5.8 Bilan des échanges sol-air pour chaque HAP à 10°C (a), 15°C (b), 20°C (c) et 40°C (d), d'après le modèle LEVEL III© . . . 176
5.9 Comparaison des flux à l'interface sol-air pour la somme des 15 HAP. (a)Résultats obtenus pour le modèle Level III©, et (b) ceux mesurés sur le terrain. . . . 177
5.10 Comparaison des temps de résidence estimés par les modèles du laboratoire CEMC et des résultats obtenus en laboratoire . . . 181

B.1 Chromatogramme obtenu pour une solution standard SM/2000. 201
B.2 Chromatogramme obtenu pour une solution standard SM/200. 202
D.3 Spectres infrarouges de matériaux de référence 204
F.4 Évolutions des températures et humidités relatives au cours de l'année (a, c, e, g) dans l'atmosphère, (b, d, f, h) sous le fugacimètre 207
F.5 Profils relatifs en HAP (a-d) en hiver, (e-h) au printemps, (i-l) en été et (m-o) à l'automne sur le site de la décharge 208
F.6 Variation des T° et RH sur le site de Crolles. (a-b) au printemps, (c-d) en été et (e-f) en hiver 2012 209
F.7 Profils en HAP dans (a,d,g,j) l'atmosphère, (b,e,h,k) les retombées atmosphériques, et (c,f,i,l) émis par les sols sur le site de montagne 210

Liste des tableaux

1.1 Réglementation pour la qualité de l'air vis-à-vis des PM 18
1.2 Synthèse bibliographique des teneurs atmosphériques en HAP et en PCB en Europe 23
1.3 Synthèse bibliographique des flux de dépôts atmosphériques (à noter E : été et H : hiver) 25
1.4 Teneurs en polluants (en $\mu g/kg$ de sol sec) dans les sols en fonction du site de prélèvement [source : Odabasi et al. (2010)] 28
1.5 Synthèse des mesures obtenues lors du programme de recherche MONARPOP, sur l'arc alpin d'après Weiss et al. (2006) 29
1.6 Quantité de HAP enregistrés dans les sols forestiers alpins ([a] 16 HAP ciblés par l'UE et l'US-EPA, OC = carbone organique) 29
1.7 Microcosmes développés pour estimer les échanges sol-air 32
1.8 Préleveurs utilisés sur le terrain pour évaluer les échanges à l'interface sol-air de COSV et de métaux 35
1.9 Équations pour les calculs des capacités de fugacité (Z_i) (Cousins et al., 1999b) . 37
1.10 Quelques valeurs cibles de concentrations dans l'air et dans l'eau suivant les directives 2004/107/EC et 2008/105/EC 50

2.1 Propriétés des sols de montagne 64
2.2 Propriétés des sols de l'ancienne décharge 66
2.3 Propriétés des sols agricoles 68
2.4 Propriétés des sols pour l'étude du transfert sol-air des métaux 70
2.5 Analyse des 15 HAP ciblés, par HPLC détection par fluorescence 72
2.6 Conditions opératoires pour analyse des PCB en mode SIR. * *l'étalon interne* . . 73
2.7 Teneurs en HAP dans les sols de la région chambérienne 74
2.8 Concentrations de la somme des 14 pesticides mesurées dans différents sols . . . 78

3.1 Intervalles des flux en HAP émis par les sols en phase gazeuse et associés aux PM, sur la gamme de température 10-40°C 90
3.2 Gamme de concentration en PCB émis depuis les sols, sur la gamme de température 10-40°C 93
3.3 Comparaison des coefficients de partage sol-air, à 20°C 94
3.4 Comparaison des enthalpies de changement de phase sol-gaz aux données de la littérature 99
3.5 Σ 15 HAP gazeux en fonction de l'humidité des sols (en $ng/m^3/gOC$ de sol) . . 106

5.1 Données d'entrées du modèle SOIL© introduites pour les modélisations 165
5.2 Valeurs d'entrées utilisées pour les simulations 165
5.3 Équations pour estimer les valeurs de D (Cousins et al., 1999b) 166
5.4 Données d'entrées des modèles Level© introduites pour les modélisations (en gras les données utilisées pour les modèles Level I et III) 173
5.5 Conditions de simulation utilisées dans les modèles Level I & III © 174

5.6 Résultats du modèle LEVEL III© sur les échanges en HAP à l'interface sol-air, en fonction de la température 177
5.7 Flux moyens en HAP à l'interface sol-air, relevés sur le terrain, en fonction de la saison (à noter G : phase gazeuse et PM : phase particulaire) 178
5.8 Synthèse des avantages et inconvénients du modèle SOIL© développé par le laboratoire CEMC 179
5.9 Synthèse des avantages et inconvénients du modèle LEVEL III© développé par le laboratoire CEMC 180

A.1 Equations des sous-résistances pour estimer celle de surface 199
B.2 Synthèse de quelques propriétés physicochimiques des HAP (Paasivirta et al., 1999) 201
B.3 Synthèse de quelques propriétés physicochimiques des PCB (Paasivirta et al., 1999) 202
B.4 Propriétés de quelques pesticides détectés [University of Hertfordshire (2013)] . . 203
E.5 Limite de quantification et teneurs en métaux dans les sols de Chambéry et Saint-Étienne 205
E.6 Coefficients de la droite $\ln(K_{SA}) = f(T)$ et enthalpies de changement de phase . 206

Annexes

Sommaire

A Calculs des flux de dépôts atmosphériques par voie sèche et humide . . . 198

A.1 Flux de dépôts secs d'un polluant en phase gazeuse . . . 198

A.2 Flux de dépôts secs d'un polluant en phase particulaire . . . 199

A.3 Flux de dépôts humides . . . 200

B Propriétés physicochimiques des COSV . . . 201

B.1 Les 15 HAP ciblés par l'Union européenne et l'US-EPA . . . 201

B.2 Les 7 PCB indicateurs . . . 202

B.3 Les pesticides . . . 203

C Carte des sites pollués par les métaux . . . 203

D Caractéristiques des sols étudiés . . . 204

E Résultats des études en laboratoire . . . 205

E.1 Analyses des métaux dans les sols . . . 205

E.2 Études en microcosme . . . 205

F Campagne de terrain . . . 207

F.1 Campagnes menées sur le site de l'ancienne décharge . . . 207

F.1.1 Évolution de la température et de l'humidité de l'air . 207

F.1.2 Profils relatifs en HAP . . . 207

F.2 Campagnes menées dans le massif des Bauges . . . 209

F.2.1 Évolution de la température et de l'humidité de l'air . 209

F.2.2 Profils relatifs en HAP . . . 210

G Bases de calculs des modèles . . . 210

H Gas-particles PAHs emission from soils of Alpine forest : temperature and soil organic matter dependence . . . 217

A Calculs des flux de dépôts atmosphériques par voie sèche et humide

A.1 Flux de dépôts secs d'un polluant en phase gazeuse

Le flux de dépôts secs d'un composé sous forme gazeuse s'estime par l'équation :

$$Flux_{gaz} = -\frac{1}{r_a + r_b(gaz) + r_c} \times C_i \tag{A.1}$$

Résistances aux dépôts secs

Résistance aérodynamique

Cette résistance est indépendante du composé définit le transfert entre la couche atmosphérique de surface et la couche quasi-laminaire.

$$r_a = \int [\frac{\phi(\xi)}{\kappa \times u^* \times z}]dz \tag{A.2}$$

où $\phi(\xi)$ coefficient de correction du profil de température ou d'énergie, u^* la vitesse de friction, z l'altitude, et κ la constante de Von Karman.

Résistance de la couche quasi-laminaire

Cette résistance dépend de l'état du composé, et permet de calculer le transport par diffusion moléculaire dans la couche quasi-laminaire.

$$r_b(gaz) = \frac{5 \times Sc^{2/3}}{u^*} \tag{A.3}$$

où Sc le nombre de Schmidt égal à $\frac{\omega}{D}$ (ω la viscosité de l'air (Pa.s) et D la diffusivité moléculaire du composé dans l'air (m^2)).

Résistance surfacique

Il s'agit de la résistance la plus difficile à déterminer, car elle dépend des différentes interfaces et du composé (Boissard, 2010).

$$r_c = [\frac{1}{r_s + r_m} + \frac{1}{r_{lu}} + \frac{1}{r_{dc} + r_{cl}} + \frac{1}{r_{ac} + r_{gs}}]^{-1} \tag{A.4}$$

Le tableau A.1 récapitule les sous-résistances pour calculer r_c (Seinfeld and Pandis, 1998).

Sous-résistance	**Équation**
Résistance des stomates des feuilles	$r_s = r_i \frac{D_{H_2O}}{D_i}[1 + (\frac{200}{G+0,1})^2(\frac{400}{T_s(40-T_s)})]$ si $T_s < 0^\circ C$ et $T_s > 40^\circ C$, pas de transfert par les stomates
Résistance mésophile des feuilles	$r_m^i = (\frac{H^*}{3000} + 100 f_0)^{-1}$ où
Résistance cuticuliare de la végétation	$r_{lu}^i = r_{lu}(10^{-5} \times H^* + f_0)^{-1}\vartheta$ où $\vartheta = +1000 \exp(T_S - 4)$ quand $T_S < -2^\circ C$.
Résistance de transfert en phase gazeuse due à la convection turbulente dans la canopée	$r_{dc} = 100(1 + \frac{1000}{G+10})(\frac{1}{1+1000\theta})$
Résistance des feuilles, brindilles et autres surfaces de la canopée	$r_{cl}^i = (\frac{10^{-5}H^*}{r_{cl-S}} + \frac{f_0}{r_{cl-0}})^{-1}\vartheta$
Résistance du sol, de la litière	$r_{gsl}^i = (\frac{10^{-5}H^*}{r_{gs-S}} + \frac{f_0}{r_{gs-0}})^{-1}\vartheta$

Tableau A.1 – Equations des sous-résistances pour estimer celle de surface où H^* la constante de Henry effective (M/atm), f_0^i un facteur de normalisation de réactivité des gaz dissous (entre 0 et 1), G le taux de radiation solaire ($W.m^{-2}$), T_S la température de l'air en surface, r_{cl} , r_{lu} , r_{gs} données tabulées en fonction de la saison et du type de végétation, θ la pente du terrain.

A.2 Flux de dépôts secs d'un polluant en phase particulaire

Le flux de dépôts secs d'un composé sous forme gazeuse s'estime par l'équation :

$$Flux_{aérosol} = (\frac{1}{r_a + r_b(aérosol) + r_c} + v_s) \times C_i \tag{A.5}$$

où v_s la vitesse de sédimentation de l'aérosol. La figure 1.5 illustre des vitesses de dépôts d'aérosols en fonction de leur taille. Trois zones sont observables :

- une première décroissance jusqu'à un diamètre de 0,1 μm, caractéristique de la diffusion brownienne ;
- une zone d'augmentation entre 0,1 et 10 μm relatif à l'interception et au phénomène d'inertie ;
- au delà d'un diamètre de 10μm, les particules sont soumises à de la sédimentation.

Résistance quasi-laminaire en phase particulaire

La principale différence entre les dépôts en phase particulaire et ceux en phase gazeuse réside dans la résistance quasi-laminaire. Cela correspond à la diffusion brownienne des aérosols dans cette couche. L'équation A.6 définit ce phénomène où St est le nombre de Stokes ($St = \frac{\rho_{aérosol} \times \phi^2_{aérosol} \times v}{\mu \times L_C}$ où L_C, v la longueur et la vitesse caractéristique du fluide, μ la viscosité dynamique, $\phi_{aérosol}$ et $\rho_{aérosol}$ le diamètre et la densité de la particule)

$$r_b(aérosol) = \frac{1}{u^*(Sc^{-2/3} + 10^{-3/St})} \tag{A.6}$$

Plus la taille de la particule augmente, plus la diffusivité brownienne diminue donc plus le transfert dans cette couche est lente. La résistance quasi-laminaire est la plus grande pour des diamètres de particules compris entre 0,1 et 1 μm.

A.3 Flux de dépôts humides

Bien que le procédé de formation soit plus complexe que celui des dépôts secs, l'estimation du flux ($kg/m^2/h$)est relativement simple et ne dépend que de la concentration dans la pluie (C^i_{pluie} en mg/L) et de la quantité de précipitation de la zone d'étude (D en mm/h).

$$Flux_{humide} = C^i_{pluie} \times D \tag{A.7}$$

Comme pour les dépôts secs, l'efficacité de collision des gouttes sur les particules dépend du diamètre de celles-ci. La figure représente ce phénomène pour deux diamètres de goutte. Cependant, chaque processus de dépôts dépend de mécanismes spécifiques.

B Propriétés physicochimiques des COSV

Ce chapitre résume quelques propriétés physicochimiques des polluants mesurés dans notre travail. Seront donnés : (i) la masse molaire (MM) en g/mol, (ii) la solubilité dans l'eau (Sw) en g/m^3, à 20°C, (iii) la pression de vapeur (VP) en Pa, à 25°C.

B.1 Les 15 HAP ciblés par l'Union européenne et l'US-EPA

Molécule	**N° CAS**	**MM**	**VP**	**Sw**	$\log K_{OW}$	Formule
N	91-20-3	128,18	40	3,89E+01	3,26	$C_{10}H_8$
ACE	83-32-9	152,20	1,97	3,99	4,00	$C_{12}H_{10}$
FLU	86-73-7	166,20	0,72	1,69	4,18	$C_{13}H_{10}$
PHE	85-01-8	178,21	0,115	9,59E-1	4,52	$C_{14}H_{10}$
ANT	120-12-7	178,21	9,01E-2	4,34E-2	4,59	$C_{14}H_{10}$
FLA	206-44-0	202,24	7,48E-3	2,60E-01	5,23	$C_{16}H_{10}$
PYR	129-00-0	202,24	1,51E-2	1,35E-01	5,18	$C_{16}H_{10}$
BaA	56-55-3	228,27	5,43E-4	9,40E-03	5,97	$C_{18}H_{12}$
CHR	218-01-9	228,27	5,84E-5	2,00E-03	5,85	$C_{18}H_{12}$
BbF	205-99-2	252,29	1,30E-6	1,50E-03	5,80	$C_{20}H_{12}$
BkF	207-08-9	252,29	4,14E-6	8,00E-04	5,94	$C_{20}H_{12}$
BaP	50-32-8	252,29	1,54e-5	1,62E-03	5,98	$C_{20}H_{12}$
BghiP	191-24-2	276	1,84E-6	2,60E-04	6,03	$C_{22}H_{12}$
DBahA	53-70-3	278,32	9,51E-8	1,03E-03	6,75	$C_{22}H_{14}$
IP	193-39-5	276,31	2,32E-7	1,90E-04	6,70	$C_{22}H_{12}$

Tableau B.2 – Synthèse de quelques propriétés physicochimiques des HAP (Paasivirta et al., 1999)

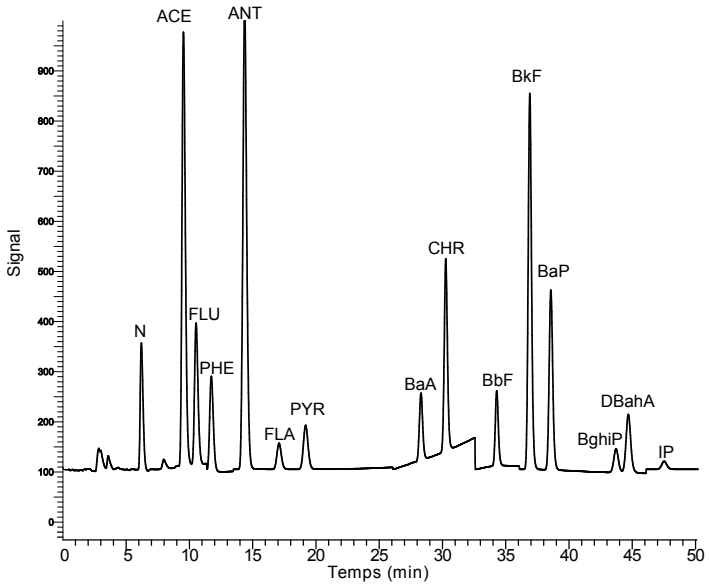


FIGURE B.1 – Chromatogramme obtenu pour une solution standard SM/2000.

B.2 Les 7 PCB indicateurs

Composé	N° CAS	MM	VP	Sw	$\log K_{OW}$	Formule
PCB 28	7012-37-5	257,55	4,36E-2	0,42	5,67	$C_{12}H_7Cl_3$
PCB 52	35693-99-3	291,99	2,18E-2	0,0153	5,84	$C_{12}H_6Cl_4$
PCB 101	37680-73-2	326,44	4,16E-3	0,0154	6,38	$C_{12}H_5Cl_5$
PCB 118	68194-12-7	326,44	1,31E-3	0,0111	6,74	$C_{12}H_5Cl_5$
PCB 138	35065-28-2	360,88	5,14E-4	0,0015	6,83	$C_{12}H_4Cl_6$
PCB 153	35065-27-1	360,88	8,34E-4	0,00095	6,92	$C_{12}H_4Cl_6$
PCB 180	35065-29-3	395,33	1,45E-4	0,00385	7,36	$C_{12}H_3Cl_7$

Tableau B.3 – Synthèse de quelques propriétés physicochimiques des PCB (Paasivirta et al., 1999)

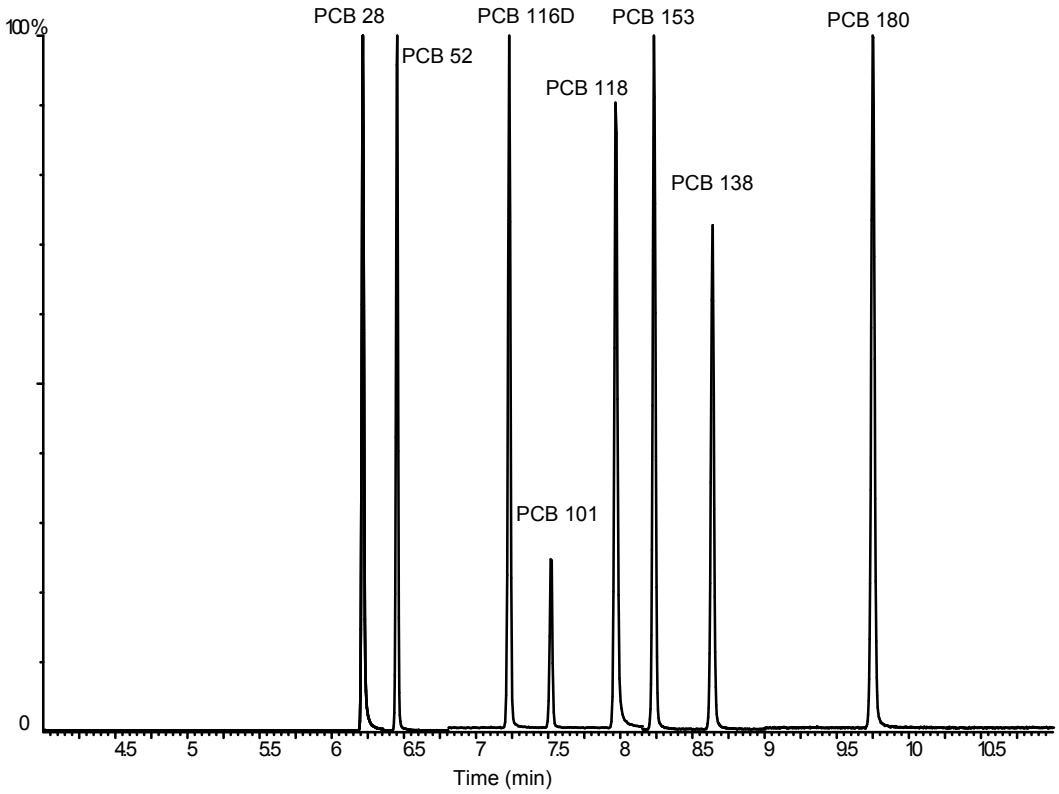


FIGURE B.2 – Chromatogramme obtenu pour une solution standard SM/200.

B.3 Les pesticides

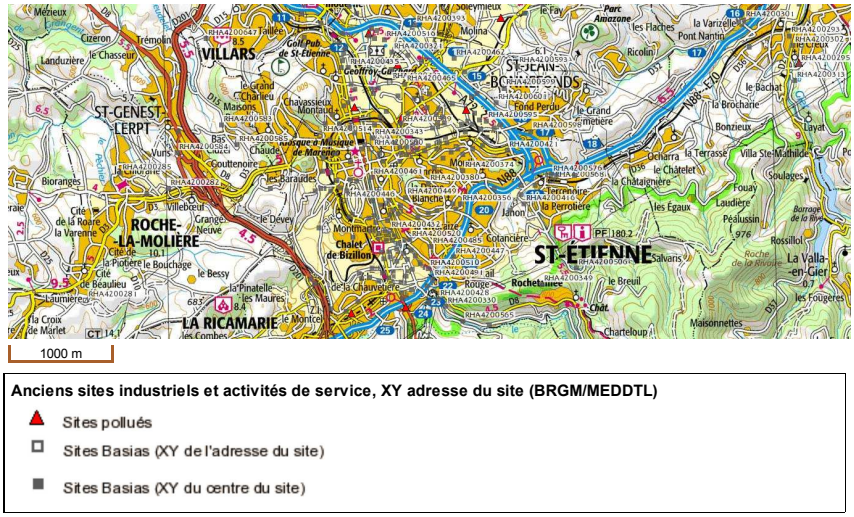
Parmi cette vaste famille de composés, ce sont près de 40 molécules qui ont été analysées dont une quinzaine a été identifiée dans nos échantillons. Leurs propriétés sont données dans le tableau B.4.

Composé	n°CAS	MM	Sw	VP	$\log K_{OW}$	K_{OC}	Action
Aldrine	309-00-2	364,91	0,027	3E-3	6,5	17 500	I
Atrazine	1912-24-9	215,68	35	3,9E-5	2,7	100	H
Butachlore	23184-66-9	311,9	20	2,4E-4	4,5	700	H
Chloroneb	2675-77-6	207,1	8	4,00E-1	3,58	1 650	F
Chlordane	57-74-9	409,78	0,1	1,3E-3	2,78	20 000	I
Chlorothalonil	1897-45-6	265,91	0,81	7,6E-5	2,94	850	F
4-4'DDT	50-29-3	354,49	0,006	2,5E-5	6,91	151 000	I
Diflufénican	83164-33-4	394,29	0,05	4,25E-6	4,2	–	H
Diuron	330-54-1	233,09	35,6	1,15E-6	2,87	813	H
Etriazole	2593-15-9	247,53	88,9	1,430	3,37	1 000	F
Endrin	72-20-8	380,91	0,24	9E-5	3,2	10^4	I
Endosulfan	115-29-7	406,93	0,32	8,3E-4	4,75	11 500	I
Glyphosate	1071-83-6	168,07	10 500	1,31E-5	-3,2	1 435	H
Heptachlore	76-44-8	373,32	0,056	5,3E-2	5,44	24 000	I
γ -lindane	58-89-9	290,82	8,52	4,4E-3	3,50	1 270	I
Metolachlore	51218-45-2	283,8	530	1,7E-3	3,4	120	H
Oxadiazon	1966-30-9	345,2	0,57	6,7E-4	5,33	3 200	H

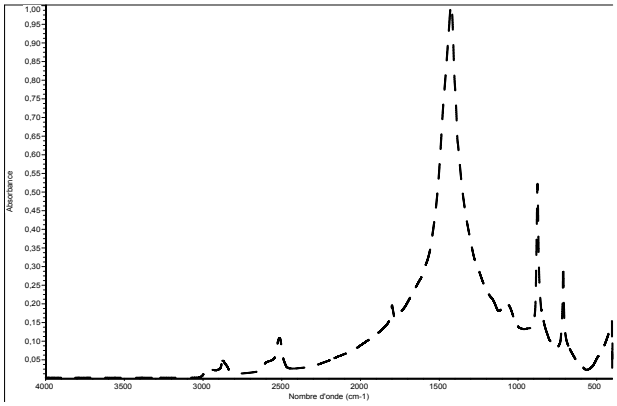
avec H : herbicide, I : insecticide et F : fongicide.

Tableau B.4 – Propriétés de quelques pesticides détectés [University of Hertfordshire (2013)]

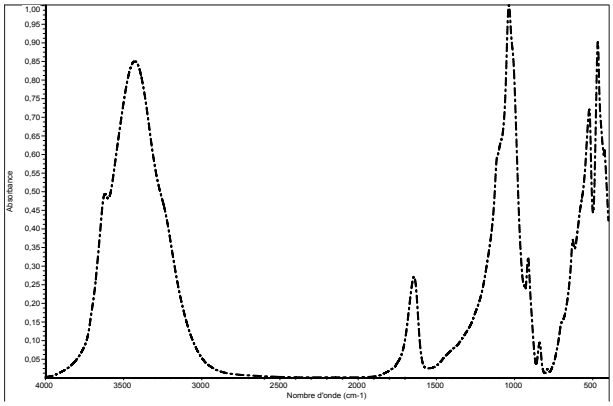
C Carte des sites pollués par les métaux



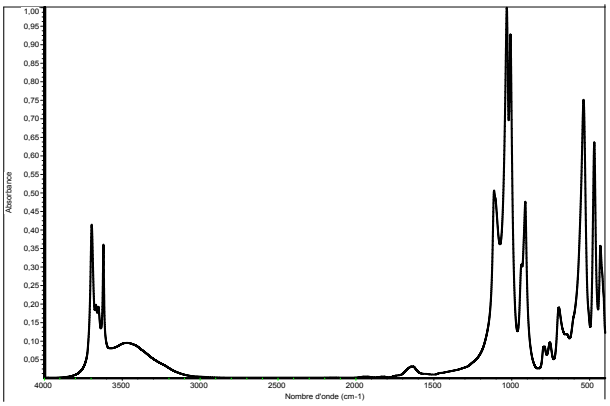
D Caractéristiques des sols étudiés



(a) Calcite



(b) Montmorillonite



(c) Kaolinite

FIGURE D.3 – Spectres infrarouges de matériaux de référence

E Résultats des études en laboratoire

E.1 Analyses des métaux dans les sols

Matrice		**eau/acide**	**filtre**	**sol**	**Chambéry**	**Saint-Etienne**
Élément		ppb	ng/cm^2	mg/kg	mg/kg	mg/kg
12 métaux + mercure	As	0.05	2	0.2	7.6	148.7
	Zn	0.05	12	0.2	27.7	141.1
	Zr	0.05	12	0.2	0.5	26.0
	Hg	1		0.05	<LQ	0.27
	Cd	0.05	2	0.2	0.1	2.0
	Cr	0.05	12	0.2	12.6	44.1
	Cu	0.05	12	0.2	11.1	42.4
	Mn	0.05	12	2	219	975
	Ni	0.05	12	2	11	36
	Pb	0.05	0.1	0.2	6.8	71.5
	Pd	0.05	2	0.002	0.061	2.876
	Se	0.05	2	0.2	1.4	1.9
	Sn	0.05	0.1	0.2	0.4	8.5
Alcalins	Cs	0.05	0.1	0.2	0.5	20.8
	Li	0.05	2	0.2	3700	14710
	K	5	12	2	6.0	62.7
	Na	5	12	2	2592	5570
	Rb	0.05	2	0.2	16.9	129.5
Alcalino-terreux	Sr	0.05	12	0.2	41.1	137.4
	Ba	0.05	12	2	55	344
	Ca	50	116	2	29533	12237
	Mg	5	12	2	761	5485
Autres métaux	Al	5	116	2	15554	55825
	Ce	0.05	2	0.2	3.4	31.7
	Co	0.05	2	0.2	4.7	14.9
	Fe	5	12	2	7495	29535
	La	0.05	2	0.2	1.8	15.5
	Mo	0.05	12	0.2	0.1	3.4
	Pt	0.05	2	0.002	0.026	0.015
	Sb	0.05	2	0.2	0.7	4.8
	Sc	0.05	2	0.2	9.4	22.0
	Ti	0.05	12	2	303	1203
	Tl	0.05	2	0.2	0.1	0.9
	V	0.05	2	0.2	16.2	61.5

Tableau E.5: Limite de quantification et teneurs en métaux dans les sols de Chambéry et Saint-Étienne

E.2 Études en microcosme

Coordonnées de la droite $\ln(K_{SA}) = A/T + B$ et enthalpies de changement de phase

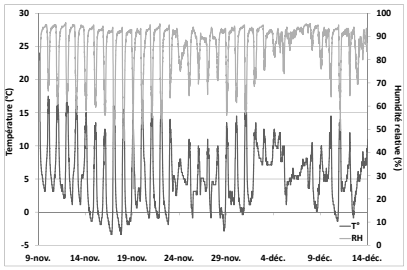
	N	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BghiP	DbahA	IP
Organosol															
Phase gazeuse															
A	-6569	-4220	-5740	5670	8005	11696	9365	11011	15119	11067	9083	10251	5300	7616	9247
B	40	32	35	-3	-11	-21.06	-14	-19	-28	-15	-10	-14	5	-5	-10
$\mathbf{R^2}$	0.57	0.76	0.59	0.69	0.93	0.89	0.84	0.71	0.84	0.60	0.65	0.76	0.70	0.57	0.56
$\mathbf{\Delta H_{SG}}$	-54.61	-35.09	-47.72	47.14	66.55	97.24	77.86	91.55	125.70	92.01	75.52	85.23	44.06	63.32	76.88
Phase particulaire pour T°> 20 °C															
A	7338	2429	5205	2234	4299	6056	7864	8137	3597	8684	7410	10457	10095	11229	20494
B	-11	12	2	11	5	0	-6	-6	11	-7	-3	-14	-13	-16	-47
$\mathbf{R^2}$	0.76	0.27	0.51	0.27	0.70	0.66	0.58	0.91	0.77	0.64	0.68	0.69	0.65	0.83	0.87
$\mathbf{\Delta H_{SP}}$	61.01	20.19	43.27	18.58	35.74	50.35	65.38	67.65	29.91	72.20	61.60	86.94	83.93	93.36	170.39
Brunisol															
Phase gazeuse															
A	-3307	-5493	-3151	5315	7084	10643	8934	10492	12455	13792	9065	10257	6314	5344	10483
B	30	35	26	-2	-8	-19	-13	-18	-22	-26	-11	-15	-2	1	-16
$\mathbf{R^2}$	0.57	0.55	0.98	0.73	0.94	0.88	0.86	0.88	0.52	0.73	0.54	0.77	0.66	0.64	0.75
$\mathbf{\Delta H_{SG}}$	-27.49	-45.67	-26.20	44.19	58.90	88.49	74.28	87.23	103.55	114.67	75.37	85.28	52.49	44.43	87.16
Phase particulaire pour T°> 20 °C															
A	22558	3192	7857	9048	5855	5528	3981	9299	5485	1701	7330	10296	6283	6920	6555
B	-22	9	-7	-17	0	0	5	-11	2	14	-5	-15	-2	-4	-3
$\mathbf{R^2}$	0.90	0.63	0.65	0.81	0.67	0.65	0.64	0.95	0.86	0.43	0.63	0.79	0.80	0.79	0.87
$\mathbf{\Delta H_{SP}}$	187.55	26.54	65.33	75.22	48.68	45.96	33.10	77.31	45.60	14.14	60.94	85.60	52.24	57.53	54.50

Tableau E.6: Coefficients de la droite $\ln(K_{SA}) = f(T)$ et enthalpies de changement de phase

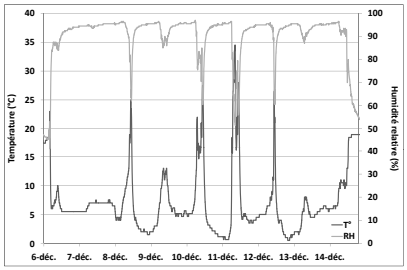
F Campagne de terrain

F.1 Campagnes menées sur le site de l'ancienne décharge

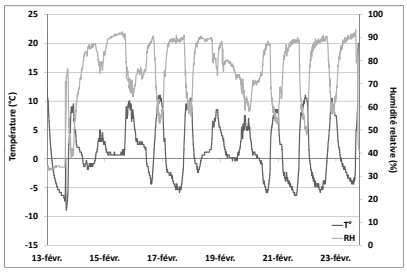
F.1.1 Évolution de la température et de l'humidité de l'air



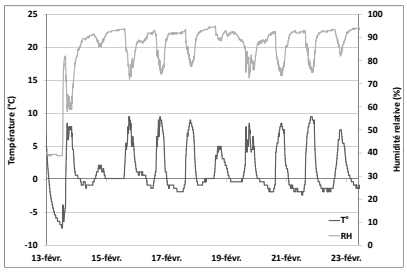
(a) Atmosphère - Automne



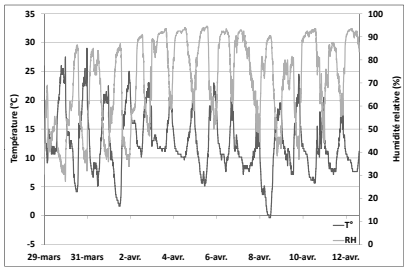
(b) Sous le fugacimètre - Automne



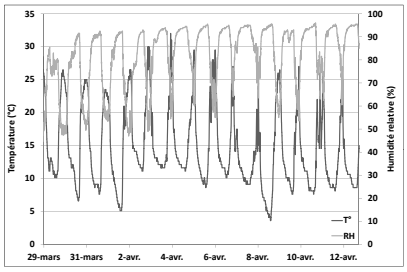
(c) Atmosphère - Hiver



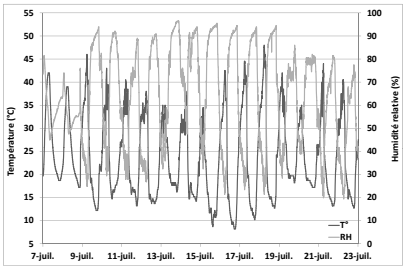
(d) Sous le fugacimètre - Hiver



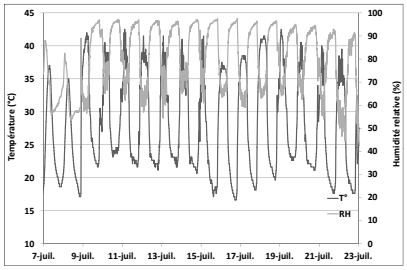
(e) Atmosphère - Printemps



(f) Sous le fugacimètre - Printemps



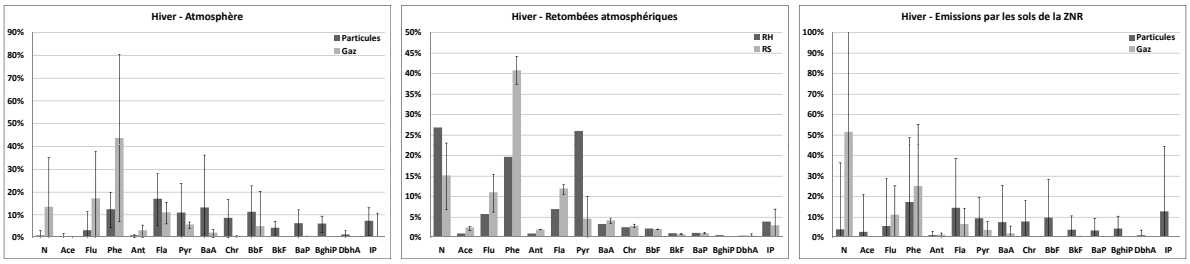
(g) Atmosphère - Eté



(h) Sous le fugacimètre - Eté

FIGURE F.4 – Évolutions des températures et humidités relatives au cours de l'année (a, c, e, g) dans l'atmosphère, (b, d, f, h) sous le fugacimètre

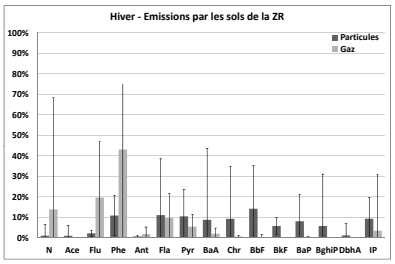
F.1.2 Profils relatifs en HAP



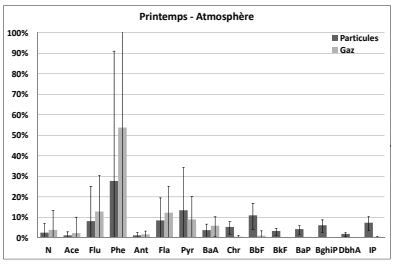
(a) Air (H)

(b) Dépôts (H)

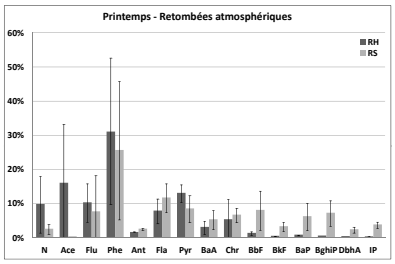
(c) Emissions ZNR (H)



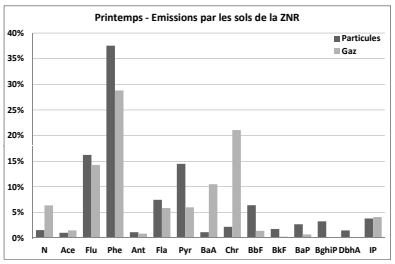
(d) Emissions ZR (H)



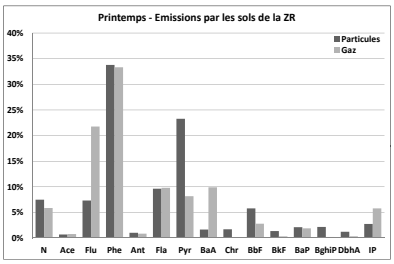
(e) Air (P)



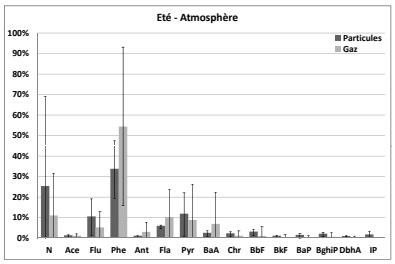
(f) Dépôts (P)



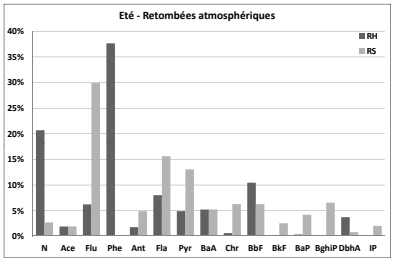
(g) Emissions ZNR (P)



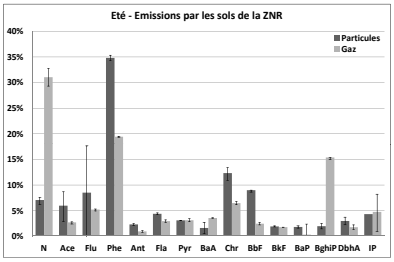
(h) Emissions ZR (P)



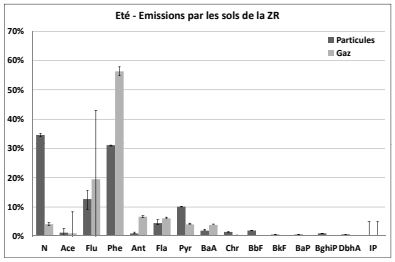
(i) Air (E)



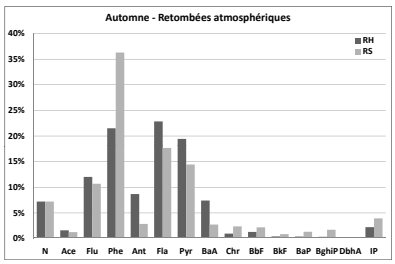
(j) Dépôts (E)



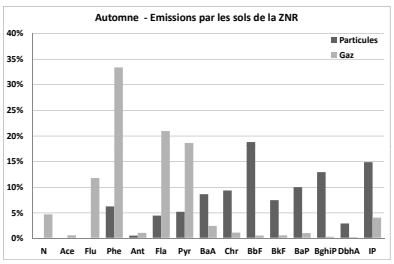
(k) Emissions ZNR (E)



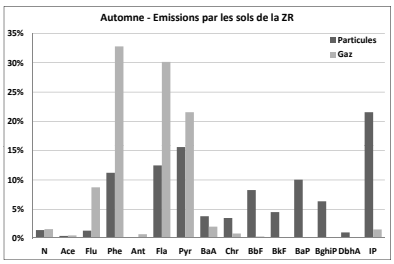
(l) Emissions ZR (E)



(m) Dépôts (A)



(n) Emissions ZNR (A)

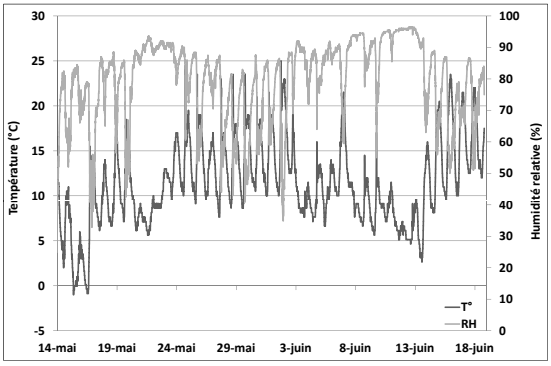


(o) Emissions ZR (A)

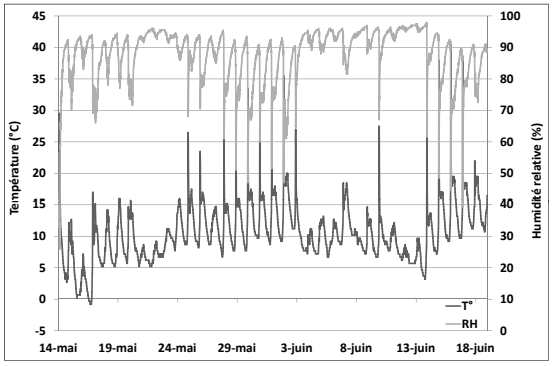
FIGURE F.5 – Profils relatifs en HAP (a-d) en hiver, (e-h) au printemps, (i-l) en été et (m-o) à l'automne sur le site de la décharge

F.2 Campagnes menées dans le massif des Bauges

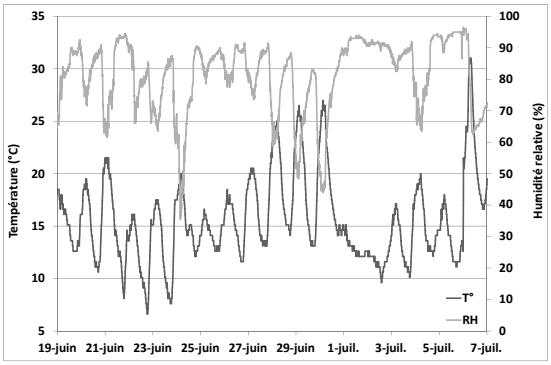
F.2.1 Évolution de la température et de l'humidité de l'air



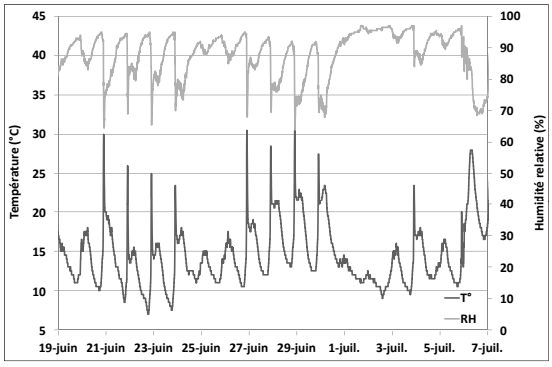
(a) Air (Printemps)



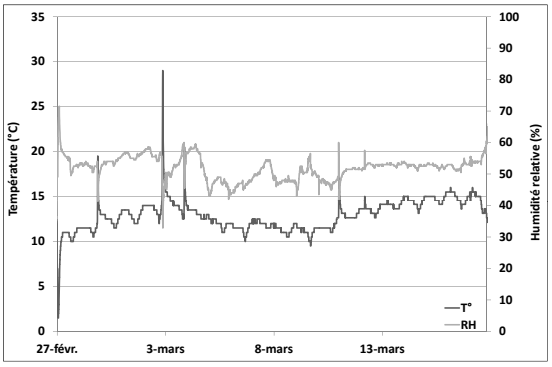
(b) Sous fugacimètre (Printemps)



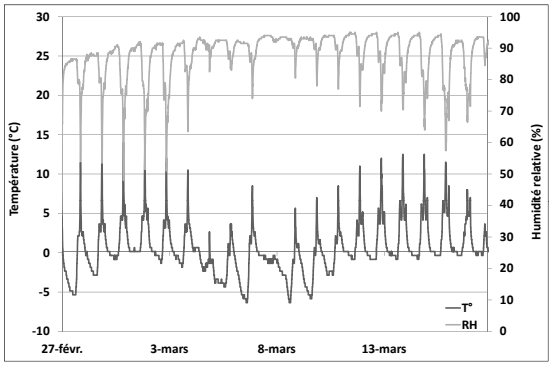
(c) Air (Eté)



(d) Sous fugacimètre (Eté)



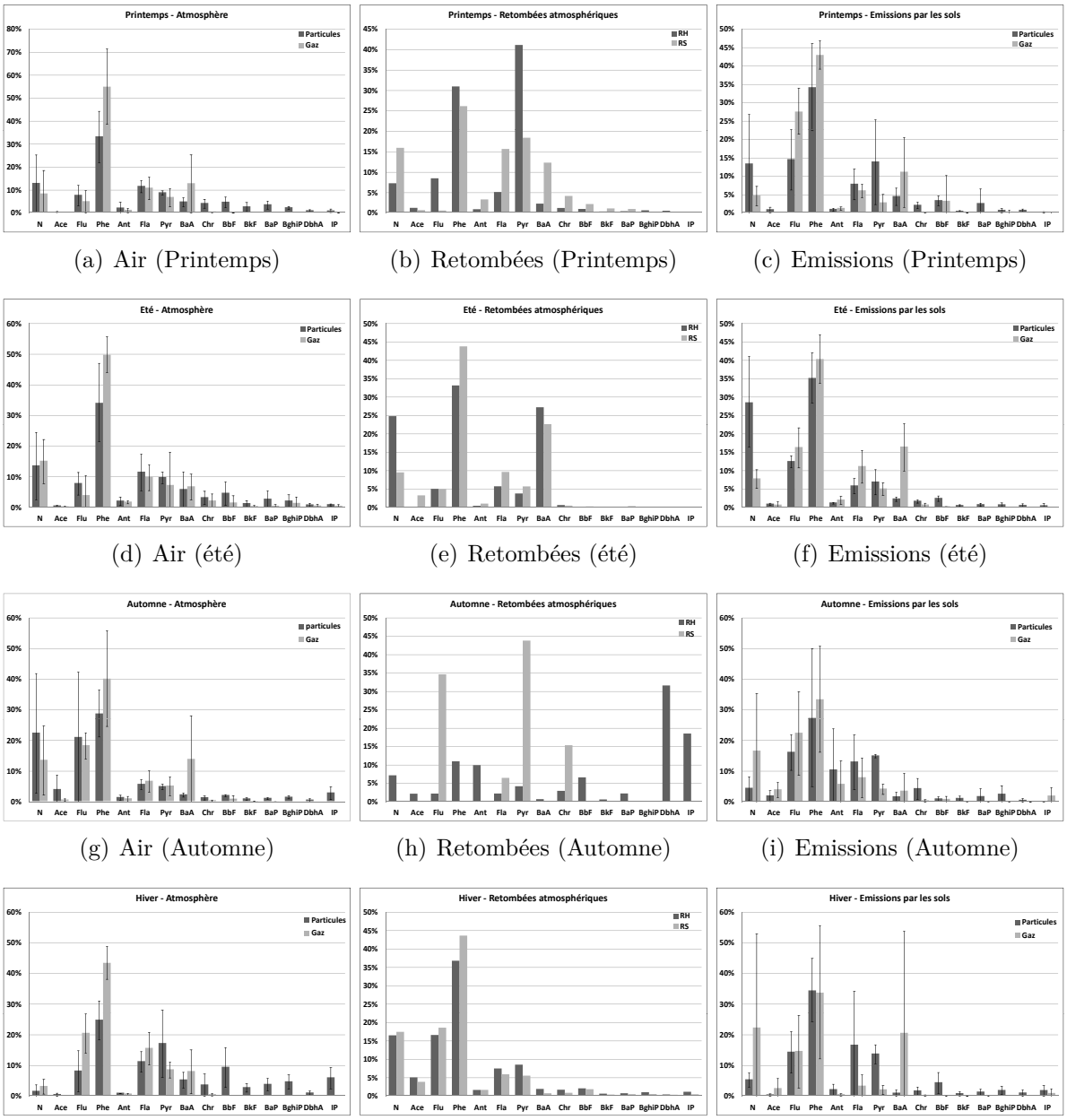
(e) Air (Hiver 2012)



(f) Sous fugacimètre(Hiver 2012)

FIGURE F.6 – Variation des T° et RH sur le site de Crolles. (a-b) au printemps, (c-d) en été et (e-f) en hiver 2012

F.2.2 Profils relatifs en HAP



(a) Air (Printemps) (b) Retombées (Printemps) (c) Emissions (Printemps)

(d) Air (été) (e) Retombées (été) (f) Emissions (été)

(g) Air (Automne) (h) Retombées (Automne) (i) Emissions (Automne)

(j) Air (Hiver) (k) Retombées (Hiver) (l) Emissions (Hiver)

FIGURE F.7 – Profils en HAP dans (a,d,g,j) l'atmosphère, (b,e,h,k) les retombées atmosphériques, et (c,f,i,l) émis par les sols sur le site de montagne

G Bases de calculs des modèles

Pour plus d'informations, les modèles sont téléchargeables sur le site internet du laboratoire CEMC au lien suivant : "http ://www.trentu.ca/academic/aminss/envmodel/"

'**********

Soil Model: A Model to Calculate Chemical Behaviour in a Surface Soil Layer

Version 3.00, August 26 2005, Copyright 2005 Trent University, All Rights Reserved

' Based on the following publications :

' Mackay, D., Stiver, W. 1991. Predictability and Environmental Chemistry. Chapter 8: pages 281-297

Mackay, D. 2001. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Second Edition, Lewis Publishers, Boca Raton, 194-199

Canadian Environmental Modelling Centre, Trent University, Peterborough, Ontario, K9J 7B8, Canada http://www.trentu.ca/cemc/, Program coded by Jennifer Hubbarde, Eva Webster, and Angela McLeod The following are the model calculations as they occur in this software.

'**********

' PRELIMINARY CALCULATIONS

GASCNST = 8.314462

TK = 273.15 + TC

DEN_Air = 0.029 * 101325 / GASCNST / TK

CHEMICAL PROPERTIES

VD = W * P / GASCNST / TK ' Chemical vapour density

WS = S / W' Water Solubility (mol/m3)

H = P / WS' Henry's Law constant

KR = 0.69315 / TH ' Reaction Rate Constant (/h)

KRD = KR * 24 Reaction Rate Constant (/day)

TD = TH / 24

ENVIRONMENT PROPERTIES

"Fraction de matière organique", "0.45")

FOC = FOM / 1.724

FOCM = FOC / FOM ' OM content

FMM = 1 - FOM Mineral matter content

PARTITION COEFFICIENTS

K_PM = 1

KOM = KOC * FOCM ' OM-Water

KMW = K_PM * DEN_MM / 1000 ' Mineral-Water

KAW = H / GASCNST / TK Air-Water

'KOW = $10^{Log(KOW)}$

VOLUME FRACTIONS

VF_MM = (1 - VF_PoreAir - VF_PoreWater) / (1 + DEN_MM * FOM / (DEN_OM * (1 - FOM))) ' Mineral matter in system

VF_OM = 1 - VF_PoreAir - VF_PoreWater - VF_MM ' OM in system

VolFractSoil = VF_PoreAir + VF_PoreWater + VF_OM + VF_MM

Volumes

VolSystemTotal = A * eSOL ‘m^3

Volume of sub-compartments in soil (m^3)

V_PoreAir = VolSystemTotal * VF_PoreAir

V_PoreWater = VolSystemTotal * VF_PoreWater

V_MM = VolSystemTotal * VF_MM

V_OM = VolSystemTotal * VF_OM

SOIL MASS

MS_PoreAir = V_PoreAir * DEN_Air ' Mass(kg)

MS_PoreWater = V_PoreWater * DEN_PoreWater

MS_MM = V_MM * DEN_MM

MS_OM = V_OM * DEN_OM

MassSoilTotal = MS_PoreWater + MS_PoreAir + MS_MM + MS_OM ' Total soil mass (kg)

DENT = MassSoilTotal / VolSoilTotal ' Soil density (kg/m3)

MSD = MS_MM + MS_OMTotal dry soil mass

MSC = FOC * MSD' Organic carbon mass

Z Value

Z_air = 1 / GASCNST / TKAir

Z_eau = 1 / H Water

Z_OM = KOM * Z_eau ' OM

Z_MM = KMW * Z_eau' Mineral Matter

MG = 10 ^ (-6) * KGHA * VolSystemTotal * DENT Mass of chemical (g) - Note: "10" converts from kg/ha to g/m2

MolSystem = MG / W' Amount of chemical (mol) in the system

VZT = V_PoreAir * Z_air + V_PoreWater * Z_eau + V_OM * Z_OM + V_MM * Z_MM ' System total VZ products

'FUGACITY

F = MolSystem / VZT 'Pa

FU = F * 10 ^ 6'uPa

'CONCENTRATIONS AND AMOUNTS

Gaz du sol

C_air = F * Z_air Concentation (mol/m3)

CMV_air = C_air * W Concentration (g/m3)

CMM_air = CMV_air * 1000 / DEN_Air ' Concentration (ug/g)

PCT_air = 100 * M_air / MolSystem ' Amount (%)

Solution du sol

C_eau = F * Z_eau Concentation (mol/m3)

CMV_eau = C_eau * W Concentration (g/m3)

CMM_eau = CMV_eau * 1000 / DEN_PoreWater ' Concentration (ug/g)

PCT_eau = 100 * M_eau / MolSystem ' Amt (%)

'OM sol
C_OM = F * Z_OM Concentation (mol/m3)
CMV_OM = C_OM * W Concentration (g/m3)
CMM_OM = CMV_OM * 1000 / DEN_OM ' Concentration (ug/g)
PCT_OM = 100 * M_OM / MolSystem ' Amt (%)
'MM sol
C_MM = F * Z_MM Concentation (mol/m3)
CMV_MM = C_MM * W Concentration (g/m3)
CMM_MM = CMV_MM * 1000 / DEN_MM ' Concentration (ug/g)
PCT_MM = 100 * M_MM / MolSystem ' Amt (%)

MolSoil = M_air + M_eau + M_OM + M_MM ' Total moles of chemical in the soil
CT = MolSoil / VolSoilTotal' Concentration in Bulk Soil (mol/m3)
CMVT = CT * WConcentration in Bulk Soil (g/m3)
CMMT = CMVT * 1000 / DENT ' Concentration in Bulk Soil (ug/g)
GSoilTotal = G_air + G_eau + G_MM + G_OM ' Total Amount (g) in Soil
GSystemTotal = MolSystem * WTotal Amount (g) in system
'D Value
'Diffusivity - Air'(based on Millington-Quirk equation)
DIFMA = MDA / 24 'Molecular diff of air (h)
QA = VF_PoreAir ^ (10 / 3) / (VF_PoreAir + VF_PoreWater) ^ 2 'Air porosity
DIFEA = QA * DIFMA'Effective air diffusivity
DA = A * DIFEA * Z_air / (Y + THICK) 'Diff in air
'Diffusivity - Water
DIFMW = MDW / 24 'Molecular diffusivity of water (h)
QW = VF_PoreWater ^ (10 / 3) / (VF_PoreAir + VF_PoreWater) ^ 2 'Water porosity
DIFEW = QW * DIFMW 'Effective water diffusivity
DW = A * DIFEW * Z_eau / Y 'Diffusion in water

Diffusivity - unit conversion to cm2/s from m2/day
MolDiffAcm2s = MDA * 10000 / 86400
MolDiffWcm2s = MDW * 10000 / 86400

'Boundary Layer
KEV = DIFMA / THICK'Mass transfer coefficient
DE = A * KEV * Z_air'Air boundary layer
'Volatilization
DV = 1 / (1 / DE + 1 / (DA + DW)) 'Volatilization
'Leaching
GL = LR * A / 1000 / 24'Leaching rate (mm/day)
DL = GL * Z_eau'Leaching
'Reaction
DR = VZT * KR 'Reaction
'Total : DT = DV + DR + DL 'Total
'FLUXES '(mol/h)
FXT = DT * F 'Total
FXL = DL * F 'Leaching
FXV = DV * F 'Volatilization
FXR = DR * F 'Reaction
'(ug/day)
FXTU = FXT* W * 24 * 1000000 'Total
FXLU = FXL* W * 24 * 1000000 'Leaching
FXVU = FXV* W * 24 * 1000000 'Volatilization
FXRU = FXR* W * 24 * 1000000 'Reaction
'(%)
PFL = 100 * FXL / FXT 'Leaching
PFV = 100 * FXV / FXT 'Volatilization
PFR = 100 * FXR / FXT 'Reaction
PFT = PFL + PFV + PFR 'Total
'RATE CONSTANTS
KO = DT / VZT 'Overall loss (/h)
KV = DV / VZT 'Volatilaztion (/h)
KL = DL / VZT 'Leaching (/h)

'RESIDENCE TIMES
ResTimeOh = 1 / KO
ResTimeVh = 1 / KV
ResTimeLh = 1 / KL
ResTimeRh = 1 / KR

ResTimeOd = ResTimeOh / 24
ResTimeVd = ResTimeVh / 24
ResTimeLd = ResTimeLh / 24
ResTimeRd = ResTimeRh / 24

'HALF-LIVES
THO = 0.693147181 / KO'Overall (h)
TDO = THO / 24 'Overall (days)
THV = 0.693147181 / KV'Volatilization (h)
THVD = THV / 24 'Volatilization (days)
THL = 0.693147181 / KL'Leaching (h)
THLD = THL / 24 'Leaching (days)

****

' Level III Model : A steady-state Fug-based multimedia environmental model of chemical fate '
Version 2.80.1 - Released July 2004. Copyright 2004 Trent University All Rights Reserved

' Based on the following publication: Mackay, Donald (2001) "Multimedia Environmental Models: The Fug Approach - Second Edition" Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

' Program coded by Eva Webster.
' This procedure performs all the calculations for the Level 3 model
' **********

Properties

```
GASCNST = 8.314
TempK = DataTemp + 273.15
DensityAIRGAS = ((0.029 * 101325) / GASCNST) / TempK
HenLw = VapPress / WatSolM
KOC = 0.41 * KOW

For solids, estimate the subcooled liquid GAS pressure from the solid GAS pressure using the Fug ratio estimated from the
' chemicals' melting point and the data temperature
MeltPtK = MeltPt + 273.15
If MeltPtK > TempK Then
 FugRatio = Exp(6.79 * (1 - (MeltPtK / TempK)))
Else ' If not a solid, use liquid GAS pressure directly
 FugRatio = 1
End If
LiqVapPress = VapPress / FugRatio
 zAIRGAS = 1 / GASCNST / TempK

 zPMair = (zAIRGAS * 6000000) / LiqVapPress 'aerosols
 zEAU = 1 / HenLw
zSOLGAS = zAIRGAS 'air in SOL
zEAUSOL = zEAU'pore EAU in SOL
 zSOLSolid = (zEAU * DensitySOLSolid * OrgCarb_SOL * KOC) / 1000 'SOL slids
```

' **Calculate Partition Coefficients (dimensionless)**

```
KAW = zAIRGAS / zEAU'gaseous air to EAU (KAW)
KSW = zSOLSolid / zEAU'SOL solids to EAU
KP = zPMair / zAIRGAS'aerosol to air
' Convert Partition Coefficients to dimensional
KSW_D = (KSW * 1000) /DensitySOLSolid 'SOL solids to EAU
```

Volumes

```
 Surf_EAU = 0
' note: Surfs of air and EAU are inputs
Surf_SOL = Surf_AIR - Surf_EAU
Volume_AIR = Surf_AIR * Depth_AIR
 Volume_SOL = Surf_SOL * Depth_SOL
```

'Atmosphère

```
VolumeFract_AIRGAS = 1 - VolumeFract_PMair
VolumeAIRGAS = Volume_AIR * (1 - VolumeFract_PMair) 'gaseous air
VolumePMair = VolumeFract_PMair * Volume_AIR 'aerosol
```

'SOL

```
VolumeSOLGAS = VolumeFract_SOLGAS * Volume_SOL 'SOL pore air
VolumeEAUSOL = VolumeFract_EAUSOL * Volume_SOL 'SOL pore EAU
VolumeSOLSolid = VolumeFract_SOLSolid * Volume_SOL 'SOL solids
```

'CalcZ()

```
z_AIR = VolumeFract_AIRGAS * zAIRGAS + VolumeFract_PMair * zPMair
z_SOL = VolumeFract_SOLSolid * zSOLSolid + VolumeFract_SOLGAS * zSOLGAS + VolumeFract_EAUSOL * zEAUSOL
```

'CalcDensity()

```
Density_AIR = VolumeFract_AIRGAS * DensityAIRGAS + VolumeFract_PMair * DensityPMair

Density_SOL = VolumeFract_SOLGAS * DensitySOLGAS + VolumeFract_EAUSOL * DensityEAUSOL + VolumeFract_SOLSolid * DensitySOLSolid
```

'CalcAdvectFlowRates()

```
AdvFlowRate_AIR = VolumeAIRGAS / ResTimeH_AIR
AdvFlowRate_SOL = 0
AdvFlowRate_AEROSOL = VolumePMair / ResTimeH_AIR 'aerosols

' Calculate Advective Flow rates for compartments
AdvFlowRate_AIR = Volume_AIR / ResTimeH_AIR
AdvFlowRate_SOL = 0
```

' CalcEmissions()

```
'Convert emissions rate from kg to Mes
 EmissRateM_AIR = EmissRateK_AIR * 1000 / MW
 EmissRateM_SOL = EmissRateK_SOL * 1000 / MW
 TotalEmissRateM = EmissRateM_SOL + EmissRateM_AIR
 TotalEmissRateK = EmissRateK_SOL + EmissRateK_AIR
```

' Convert Advection Inflow Concentrations from ng/m^3 to Mes/m^3

```
AdvInflowConcM_AIR = (AdvInflowConcNG_AIR * (10 ^ -9)) / MW 'Air
```

' Convert Advection Inflow Concentrations from ng/m^3 to kg/m^3

```
AdvInflowConcK_AIR = (AdvInflowConcNG_AIR * 0.000000000001)

' Calculate Inflow rates (the inflow rate refers to the chemical inflow) in Mes/h
InflowRateM_AIR = AdvFlowRate_AIR * AdvInflowConcM_AIR

' Convert Inflow Rates from Mes/h to kg/h
InflowRateK_AIR = (InflowRateM_AIR * MW) / 1000

' Calculate Total system Chemical input (M/h) and convert to kg/h
TotChemInputM = TotalEmissRateM + InflowRateM_AIR
TotChemInputK = (TotChemInputM * MW) / 1000
```

' CalcDValueTransfers()

```
' This procedure calculates the detailed intermedia D values
'*********************************************
' The 12 element array for transport velocities
' represents the following:
'air side air-EAU MTC(1)
'EAU side air-EAU MTC(2)
'rain rate(3)
'aerosol dry deposition velocity(4)
'SOL air phase diffusion MTC(5)
'SOL EAU phase diffusion MTC(6)
'SOL air boundary layer MTC(7)
'SOL EAU runoff rate(11)
'SOL solids runoff rate(12)
'*********************************************
```

' Calculate individual D values for air-SOL exchange

```
DiffSOLAirBound = Surf_SOL * TransVelocityH_7 * zAIRGAS 'SOL-air diffusion (boundary layer) (dvsb)
DiffSOLAirAir = Surf_SOL * TransVelocityH_5 * zAIRGAS'SOL-air diffusion (air-phase) (dvsa)
DiffSOLAirEAU = Surf_SOL * TransVelocityH_6 * zEAU 'SOL-air diffusion (EAU-phase) (dvsw)
DissRainSOL = Surf_SOL * TransVelocityH_3 * zEAU 'Rain dissolution to SOL (drs)
DepAerosSOLDry = Surf_SOL * VolumeFract_PMair * TransVelocityH_4 * zPMair  'Aerosol dry deposition to SOL (dqs)
DepAerosSOLWet = Surf_SOL * VolumeFract_PMair * TransVelocityH_3 * zPMair * Scavenging 'Aerosol wet deposition to SOL (dqs)
DepAerosSOLTotal = DepAerosSOLDry + DepAerosSOLWet  'Total Aerosol deposition to SOL (dqs)
If (zAIRGAS = 0) Or (DiffSOLAirBound = 0) Or (DiffSOLAirEAU + DiffSOLAirAir = 0) Then
 DiffSOLAirTotal = 0 'SOL-air diffusion (overall) (dvs)
Else
 DiffSOLAirTotal = 1 / (1 / DiffSOLAirBound + 1 / (DiffSOLAirEAU + DiffSOLAirAir))
End If

' Calculate total D values for air-SOL exchange
DVal_SOLAIR = DiffSOLAirTotal
DVal_AIRSOL = DiffSOLAirTotal + DissRainSOL + DepAerosSOLTotal
' Calculate individual D values for transfer from SOL to EAU, including EAU runoff and SOL loss
DRunoffSOLEAUEAU = Surf_SOL * TransVelocityH_11 * zEAU 'SOL to EAU runoff _EAU (dsww)
DRunoffSOLEAUSolid = Surf_SOL * TransVelocityH_12 * zSOLSolid 'SOL to EAU runoff (solids) (dsws)

' Calculate total D values for EAU-SOL exchange
DVal_SOLEAU = DRunoffSOLEAUEAU + DRunoffSOLEAUSolid
' CalcD()
' This procedure calculates D values for advection and reactions.

ReactRateConst_AIR = 0.693147 / HLifeH_AIR
ReactRateConst_SOL = 0.693147 / HLifeH_SOL
ReactRateConst_AEROSOL = 0.693147 / HLifeH_AEROSOL

DReact_AIR = zAIRGAS * VolumeAIRGAS * ReactRateConst_AIR
DAdvect_AIR = AdvFlowRate_AIR * zAIRGAS

DReact_AEROSOL = zPMair * VolumePMair * ReactRateConst_AEROSOL
DAdvect_AEROSOL = AdvFlowRate_AEROSOL * zPMair

DReact_SOL = z_SOL * Volume_SOL * ReactRateConst_SOL
DAdvect_SOL = 0

DReact_AIR = DReact_AIR + DReact_AEROSOL
DReact_SOL = DReact_SOL
```

```
DAdvect_AIR = DAdvect_AIR + DAdvect_AEROSOL
DAdvect_SOL = 0 'no advection of SOL
```

' Calculate the Equivalent Flow

```
 EquivFlow_AIRSOL = DVal_AIRSOL / z_AIR
 If EquivFlow_AIRSOL <> 0 Then
 HTimeH_AIRSOL = 0.693147 * Volume_AIR / EquivFlow_AIRSOL
 End If

 EquivFlow_SOLAIR = DVal_SOLAIR / z_SOL
 If EquivFlow_SOLAIR <> 0 Then
 HTimeH_SOLAIR = 0.693147 * Volume_SOL / EquivFlow_SOLAIR
 End If

 EquivFlow_SOLEAU = DVal_SOLEAU / z_SOL
 If EquivFlow_SOLEAU <> 0 Then
 HTimeH_SOLEAU = 0.693147 * Volume_SOL / EquivFlow_SOLEAU
 End If
```

' Calculate Fugacities

```
DTotal_AIR = DReact_AIR + DAdvect_AIR + DVal_AIREAU + DVal_AIRSOL
DTotal_SOL = DReact_SOL + DAdvect_SOL + DVal_SOLAIR + DVal_SOLEAU
jTemp_AIR = (EmissRateM_AIR + InflowRateM_AIR) / DTotal_AIR + EmissRateM_SOL * DVal_SOLAIR / (DTotal_SOL * DTotal_AIR)
jTemp_EAU = DVal_EAUAIR / DTotal_AIR
jTemp_SOL = 1 - DVal_SOLAIR * DVal_AIRSOL / (DTotal_AIR * DTotal_SOL)

Fug_AIR = (jTemp_AIR + Fug_EAU * jTemp_EAU) / jTemp_SOL
Fug_SOL = (EmissRateM_SOL + Fug_AIR * DVal_AIRSOL) / DTotal_SOL

' Set Fug for subcompartments equivalent to respective Fugacities
FugAIRGAS = Fug_AIR
FugPMair = Fug_AIR
FugSOLGAS = Fug_SOL
FugEAUSOL = Fug_SOL
FugSOLSolid = Fug_SOL
```

' Calculate intermedia transport rates (M/h) as the product of intermedia D values (M/Pa.h) and Fug (Pa), and convert to kg/h

```
TransRateM_AIREAU = DVal_AIREAU * Fug_AIR 'air to EAU
TransRateK_AIREAU = TransRateM_AIREAU * MW / 1000
TransRateM_AIRSOL = DVal_AIRSOL * Fug_AIR'air to SOL
TransRateK_AIRSOL = TransRateM_AIRSOL * MW / 1000
TransRateM_SOLAIR = DVal_SOLAIR * Fug_SOL 'SOL to air
TransRateK_SOLAIR = TransRateM_SOLAIR * MW / 1000
TransRateM_SOLEAU = DVal_SOLEAU * Fug_SOL 'SOL to EAU
TransRateK_SOLEAU = TransRateM_SOLEAU * MW / 1000
```

' Calculate amounts

```
ConcM_AIR = Fug_AIR * z_AIR
AmtM_AIR = ConcM_AIR * Volume_AIR
AmtKg_AIR = AmtM_AIR * MW / 1000
ConcGm_AIR = ConcM_AIR * MW
ConcMicro_AIR = ConcGm_AIR * 1000 / Density_AIR

ConcM_SOL = Fug_SOL * z_SOL
AmtM_SOL = ConcM_SOL * Volume_SOL
AmtKg_SOL = AmtM_SOL * MW / 1000
ConcGm_SOL = ConcM_SOL * MW
ConcMicro_SOL = ConcGm_SOL * 1000 / Density_SOL
```

' Summation for total amount in the environment

```
ChemAmtM = AmtM_SOL + AmtM_AIR

' Note: when looping thru subcompartments unused media are ignored to
' avoid division-by-0 errors
If DensityAIRGAS <> 0 Then
 ConcMAIRGAS = FugAIRGAS * zAIRGAS
 AmtMAIRGAS = ConcMAIRGAS * VolumeAIRGAS
 AmtKgAIRGAS = AmtMAIRGAS * MW / 1000
 ConcGmAIRGAS = ConcMAIRGAS * MW
 ConcMicroAIRGAS = ConcGmAIRGAS * 1000 / DensityAIRGAS
 End If

 If DensityPMair <> 0 Then
 ConcMPMair = FugPMair * zPMair
 AmtMPMair = ConcMPMair * VolumePMair
 AmtKgPMair = AmtMPMair * MW / 1000
 ConcGmPMair = ConcMPMair * MW
 ConcMicroPMair = ConcGmPMair * 1000 / DensityPMair
 End If

 If DensityEAUSOL <> 0 Then
 ConcMEAUSOL = FugEAUSOL * zEAUSOL
 AmtMEAUSOL = ConcMEAUSOL * VolumeEAUSOL
 AmtKgEAUSOL = AmtMEAUSOL * MW / 1000
 ConcGmEAUSOL = ConcMEAUSOL * MW
 ConcMicroEAUSOL = ConcGmEAUSOL * 1000 / DensityEAUSOL
 End If

 If DensitySOLGAS <> 0 Then
 ConcMSOLGAS = FugSOLGAS * zSOLGAS
 AmtMSOLGAS = ConcMSOLGAS * VolumeSOLGAS
```

```
AmtKgSOLGAS = AmtMSOLGAS * MW / 1000
ConcGmSOLGAS = ConcMSOLGAS * MW
ConcMicroSOLGAS = ConcGmSOLGAS * 1000 / DensitySOLGAS
End If

If DensitySOLSolid <> 0 Then
ConcMSOLSolid = FugSOLSolid * zSOLSolid
AmtMSOLSolid = ConcMSOLSolid * VolumeSOLSolid
AmtKgSOLSolid = AmtMSOLSolid * MW / 1000
ConcGmSOLSolid = ConcMSOLSolid * MW
ConcMicroSOLSolid = ConcGmSOLSolid * 1000 / DensitySOLSolid
End If
```

' Calculate VZ total

```
VxZ_AIR = Volume_AIR * z_AIR
VxZ_SOL = Volume_SOL * z_SOL
VxZTotal = VxZ_SOL + VxZ_AIR
```

' Calculate %s for subcompartments

```
%AIRGAS = 100 * AmtMAIRGAS / ChemAmtM
%PMair = 100 * AmtMPMair / ChemAmtM
%EAUSOL = 100 * AmtMEAUSOL / ChemAmtM
%SOLGAS = 100 * AmtMSOLGAS / ChemAmtM
%SOLSolid = 100 * AmtMSOLSolid / ChemAmtM
%_AIR = 100 * AmtM_AIR / ChemAmtM
%_SOL = 100 * AmtM_SOL / ChemAmtM
```

'CalcLosses()

```
' This procedure calculates advect and reaction losses for and subcompartments
'*********************************************
```

' Calculate losses for compartments

```
LossReactM_AIR = Fug_AIR * DReact_AIR
LossReactK_AIR = LossReactM_AIR * MW / 1000
LossAdvectM_AIR = Fug_AIR * DAdvect_AIR
LossAdvectK_AIR = LossAdvectM_AIR * MW / 1000

LossReactM_SOL = Fug_SOL * DReact_SOL
LossReactK_SOL = LossReactM_SOL * MW / 1000
LossAdvectM_SOL = Fug_SOL * DAdvect_SOL
LossAdvectK_SOL = LossAdvectM_SOL * MW / 1000

' Summations
OutLossReactM = OutLossReactM + LossReactM_SOL + LossReactM_AIR' Mes
OutLossAdvectM = OutLossAdvectM + LossAdvectM_SOL + LossAdvectM_AIR ' Mes
OutLossReactk = OutLossReactk + LossReactK_SOL + LossReactK_AIR' kg
OutLossAdvectK = OutLossAdvectK + LossAdvectK_SOL + LossAdvectK_AIR ' kg
```

' Calculate losses for subcompartments

```
LossReactM_AIR = Fug_AIR * DReact_AIR
LossReactM_SOL = Fug_SOL * DReact_SOL
LossReactM_AEROSOL = Fug_AIR * DReact_AEROSOL

LossAdvectM_AIR = Fug_AIR * DAdvect_AIR
LossAdvectM_SOL = Fug_SOL * DAdvect_SOL
LossAdvectM_AEROSOL = Fug_AIR * DAdvect_AEROSOL
```

' Calculate total loss from environment

```
OutLossTotalM = OutLossReactM + OutLossAdvectM 'reaction and advection rates
OutLossTotalK = OutLossTotalM * MW / 1000 'convert to kg
```

' Calculate advection and reaction loss %ages for and subcompartments

```
PerLossReact_AIR = 100 * LossReactM_AIR / OutLossTotalM
PerLossAdvect_AIR = 100 * LossAdvectM_AIR / OutLossTotalM
PerLossReact_AEROSOL = 100 * LossReactM_AEROSOL / OutLossTotalM
PerLossAdvect_AEROSOL = 100 * LossAdvectM_AEROSOL / OutLossTotalM
PerLossReact_SOL = 100 * LossReactM_SOL / OutLossTotalM
PerLossAdvect_SOL = 100 * LossAdvectM_SOL / OutLossTotalM

PerLossReact_AIR = 100 * LossReactM_AIR / OutLossTotalM
PerLossAdvect_AIR = 100 * LossAdvectM_AIR / OutLossTotalM

PerLossReact_SOL = 100 * LossReactM_SOL / OutLossTotalM
PerLossAdvect_SOL = 100 * LossAdvectM_SOL / OutLossTotalM
```

'CalcPersistance()

```
' This procedure calculates chemical persistance in the environment
'*********************************************
' Calculate overall Persistance or Residence times for system
' Note that the addition of 1e-11 to the loss rates prevents
' division-by-0 errors and will not substantially affect the results
TimeResReactH = ChemAmtM / (OutLossReactM + 0.00000000001)
TimeResAdvectH = ChemAmtM / (OutLossAdvectM + 0.00000000001)
TimeResTotalH = ChemAmtM / (OutLossTotalM + 0.00000000001)
```

H Gas-particles PAHs emission from soils of Alpine forest : temperature and soil organic matter dependence

Gas-particles PAHs emission from soils of Alpine forest: temperature and soil organic matter dependence

J. Besse, J. Suptil, B. David*
Université de Savoie, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, 73376 Le Bourget du Lac - France

* corresponding author, Tel: +33 (0) 479 758 803, fax: +33 (0)479 758 674, bernard.david@univ-savoie.fr

Abstract
A microcosm study has been investigated in a climatic chamber in order to determine the influence of temperature (10, 15, 17.5, 20, 22.5, 25, 30, 35 and 40°C) and natural organic matter (NOM) content (8.5% and 45% of dry soil) on the volatilisation of PAHs from mountain soils. PAHs concentrations were determined both in the gas and particulate phase after five days of dynamic pumping above soil surfaces. It was shown that a steady-state was reached after one day of pumping. The usual soil-air partition coefficient K_{SA} was then expressed in relation with a soil-gas and a soil-particle partition coefficient, K_{SG} and K_{SP} respectively. Previous constants were shown to closely depend on the temperature and on the organic matter content. The soil-gas enthalpies of PAHs exchange were evaluated and compared to data issue from two different assumptions: (i) a desorption and volatilisation of pure substance, (ii) a desorption, aqueous solubilisation and volatilisation of the aqueous mixture. Examination of K_{SG} with physicochemical properties of PAHs, especially with the octanol-air partition coefficient K_{OA} allows to expect that another external parameter is needed to fully understand the behaviour of PAHs emitted from soils.

Keywords: environmental fate, microcosm, soil-gas partition coefficient, soil-particle partition coefficient, phase change enthalpy.

Highlights

- First experiments conducted with a non-amended real mountain soil from French Alps.
- First estimation of PAHs concentrations emitted from soils in the gas and particulate phase.
- A lack in the use of the Karickhoff model to explain the volatilisation process is evidenced. Physicochemical properties of PAHs do not allow to fully explain the emission of PAHs from soils in the atmosphere.
- The mechanism involved is demonstrated to be energetically close to either a desorption-volatilisation of pure substances, or, a desorption with aqueous solubilisation and evaporation process.

1. Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) such as PAHs are present in Alpine ecosystems in the different environmental compartments: air, vegetation, soil, seepage water, and snow (Weiss et al., 2000, Liu et al., 2005, Wang et al., 2006). The literature of last decade is especially well documented on the PAHs content in forest soils. A transboundary data collection arising from different European countries can then be established in Alps (**table 1).** PAHs amounts ranged from 56 to 1899 µg/kg of dry matter according to the nature of soils (Krauss et al., 2000, Weiss et al., 2000, Wilcke, 2000, Bucheli et al., 2004, Desaules et al., 2008, Belis et al., 2009, Tremolada et al., 2009). If the estimated annual emission of PAH in the 25 EU member countries, was about 4 290 tonnes in 1990, it still remains 1 300 tonnes in 2010 (EMEP, 2013). The pollutant stocks for only 4 PAHs in only forests Alps soils is given to 469 T (Belis et al., 2009). Furthermore, since

amounts of POPs stored in the forests are higher than the corresponding emissions in the Alpine area, the Alps appeared as a sink for pollutants advected from surrounding areas. Wet and dry depositions onto forest soils from mountains are consider to be the major fate of atmospheric PAHs because of the barrier effect of mountains, the decrease of the altitudinal temperature inducing cold condensation, and, because of high precipitations with rainfall and snow (Daly and Wania, 2004). According to environmental conditions (ambient temperature, humidity) and to their physicochemical properties (volatility), organic pollutants present onto soils are subject to be re-emitted from soils with possible multiple hops (Gouin et al., 2004). This phenomenon named "grasshopper effect" consists in a successive emission-deposition event, inducing a fractionation between the different compartments soil/air/water after each hop. However, the long-range atmospheric transport of airborne PAHs, generated or not by anthropogenic activities, is ended by aquatic or terrestrial deposition in ecosystems and is directly responsible of their accumulation in mountain soils. Indeed, POPs are recovered in remote area in media such as sediments of high altitude lakes (Grimalt et al., 2004). Therefore, soils of forest area issue from high-elevation ecosystems with their lower temperature regimes have a high risk of POPs contamination.

If works on soil-air partitioning of PAHs, measurements and modelling, have already been conducted on urban and rural sites (Cousins et al., 1999, Lang et al., 2007, Bozlaker et al., 2008, Wang et al., 2008, Wang et al., 2011, Zhang et al., 2011), few have been conducted in well controlled microcosms. Results of field studies showed that both the spatial distribution and the concentration levels of PAHs in the atmosphere and soils are closely dependent on anthropogenic emission and meteorological conditions of seasons (Wong et al., 2004). For microcosms studies, experiments used a fugacitymeter, with amended soils providing from plowed fields constituted from silt and sand (Hippelein and McLachlan, 1998), from agricultural soils (Meijer et al., 2003b), from silty clay soil (He et al., 2009a, He et al., 2009b) and also with contaminated sludge-amended soils (Cousins et al., 1997, Cousins et al., 1998). If forest soils have been used for studying the PAHs uptake in rural and urban areas, forest soils have never been studied towards the re-emission of PAHs in the atmosphere. *In fine*, it is important to know if mountain soils are a possible secondary source of PAHs in the atmosphere, and to highlight the conditions which favour the re-emission process.

Fugacitymeter employed by previous authors allows to determine the dimensionless soil-air partition coefficient K_{SA} of POPs, defined by eq. (1).

$$K_{SA} = \rho_s.C_S/C_A \quad (1)$$

where ρ_s is the soil density (kg m^{-3}), C_S is the concentration of pollutants in the soil (ng kg^{-1} of dry soil) and C_A, the corresponding concentration in the air (ng m^{-3}). The principle of the fugacity meter as described by Hippelein and McLachan (1998) is based on the gas saturation method for measuring vapour pressure, with a short air residence time. Experiments were carried out with either 500g of soils spiked with POPs (PCBs, penta and hexachlorobenzene, pesticides) or with 2-4 kg for uncontaminated soils. Humidified air passed through a thermostated soil column which was connected to a sorbent trap (XAD 2) for gas phase analysis. The device developed by Meijer et al. (2003) and reused by He at al. (2009) was based on the same concept with a soil column of about 200g, and a C18 cartridge/florisil sorbent trap. The equilibrium was assumed to be achieved between the air and the surface of the solid phase. K_{SA} values can then be obtained. Few PAHs have studied, especially Phe, Flu, Pyr (acronym listed in annexe) adsorbed on amended soil, leading to K_{SA} values of $1.32.10^6$, $8.06.10^6$ and $9.93.10^6$ respectively at 21°C (Hippelein and McLachlan, 1998) whereas $2.8.10^5$ (Phe), $3.4.10^6$ (Flu) were found by He et al. (2009) at the same temperature for a paddy field soil. Authors also showed that K_{SA} of other POPs (PCB, chlorinated benzene) in moist soil were

independent of the water content of soil and a very good correlation between K_{SA} and K_{OA}. The relationship is based on equation (2) from Karickhoff (Karickhoff, 1981, Goss, 1993) which is experimentally approached by Meijer et al. with eq. 3 (2003a),

$$K_{SA} = 0.411.f_{OC}.\rho.\ K_{OA} \quad (2)$$
$$K_{SA} = 0.0176.K_{OA}^{0.951} \quad (3)$$

where f_{OC} is the organic carbon fraction of the soil, ρ is the soil density and K_{OA} the octanol/air partition coefficient. The Karickhoff model was initially used for soil-water partitioning. According to a temperature variation from 5 to 60°C and a relative humidity (RH) of soil ranging from 29% to 93%, it was shown for PCBs and chlorinated benzene that for a given RH, K_{SA} is inversely proportional to temperature. In addition, when RH increases from 29% to 66%, the calculated heats of phase change of PCBs increase from 103 to 116 $kJmol^{-1}$ respectively, and is assumed to be consistent with an increase of the water film thickness formed around soil particles (Goss, 1993, Hippelein and McLachlan, 2000). The heat of sorption of POPs to the water film has been shown to be higher than directly on minerals surface (Goss and Schwarzenbach, 1999). However, the same heats were observed to decrease to 98 $kJmol^{-1}$ with a RH increase from 66% to 93%. It was explained by a sorption transition from the water film to adsorption onto the organic fraction. Very few data on ΔH_{SA} of PAHs are available in the literature; He et al. (2009) give 79-93 $kJmol^{-1}$ in the range 0-30°C for Phe and Flu respectively, and, 106-117 $kJmol^{-1}$ for temperatures below 0°C and up to -30°C. At a given temperature, an inverse linear relationship between $Ln(K_{SA})$ and RH was also found. It was then deducted that adsorption of PCBs on the soil organic matter was higher than on soil minerals with the decrease of RH. A microcosm study on soil-air partition showed that PAHs concentrations in soils were well correlated with the organic matter content and the associated porosity, favouring the sequestration of PAHs (Yang et al., 2010a). Works of Meijer et al. (2003) showed that enthalpy of soil-air exchange ΔH_{SA} of organochlorine pesticides were slightly higher than the enthalpy of volatilization of compounds because of chemical interactions with the organic matter of soils. However, ΔH_{SA} values appeared independent from the organic matter content of soils.

If the use of fugacity meter allows getting reliable data on soil-air exchange, some remarks can be highlighted. First the reactor used involves flow-through soil column experiments, whereas in field situation, air passes over the soil, which involves a quite different mechanism for the soil-air volatilization of pollutants. Even if a steady-sate is reached, experiments carried out approximate an air stripping process rather than a natural volatilisation. Secondly, the spiking of soils with POPs (PCBs, PAHs, pesticides) requires the use of solvent such as n-hexane which is finally evaporated. However, to get complete dryness of soils is impossible, trace of solvent always persist within the initial solid material. In addition, residual solvent can greatly modify the adsorption state and the availability of PAHs in soil, and then disturb the mechanism of the soil-air partitioning. It was especially shown with a sandy loam soil spiked with PCBs that after a short period after spiking (2-12 weeks), PCBs were more readily transfer into air, whereas this phenomenon disappeared on an annual period (Cousins et al., 1998).

Because the literature on soil-air exchange focuses on the use of a fugacity meter which do not described a natural volatilisation process, we examined therein the effect of a direct pumping of air above real and non amended soils. In addition, very few quantitative data about the emission of PAHs from soils are available and to our knowledge none concern the fractionation of PAHs between gas and particles emitted. In this work, experiments were carried out in a climatic chamber allowing to control the temperature and relative air humidity. Two main parameters governing soil-air exchange of PAHs have been studied: (i) the influence of temperature on emissions from soils with the gas-particle fractionation and (ii) the soil organic matter of soils dependence on

emissions, for a well controlled relative air humidity and a given initial soil moisture.

2. Methodology

2.1. Soil samples

Two forest soils were studied in microcosm. They were collected from Massif des Bauges, Savoie, Le Revard, a part of the western limestone belt of the French Alps (GPS coordinates: 45°40’27’’N - 5°59’49’’E).

Table 1. Typical amount of PAHs registered in European Alpine forest soils.

Country	HAP max-min value	Total Organic Carbon	Reference and remarks
Switzerland	98-578 µg/kg dm[a] (Σ16 HAP[b])	28.5-227.3 mg/kg dm (depth: 0-10 cm)	(Bucheli et al., 2004)
Austria Germany Italy Slovenia Switzerland	175 T[c] (Σ4 HAP[d]) 50 T (Σ4 HAP) 60 T (Σ4 HAP) 10 T (Σ4 HAP) 175 T (Σ4 HAP)		Amount for Alpine area of each country issue from MONARPOP[e] program (Belis et al., 2009)
Italy	6.1-79.5 µg/kg dm (Σ16 HAP)	64-169 g/kg dm	(Tremolada et al., 2009)
Austria	68–1342 µg/kg dm (Σ16 HAP)	Humus layer	(Weiss et al., 2000)
Austria, Germany, Switzerland	904 µg/kg dm (Σ16 HAP)	Temperate topsoils	Average of compiled values (Wilcke, 2000)
Germany	23-86 µg/kg dm (Σ17 HAP)	75% Norway spruce, *Picea abies*; 15% silver fir (Abies alba); 10% European beech (Fugus siluaticu). 43 g/kg dm (depth: 0-23 cm)	(Wilcke et al., 1996)
Germany	0-5 cm :666 15–20 cm: 95 (Σ20 HAP)	Norway spruce, *Picea abies*	(Krauss et al., 2000)
Switzerland	176-221 µg/kg dm (Σ16 HAP)	depth: 0-20 cm, coniferous and deciduous forest	(Desaules et al., 2008)

[a] dm : dry matter, [b] Σ16 HAP : sum of 16 PAHs from EEC and US-EPA priority pollutant list, [c] T : ton, [d] (Σ4 HAP : sum of benzo(a)pyrene (BaP), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(b)fluoranthene (BbF) and indeno(c,d)pyrene (IP)), [e] Monitoring Network of POPs in the Alpine Region.

First soil was Folic Leptosol (FAO, 2006) namely organosoil, having high content (45%) of soil organic matter (SOM) developed in an only one surface horizon (Oh) on a limestone. The second soil was a structured Cambisol Eutric (A, B) namely brownsoil with 8% of SOM. As a consequence, the mineral content of soils is mainly constituted of calcite (**table 2**) which was confirmed by titration method (Mathieu and Pieltain, 2003). In both cases, only the first 0-5 cm were sampled, sieved at 2 mm and homogenized before storage at 5°C. Main physicochemical properties measured are listed in **table 2**. Size of particles were measured on a Malvern Laser granulometer (Mastersizer 2000) allowing to determine the proportion of clay, silt and sand. Determination of organic matter content was done by two ways, a thermic treatment (24h at

110°C and 2h at 525°C) and an oxidative treatment adapted from the literature, by means of H_2O_2 (20%) during 48h under mechanical agitation (Pan et al., 2007). Concordant results are averaged in **table 2**. The BET surface areas which were determined by nitrogen adsorption on a Micromeritics ASAP 2020 analyzer are very low for both soils and correspond to the external surface area, indicating the absence of any porosity. The concentration of PAHs (Σ 15 prioritary PAHs listed by EU and US-EPA) in both Alpine forest soils are comparable to those obtained in Switzerland and Austria soils of Alpine area (**table 1**). As expected the amount of PAHs is 2.5 higher on the organosoil (1657 µg/kg dm) than on the brownsoil (460 µg/kg dm) in good correlation with the SOM of each soil (Yang et al., 2010a). Data and corresponding standard deviation resulted from 10 different tests. These data also evidence that hops of PAHs from soil to air will be favour with a low SOM content rather than with a high SOM content, because of the highest retention of PAHs with organosoil. It can also be noticed that the extraction yields of PAHs from original soils do not change during the 1.5 year of successive experiments, which indicates that any degradation process occurred within the soils during the storage of soils samples at 5°C.

Table 2. Properties of the bulk fraction < 2 mm of the horizons of forest soils.

Soil	Brownsoil	Organosoil
Water content (%)	30 ± 3	69 ± 2
Density ρ (g/mL)	1.36	0.99
Mineral content as calcite (g/kg)	840 ± 60	650 ± 50
SOM [a] (g/kg) f_{OM} (%) f_{OC} [b] (%)	85 ± 10 8.5 % 4.8 %	450 ± 50 45 % 25.2 %
Fulvic and humic acids	8.7 ± 1 %	19 ± 2 %
pH (soil/water 1/5 v/v)	6.0	6.0
Clay content	32.9%	57.5%
Silt content	54.0%	39.7%
Sand content	12.1%	2.8%
BET surface area (m²/g)	7.6	0.7
External surface area (m²/g)	7.2	-
wettability	good	bad
∑15 HAP (µg/kg dm)	460 ± 110	1657 ± 385

[a] average value from thermo and chemical oxidation.
[b] $f_{OC} = 0.56 \times f_{OM}$ as referred by Cousins et al. (1999b).

2.2. Microcosm set-up

All experiments were carried out in duplicate, with about 200 g of real forest soils disposed on a 20 cm glass plate below a top to bottom glass funnel (20 cm diameter), in a climatic chamber Binder KMF 240 (**fig. 1**). The soil thickness in the plate was 2 cm. Temperature chosen were 10, 15, 17.5, 22.5, 25, 30, 35 and 40°C for a constant air relative humidity fixed at 75% corresponding to average on-site climatic conditions. Simulation at the lowest temperature was done without snowpack above the soils as it can be observed in Alpine forest for a winter period. Work from the literature carried out between -30°C and +30°C showed a separate linear evolution of $\log(K_{SA})$ with 1/T, below and above 0°C (He et al., 2009b). The experimental device used is described on **fig. 1**.

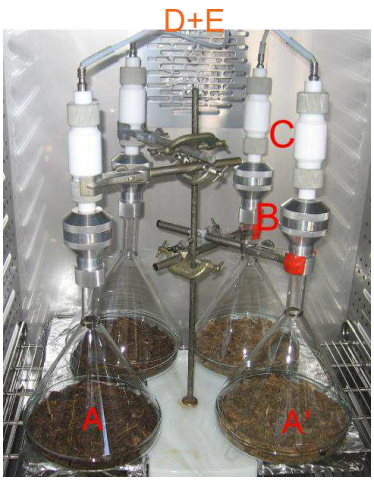


Fig. 1. Implementation of microcosms in a climatic chamber. *A:* organosoil, *A':* brownsoil , *C:* quartz filter holder, *D:* PUF holder, *E:* to the external KNF Laboport pump equipped with a Teflon membrane (5L/min).

One pump was used for one soil sample. They were all placed outside of the climatic

chamber and each connected to a volumetric gas sampler. All connections were made of Teflon tubes. The pump flow was 5 $Lmin^{-1}$ (0.3 m^3h^{-1}) in order to do not put both forest soils in depression. The erosion produced corresponds to a wind speed of 0.03 ms^{-1} (0.1 km h^{-1}), which was measured at the centre of the glass plate with the help of an anamometer Testo 425. The pumping time was fixed between 3 and 7 days according to the temperature range studied, 40-10°C respectively, in order to ensure a soil-air equilibrium state.

PAHs emitted from soils first pass through a quartz filter (Fisherbrand) having a 0.3 µm cut-off for particles, and then through a polyurethane foam (PUF) for gaseous PAHs. By analyzing both materials filter and PUF, the partition of PAHs between gas and particles is obtained. In addition, the water loss occurring during the pumping was also evaluated at the end of the experiment.

2.3. PAHs extraction and analysis

Extraction procedure was already described in a previous papers (David and Boule, 1993, Besombes et al., 2001, David, 2009). To summarize, solid materials (≈ 5 g of forest soils, filters) were put in an ultrasonic bath in presence of different solvents: cyclohexane, dichloromethane, acetone/dichloromethane mixture (50/50 v/v) et methanol for 15 min each. Total organic extracts were evaporated to 1 mL with a TurboVap II-Zimark. To remove the dissolved organic matter from soils, extracts were passed through a silica/alumina (50/50 w/w) cartridge. Elution was then performed with 5 mL of a heptane-dichloromethane (90/10 v/v) mixture. A concentration to 100 µL was done under a gentle N_2 flux, before a dilution into 500 µL of acetonitrile. Analysis was performed on a Perkin-Elmer HPLC equipped with a fluorescence detector LC 240 and a C18 Macherey-Nagel column. Quantification was performed by an external calibration using standard of the 16 PAHs studied. Detection limits were in the range 1-10 μgL^{-1} depending on the PAH. Soils analyses were carried out on 10 samples, leading to a standard deviation of 24% and 23% for the brownsoil and organosoil respectively.

PUF were specifically extracted with the help of an Accelerated Solvent Extractor (ASE 200-Dionex) at 90°C and under 100 bars (3 cycles) with an acetone-dichloromethane mixture (30/70 v/v). According to a specific study carried out on certified materials, yields of PAHs recovering range from 75 to 95%. The final concentration step was the same as described above.

2.4. Validation of the method

A blank procedure performed within the climatic chamber with four empty glass plates and a pumping over 7 days showed that any traces of PAHs were found on both filters and PUF. In addition, blanks were also carried out in presence of forest soils in the chamber in order to examine potential self-contamination. Again, filters and PUF showed no PAHs contamination.

Herein in the paper, the PAH concentrations listed were not corrected from the previous recovering yields according to the material extracted.

The calculated standard deviation for K_{SA} of PAHs ganged between 5% and 20% for both soils.

Results of experiments were examined in regard of the Student law in order to obtain the confidence interval allowing a level of significance of 95%. On the other hand, the statistic F-test was applied for models characterized by a linear regression using least squares.

3. Results and discussion

3.1. Origin of particles and gas collected on traps

In absence of soils inside the climatic chamber, filters as well as PUF analyzed were free of PAHs, keeping their original colours. In presence of soils, filters collected at the end of a pumping experiment were brown for the organosoil and light brown for the brownsoil in accordance with the soil colour. It is then evidenced that particles come from the erosion of soils under a mean wind of 0.03 ms^{-1}. As it was impossible to measure the amount of particles collected on filters by weighing, these data were estimated with the help of the amount of PAHs present in soils,

i.e. in the range 0.01-0.8 mg of particles coming from the brownsoil and 0.9 to 5 mg from the organosoil. For both soils, PAHs found on filters and PUF were at least 5 and 50 higher than the corresponding detection limits respectively. The observed ratio gas/particle is about 10, and the PAHs speciation is different showing the importance to partition particles from gas in experiments contrary to works carried out with fugacity meters (Hippelein and McLachlan, 1998, He et al., 2009b).

In order to check the PAHs adsorption capacity on the PUF, a pumping experiment at 40°C was performed with two successive PUF in presence of both forest soils, having the maximum amount of PAHs. The amount of PAH recovered in the first PUF was 90% and 96% of the total amount of PAHs for the brownsoil and organosoil respectively. Therefore, only one PUF was then installed in all experiments.

The possibility of particles to reach the sorbent trap (PUF) is low since the cut-off for filters was 0.3µm. The recovering of heavy PAH such as BghiP, IP, DBahA on PUF was exceptional and demonstrates that whatever the temperature, very fine particles > 0.3 µm from soils do not cross through the quartz filter and impact the sorbent trap.

3.2. Soil-air equilibrium

The influence of the pumping time on the recovery of PAHs from soils has been done in order to evaluate the soil-air equilibrium state of microcosms studied. **Fig. 2** shows for both soils that the equilibrium is already reached after 1 day of pumping at 25°C, since the amount of Σ15 PAHs recovered varies linearly with the duration of pumping, with a quite good correlation whatever the soil studied (R^2 = 0.928, p<0.005). In case of disequilibrium, an increase in pumping time would result in a decrease of the amount of PAHs collected. As the minimum times of pumping for further experiments were 3 days at 40°C and 7 days at 10°C, it can be assumed that the equilibrium is well established. Over this time scale experiment, it appears that this is the same fraction of tightly bound PAHs to soils which are involved in the volatilisation process.

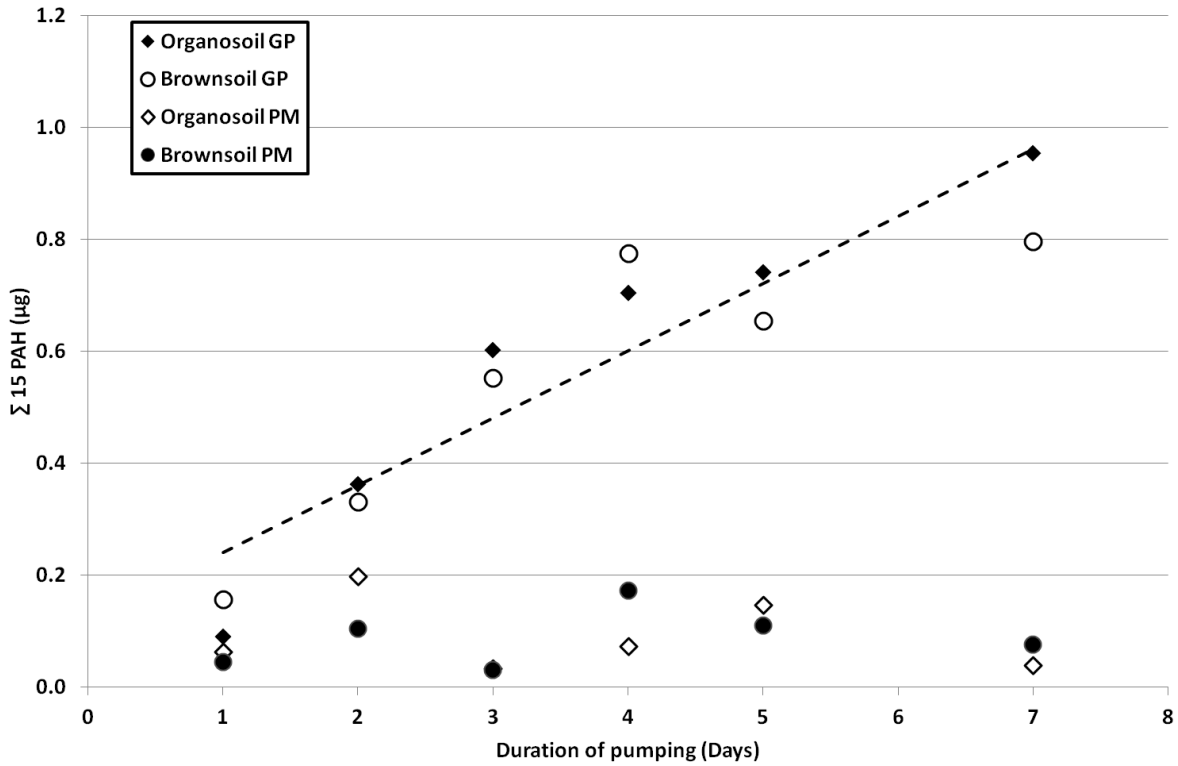


Fig. 2. Kinetics of Σ_{15} PAHs recovery vs pumping time.

3.3. Influence of temperature on the gas-particle emissions of PAHs from soils

As mentioned above, this influence has been shown to be effective in the gas phase for Phe and Flu with the help of fugacity meter

without any data for others PAHs and in the particulate phase. **Fig. 3** and **4** give the evolution of the Σ_{15} PAHs (ng/m^3/g of dry soil) in the gas phase and particulate phase respectively vs the temperature. As expected, concentration of PAHs in the gas phase linearly increases with the temperature (inducing a positive enthalpies of volatilization, see **table FFF**) for both forest soils. However in the particulate phase, PAHs concentration remains almost constant according to uncertainties. R^2 values in the gas phase, 0.71 for brownsoil and 0.85 for organosoil, are far from those obtained with the help of a fugacity meter with values $R^2 \geq 0.900$. However, the F-test gives rise to $p<0.05$ for both soils. Low correlation can result from (i) the difference between natural gas diffusivity, erosion and a forced stripping process involved in the volatilisation, and, (ii) because of the availability of PAHs which is known to be different between a freshly spiked soil and a real aged soil. Total Σ_{15} PAHs concentrations emitted in air range from 0.06-0.54 and 0.10-1.34 ng/m^3/g on the brownsoil and organosoil respectively. Emission coming from the soil having the larger amount of organic matter is higher than soil of low SOM. The composition of SOM from organosoil differs from brownsoil in term of fulvic and humic acids and humin. This last fraction of SOM is expected to not be involved in the volatilisation phenomenon, since it is known to sequester PAHs for a long time because of a low microbial activity. As a higher microbial activity is observed on humic acids, they have then a lower capacity of PAHs sequestration (Pichler et al., 1996, Pan et al., 2007, Yang et al., 2010a, Yang et al., 2010b). Humin is only present in the organosoil (26%) and not in the brownsoil. This agrees a higher initial stock of PAHs in the organosoil (**table 2**). The amount of fulvic and humic substances, expected to adsorb freshly deposited PAHs, is about two times higher in the organosoil (19%) compared to brownsoil (8.5%) in accordance with the PAHs concentration registered in the gas phase. Absence of humin in the brownsoil means that potentially all PAHs present in the gas phase were weakly bound to SOM and then were available for desorption and volatilisation. To valid the influence of the nature of SOM in the volatilisation phenomenon, normalization of data of **fig. 3 (a),** to the organic matter content of soils was done on **fig. 3 (b)**. If no influence is registered, all data should be reported along a unique curve vs temperature.

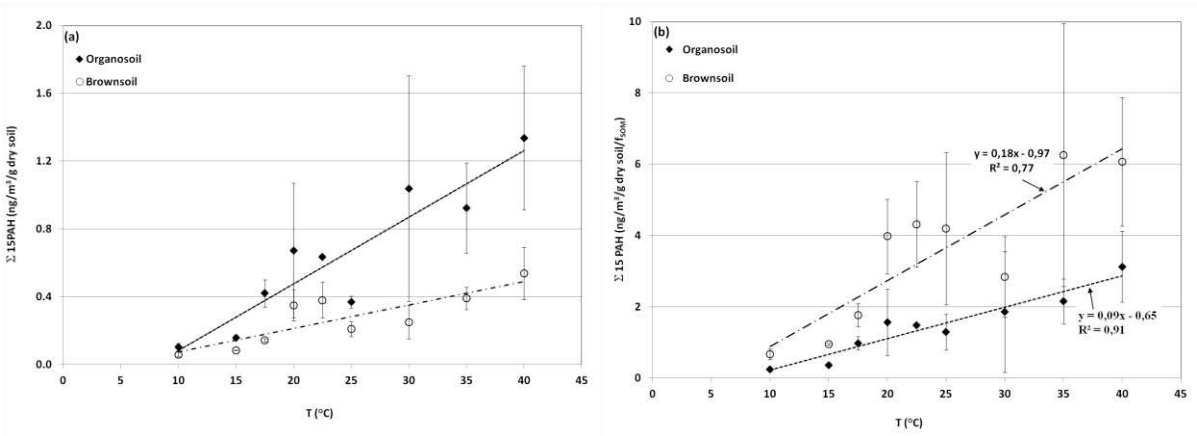


Fig. 3. (a) Σ_{15} PAHs in ng/m^3/g of dry soil found in the gas phase emitted from forest soil brownsoil and organosoil vs temperature. (b) gaseous PAHs concentration normalized to the organic matter content f_{SOM} of soils.

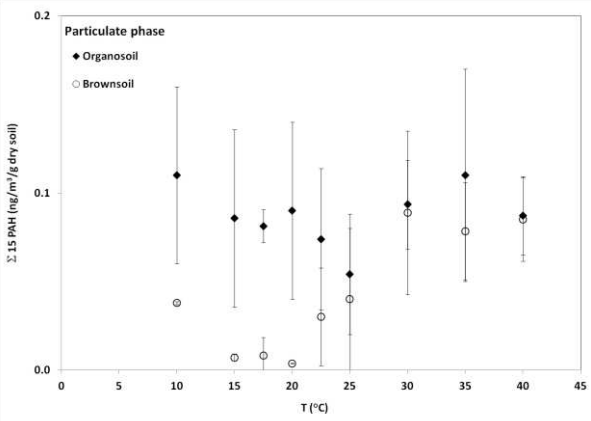


Fig. 4. PAHs concentration in the particulate phase emitted from brownsoil and organosoil vs temperature.

For a same amount of organic matter in soils, emission of PAHs issue from the brownsoil is higher than on the organosoil. As SOM comes mainly from the degradation of pine needle on the soil litter, no difference in composition between fulvic and humic fraction is expected for both soils (Pan et al., 2007). Then PAHs on organosoil are not only distributed on humic and fulvic substances but also in the humin fraction as well as on the mineral part of soils. Absence of soils porosity, demonstrated by equality between the BET surface area and the external surface area, suggested that PAHs are only sorbed at the surface of solid materials (organic and mineral) and are then available for volatilisation.

Furthermore, the difference of wettability of forest soils (**table 2**) indicates that the hydrophilic functional groups of SOM are exposed to the outside for the brownsoil whereas in the partially water-repellent organosoil, hydrophobic functional groups are expected to be at the outside (Diehl et al., 2009, Schmitt and Glaser, 2011). Then PAHs sequestered within SOM are readily exposed to water with the brownsoil compared to the organosoil surface. As a consequence, the volatilization phenomenon, and then energy required, will be different between both forest soils.

To conclude, the amount and nature of the SOM appear as key parameters governing the emission from soils. As the diffusion of gaseous pollutants within the soil porosity is here negligible, the volatilisation is essentially a surface phenomenon.

Profiles of PAHs in the gas phase, i.e. the mean relative composition of PAHs in the considered medium (or contribution of each compound concentration to the total in percentage of the analysed PAHs) appear on **fig. 5** at 10, 25 and 40°C, for organosoil as examples. For a given temperature, profiles are quite identical in PAHs composition for both soils with slightly higher percentage values (%) for the organosoil compared to the brownsoil. According to the vapor pressures of each compounds (**annex 1**), the highest volatile PAHs (N, ACE, Ant, Phe) are observed to volatilize at 10°C. As the temperature increases up to 40°C, a shift towards heavier PAHs (Flu, Pyr, BaA, Chr) in the gas phase is registered. Phe is the major PAH found whatever the temperature in the gas phase as well as in the particulate phase at 25°C and 40°C. At 10°C, few PAHs (Phe, Fla, Pyr) are associated to particlescompared to 25°C where the totality of PAHs is recovered. In addition, as the temperature increases, percentages of volatile PAHs (N, Phe) increases on particles. Nature of PAHs emitted from soils in the gas and particulate phase are finally in agreement with results of the literature in the field of chemistry of atmosphere. It has been shown that partitioning of PAHs between gas and particle phases depends on their physicochemical characteristics (sub-cooled liquid vapour pressure, Henry's law constant, octanol-air partition coefficient), particle characteristics (size distribution, carbon content and composition), and atmospheric conditions (ambient temperature, relative humidity) (Pankow and Bidleman, 1992, Pankow, 1994a, b, Kaupp and McLachlan, 1999, Offenberg and Baker, 2002, Xiao and Wania, 2003, Galarneau et al., 2006, Vardar et al., 2008).

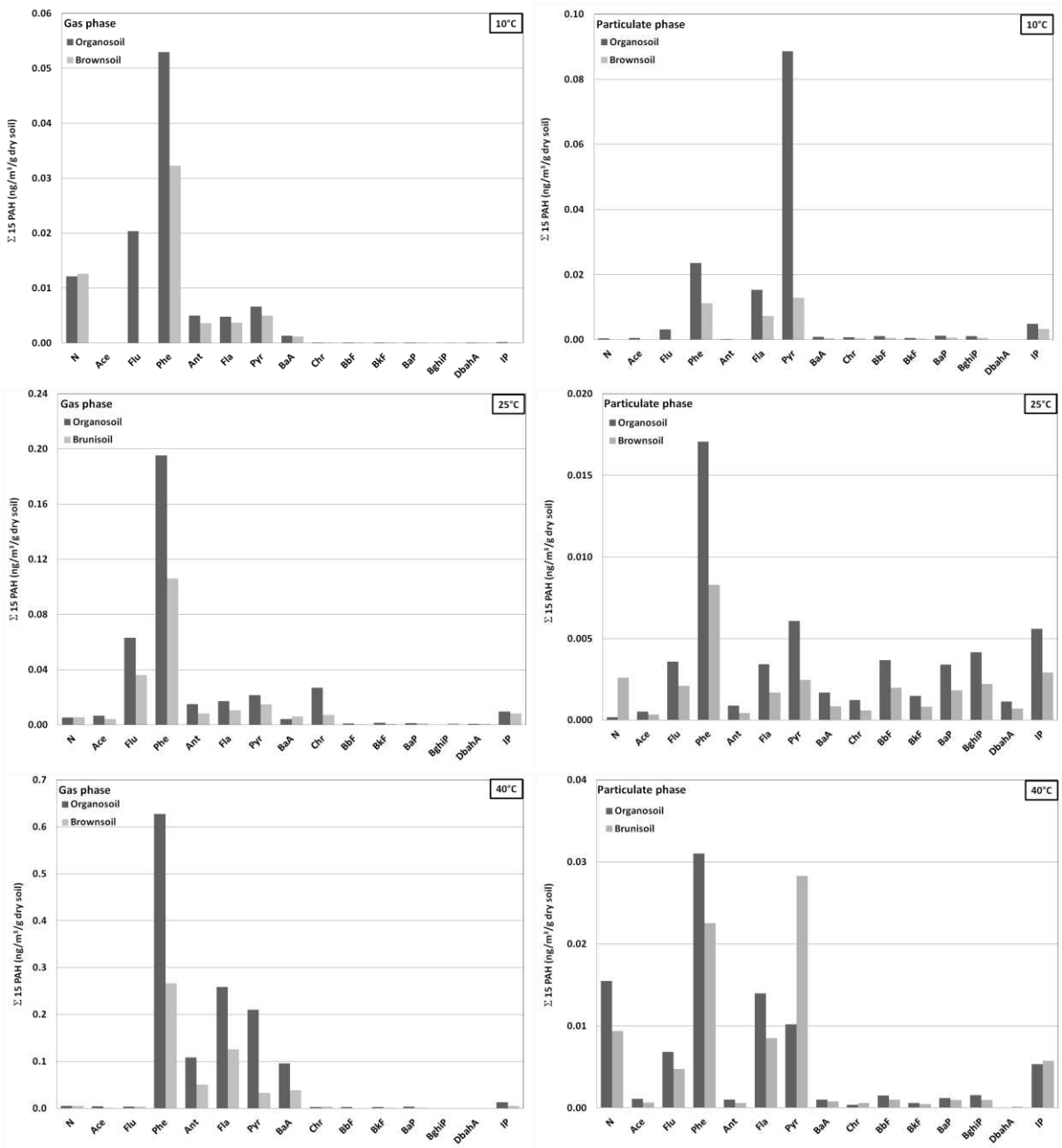


Fig. 5. Evolution of profiles of PAHs in (a) the gas phase and (b) particulate phase, vs temperature for organosoil.

In the particulate phase (**fig. 4**), the amount of PAHs recovered appears constant from 10°C to 40°C for the organosoil according to uncertainties and slightly increasing vs temperature for brownsoil especially increases after 20°C. The erosion due to the pumping effect leads to similar emission of particulate PAHs for both soils from 22.5°C to 40°C, taking into account the standard deviations. The lowest amount of particulate PAHs emitted from brownsoil between 10°C and 20°C can be attributed to initial water content, since the relative humidity (RH) for brownsoil at 10°C is XXX % and YYY% for organosoil. These RH decrease as the temperaure increases in favor of a higher particle emission, especially at 40°C. The Σ_{15} particulate PAHs represent about 10% of gaseous PAHs emitted from the organosoil whatever the temperature, and 5-14% from the brownsoil as the temperature increases. Observation of filters from this last soil showed that they were more impacted than with the organosoil, in agreement with a higher amount of fine particles emitted from brownsoil than on organosoil.

Profiles of PAHs on particles from **fig. 5**, are still in accordance with the physicochemical

properties of compounds, i.e. the lowest volatile PAHs of high molecular mass (BkF-IP) are especially present on particles. However, because of their strong adsorption on this material, low molecular mass PAHs are also recovered from 25°C to 40°C on both emitted particles. It can be noticed that data collected in the atmosphere are quite different from those obtained from soils emissions. In the air, a well defined partition of PAH operates: low molecular mass PAHs in the gas phase and PAHs of high molecular mass in the particulate phase.

To conclude, PAHs recovered in the gas phase emitted from soils are mainly the most volatile compounds from naphtalene (N) to chrysene (Chr), which represent about 95% of the total 15 PAHs studied. Under conditions favoring volatilization, i.e. high temperature, the maximum amount of PAHs emitted recovers in 3 days at 40°C in the gas phase, represents 2.6% of initial amounts found in both soils. On the other hand, at 40°C, total PAHs arising from particles emitted from soils in the atmosphere by erosion represents 0.5% and 0.2% of the initial stock of the brownsoil and organosoil respectively.

3.4. Influence of temperature on K_{SA}, K_{SG}, K_{SP} measurements

Based on eq. (1), a soil-gas partition coefficient K_{SG} can be defined and calculated for all individual PAH present into the gas phase.

$$K_{SG} = \rho_s.Cs/C_G \qquad (4)$$

where C_G is the concentration of PAHs emitted in the gas phase. In the same way, a soil-particle partition coefficient of PAHs, namely K_{SP}, is also defined with eq. (5).

$$K_{SP} = \rho_s.Cs/C_P \quad (5)$$

where C_P is concentration of PAHs emitted in the particulate phase. Taking into account both phases were PAHs are partitioned, the concentration of PAHs in the air $C_A = C_G + C_P$, and the usual K_{SA} can be expressed by eq. (6).

$$K_{SA} = \rho_s.Cs/(C_G+C_P) \quad (6)$$

or

$$1/K_{SA} = 1/ K_{SG} + 1/K_{SP} \quad (7)$$

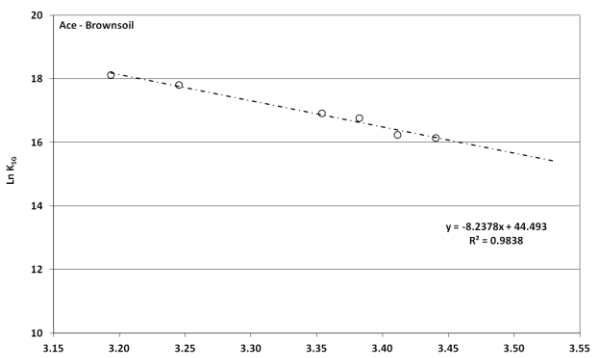
and finally,

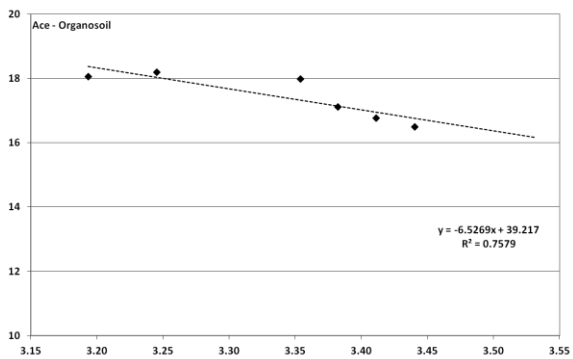
$$K_{SA} = K_{SG} / (1 + K_{SG} / K_{SP}) \quad (8)$$

where $K_{SG}/K_{SP} = C_P/C_G$. When $K_{SG}/K_{SP} << 1$, then $K_{SA} \approx K_{SG}$. As expected on **fig. 6** with selected PAHs, K_{SG} increases as the temperature T decreases (Hippelein and McLachlan, 2000, Meijer et al., 2003b, He et al., 2009b) which means that the PAHs concentration in the gas phase increases as the temperature increases. However for the more volatile PAHs (N, Ace, Flu) the inverse phenomenon is found. The relationship between ΔH_{SG} and T ($0.94>R^2>0.52$; with $p<0.005$ and $p<0.05$ respectively) agrees eq. (9) from Boltzmann.

$$\text{Ln } K_{SG} = A + B/T \quad (9)$$

A is the intercept, B the slope linked to enthalpy ΔH_{SG} (kJ/mol) of phase change for soil-gas transfer, and R the ideal gas constant.





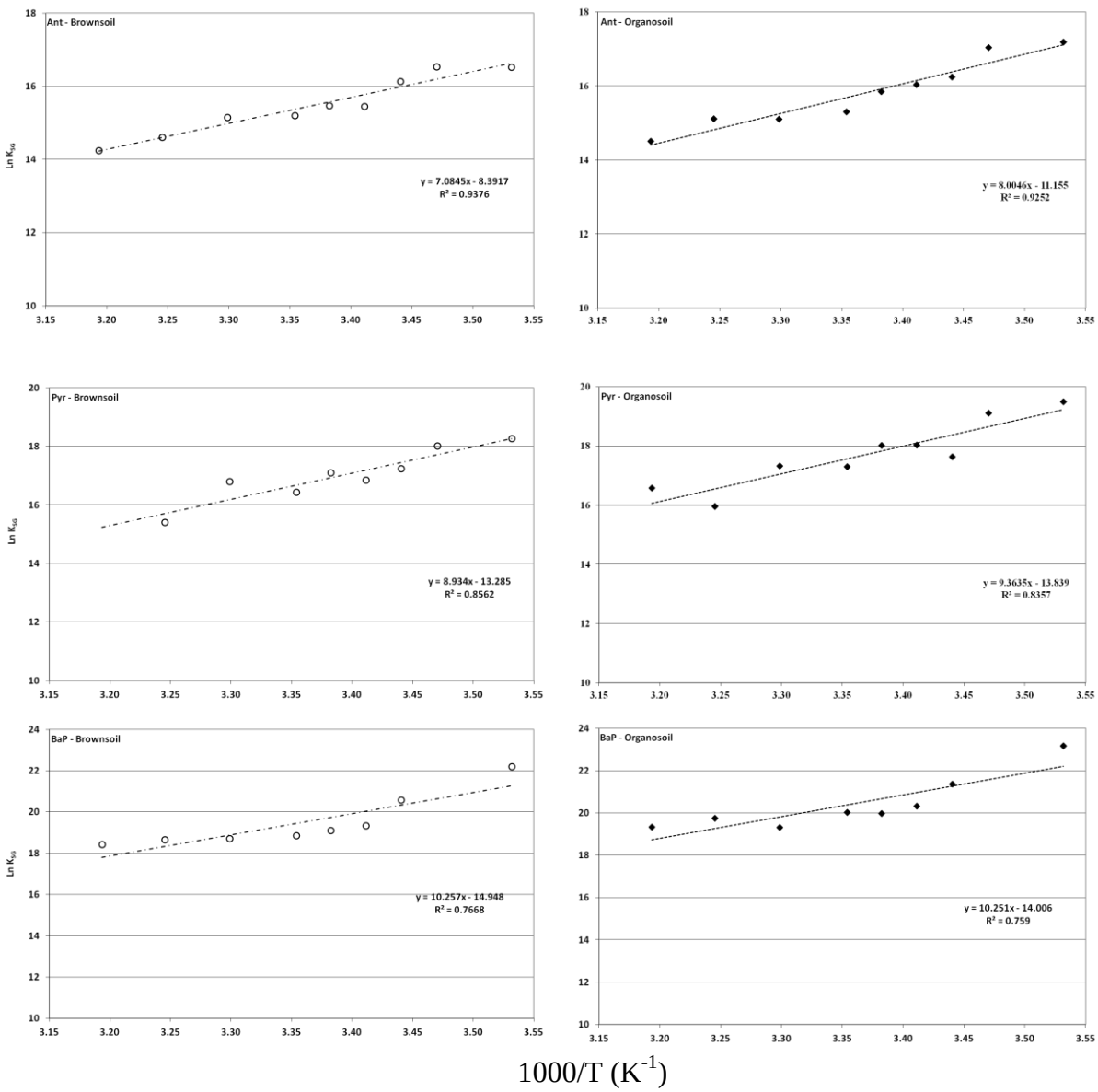


Fig. 6. Temperature dependence of the soil-gas partition coefficient (Ln K_{SG}) of selected PAH arising from a brownsoil and an organosoil.

Full data about A, B, R^2 and ΔH_{SG} are available in **Annex 2.** Correlation coefficients $0.52>R^2>0.94$, are not as high as those observed in the literature using a fugacitymeter but agrees at least at the 95% confidence level (F-test with $p<0.05$).

K_{SG} values at 20°C for Phe, Flu and Pyr are compared in **table 3** with K_{SA} of the literature, where air corresponds to the gas phase. They are in the quite same order of magnitude than K_{SA} of the literature especially after correction with the f_{OC}. Phe is the PAH which presents the highest variability in K_{SG}/f_{OC} with a ratio of 3.5 between browsoil and organosoil, as well as with data of the literature where the ratio is 4 between both registered data. Explanation of differences arises firstly by the way to operate (natural volatilisation/stripping) and by the nature of soils studied: a silty sand soil (Hippelein and McLachlan, 1998), a silty clay loam (He et al., 2009b) having a low (1%) organic carbon content, whereas mountains soils studied in this work are mainly silty clay soils with a significantly higher percentage of OC.

As observed on **fig. 7a**, K_{SG} depends on both the nature of the PAH and the nature of soil.

With the exception of (N, Ace, Flu) the three more volatile compounds, the main trend is that the higher the soil-gas partition coefficient of PAH, the lower the volatility of PAH and the higher the fraction of organic carbon of soil. First trend was expected and agree the literature data where heaviest PAHs

(lowest volatility) tend to keep on soil than to volatilise. Amounts of PAHs recovered in the gas phase compared to the corresponding initial concentrations in the organosoil compartment appear higher (or quite equa l) than those of brownsoil. This is in favour of a better retention of PAHs by organosoil, in agreement with the presence of humin (26%) in this soil contrary to brownsoil.

Three classes of PAHs can be drawn, first one where K_{SG} decreases, a second class (Phe to BbF) where, and, a final class (BkF to DBahA) where K_{SG} is constant.

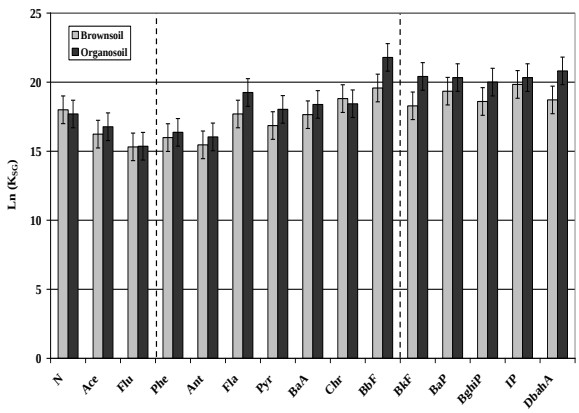
Table 3. K_{SG} values of PAHs from brownsoil and organosoil at 25°C, and K_{SG} values corrected from SOM content, compared to literature data.

PAH	K_{SA}		K_{SG}		K_{SG}/f_{OC}	
	Literature values		Brownsoil	Organosoil	Brownsoil	Organosoil
	(a)	*(b)*				
f_{OC}	1%	1%	4.8%	25.2%	-	-
Phe	1.32×10^6	3.31×10^5	8.7×10^6	1.3×10^7	1.8×10^6	5.1×10^5
Fla	8.06×10^6	4.07×10^6	4.8×10^7	2.8×10^8	1.0×10^7	1.1×10^7
Pyr	9.93×10^6	-	2.1×10^7	6.7×10^7	4.4×10^6	2.7×10^6

(a) Hippelein and McLachan (1998) at 21°C, *(b)* He et al. (2009) at 20°C.

To take into account the difference in OC, K_{SG} were therafter corrected to OC content. However, correction does not systematically lead to equivalent data on the brownsoil and the organosoil. **Fig. 7b** shows for almost all PAH (excepted BbF, BkF and DbahA), that K_{SG}/f_{OC} values of brownsoil is superior to those of organosoil. For a same amount of organic matter, the amount of PAH emitted from brownsoil is then lower than these from organosoil, indicating a higher retention of PAH on humic, fulvic substances as well as on the calcite of brownsoil. However, as the percentage of humin has been found higher in organosoil than in brownsoil, the corresponding PAH retention was expected to be higher within the organosoil. It is then assumed that the mineral part of soil plays a significant role in the adsorption process. Same work carried out on the particulate phase show that K_{SP} keep a constant value whatever the PAH and the nature of soil studied (annex3) The mean K_{SG}/K_{SP} ratio at 20°C for the Brownsoil and the organosoil and considering all PAHs is 0.07 ± 0.04. Then it can be neglected in eq. (8), leading to $K_{SA} \approx K_{SG}$. However, this relation is not always satisfied especially at low temperature, where it is observed that K_{SG}/K_{SP} ratio at 10°C varies greatly according to PAH, with mean value at 10 ± 21, whereas at 40°C the same ratio is 0.7 ± 1.2 (**annex 4**).

For these two temperature limits studied, eq. (8) can be developed as, $K_{SA} \approx 0.09 \times K_{SG}$ and $K_{SA} \approx 0.59 \times K_{SG}$ at 10°C and 40°C respectively.



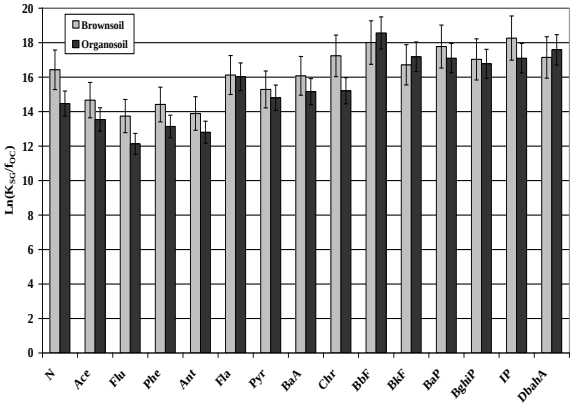


Fig. 7. (a) K_{SG} (20°C) dependence with the nature of PAHs and the nature of mountain soils. (b) K_{SG}/f_{OC} (20°C) dependence with the nature of PAHs and the nature of mountain soils.

Thermodynamic consideration

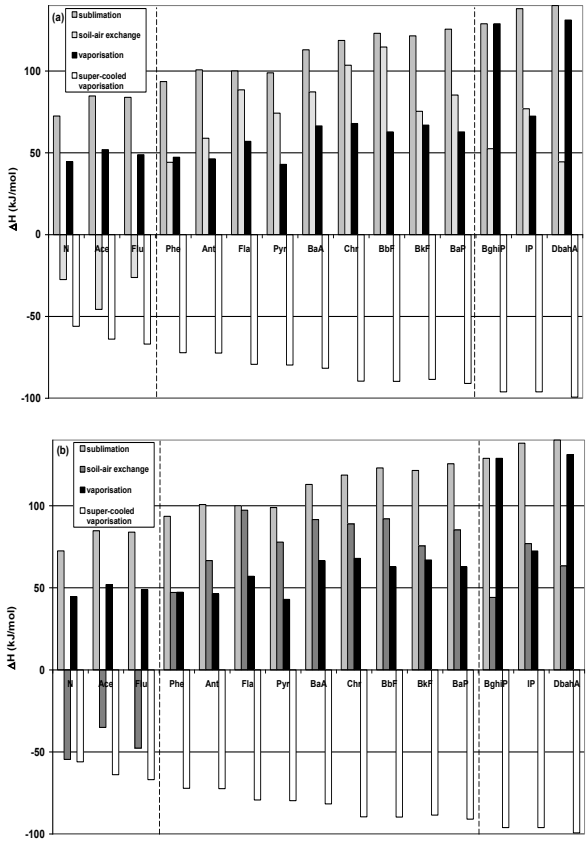
K_{SG} temperature dependence

Enthalpies of phase exchange from soil to gas, ΔH_{SG}, have been calculated for each PAH and compared with enthalpies of vaporisation and sublimation on **fig. 8**. They range from -46 to 115 $kJmol^{-1}$ for the brownsoil and from -55 to 97 $kJmol^{-1}$ for the organosoil. The magnitude and sign of ΔH

Fig. 8. Soil-air exchange enthalpy ΔH_{SG} of PAH compared to their own sublimation and vaporisation enthalpies for (a) brownsoil and (b) organosoil.

Observation from He et al. (2009) concerning Phe appears valid, i.e. $\Delta H_{SG} > \Delta H_{vap}$, for most of PAHs (from Phe to BaP, and IP) and highlight the interaction of PAHs with the solid matter. In addition, it is shown that $\Delta H_{SG} < \Delta H_{sub}$, for all PAHs. That means that a direct transfer of PAHs from the solid state to the gaseous state is not allowed and that energies are sufficient for the vaporisation of pure liquid PAH.

It is expected that the first limiting step involved in the mechanism of PAHs volatilisation is a process of desorption ($\Delta H_{des.}$) from the natural organic matter of soils which limits the mass-transfer. The second step can be either (i) a vaporisation of pure liquid substrate ($\Delta H_{PAH\ vap.}$) from the organic matrix (Brusseau and Rao, 1989) and/or (ii) an aqueous solubilisation of PAHs ($\Delta H_{H2O/PAH\ vap.}$) in the water film around particles of soil and volatilisation of the values gives valuable insight to the molecular interactions between PAHs and soils.



corresponding aqueous mixture (Wu and Gschwend, 1986, Ball and Roberts, 1991). Thermodynamically, it corresponds to equation (10) and (11),

$$\text{(i)}\ \Delta H_{SG} = \Delta H_{des.} + \Delta H_{aq.sol.} + \Delta H_{H2O/PAH\ vap.} \quad (10)$$

$$\text{(ii)}\ \Delta H_{SG} = \Delta H_{des.} + \Delta H_{PAH\ vap.} \quad (11)$$

Few data on heat of desorption are available in the literature (Woodburn et al., 1989, Lüers and ten Hulscher, 1996, Wang and Grathwohl, 2009, 2013). Values for ΔH of sorption of micropollutants on solids are usually negative, as well as ΔG the Gibbs energy of adsorption (indicating a spontaneous process). Nevertheless, it was observed that ΔH of sorption is close to zero and become positive when desorption of ‘‘fresh’’ contaminants, or dissolution of pure compounds are considered (Enell et al., 2005). As a result, desorption enthalpies become negative assuming that $\Delta H_{des.} = -\Delta H_{sorption}$. Such values have been found in the

scarce literature on this topic, for Phe and Fla, where $\Delta H_{des.}$ = -58 and -76 $kJmol^{-1}$ respectively, for desorption from aged contaminated material where an insignificant hysteresis between sorption and desorption was observed (ten Hulscher and Cornelissen, 1996, Madlener et al., 2003). Enthalpies arising from both previous assumptions are listed in **table 6**. The dissolution enthalpy of PAH in water was fixed at 16.9 $kJmol^{-1}$, available data of Phe (Kleineidam et al., 2004), and enthalpies of volatilisation of the aqueous PAH mixture were either considered as equivalent to the water heat of volatilisation, 44 $kJmol^{-1}$ at 25°C (2009) or available data (Viamajala et al., 2007).

As shown on **fig. 8**, negative experimental enthalpies ΔH_{SG} are recorded for N, Fla, Ace on both mountain soils. A negative value indicates that desorption is favoured as the temperature increases. Prediction of such values can only be done by using negative desorption data as described above. Because of their low K_{SG} values and high volatility, PAHs as N, Fla, Ace could be considered as ‘‘fresh’’ contaminants, i.e. as fast adsorbed on soils as desorbed, with a short residence time in soils in favour of a “grasshopper” process. On the other hand, for heavy PAHs having the lowest volatility (BghiP, IP, DBahA), ΔH_{SG} values fit quite well with the estimated $\Delta H_{des.}+ \Delta H_{PAH\ vap}$ by using $\Delta H_{des.}$ = -67 $kjmol^{-1}$, average value for Phe and Fla (aged soil). Assumption (i) supports that desorbed PAHs constitute a liquid film of pure compound around solid particles before to volatilise, rather than a water dissolution as expected in assumption (ii). As a consequence, mechanism (i) is also convenient to explain the behaviour of heaviest PAHs having the lowest water solubility: BghiP, IP, DBahA (annex2). The highest soil-gas partition coefficients K_{SG} values for these last PAHs and the use of $\Delta H_{des.}$ from the literature suggest that they originate from an aged PAHs contaminated soil.

According to lack of data and uncertainties, results from **table 6** show that experimental enthalpies of soil-gas exchange mainly agree mechanism (i) for almost all PAHs, whereas mechanism (ii) describes the behaviour of Fla, Pyr, BbF and BkF. Some specific behaviours are also observed with Phe for which enthalpy of volatilisation corresponds to a direct vaporisation of pure substance from both soils without taking account any desorption process. On the other hand, BghiP appears to be desorbed from brownsoil before to be vaporised from its pure substance, whereas on the organosoil, experimental enthalpy of BghiP corresponds to the vaporisation phenomenon of the saturated aqueous solution. For DBahA, the opposite effect is observed vs soils.

K_{SP} temperature dependence

The temperature-dependence of the soil-particulate PAH partition coefficient K_{SP} has been examined in the same way that the soil-gas PAH partition coefficient in order to determine corresponding enthalpies. Because of high uncertainties on slopes of curves log K_{SP} vs 1000/T for both soils ($0.023<R^2<0.665$) enthalpies were not determined. General trends for K_{SP} consist in a slightly increase as the temperature decreases, for a given PAH (**annex 5**). Increasing temperature favours emission of particulate PAHs from both soils. The dehydration of soils with an increase of the temperature allows their takeoff in the air by wind erosion.

Gas - particle partition temperature dependence

Evolution of the ratio K_{SG}/K_{SP}, corresponding to C_P/C_G, versus the temperature is studied on **figure 9** for both soils. As the temperature increases, the C_P/C_G ratio decreases which means that PAHs mainly present onto particles at low temperature are transferred in the gaseous phase at high temperature.

At low temperature from 10°C to 17.5°C, concentrations recovered for less volatile PAHs from Chr to IP are 10 to 34 higher onto particles than in the gas phase for the brunisoil. Same observations can be done on the organosoil with a maximum ratio of C_P/C_G=51 reached for IP. Between 20°C and 25°C, the volatilization phenomenon is governed by gaseous emission with low values of C_P/C_G <<1, except with DBahA, BghiP and IP which still mainly appear in the particulate phase with a maximum concentration $C_P \approx 2 \times C_G$. As the temperature

increases from 30°C to 40°C, C_P/C_G ratios slightly increase for heaviest PAHs in accordance with a better takeoff of particles as the dehydration of soils increases.

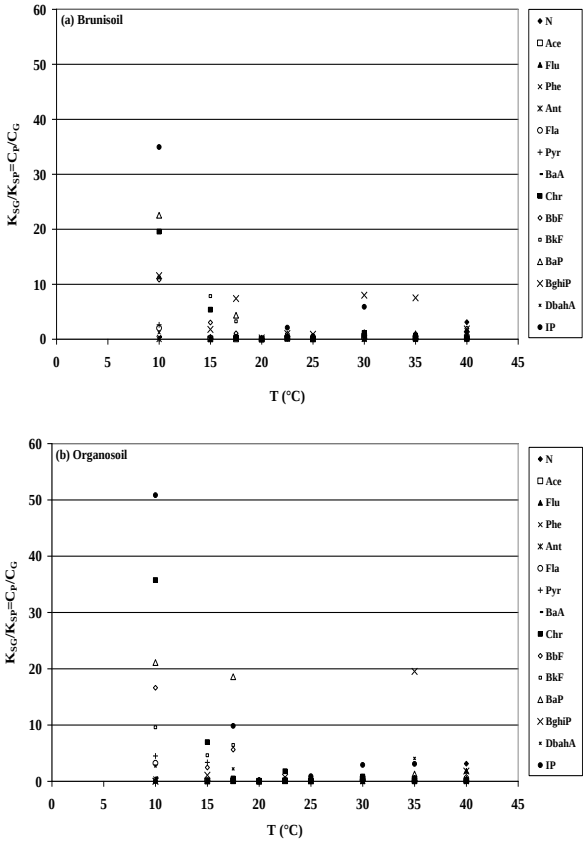
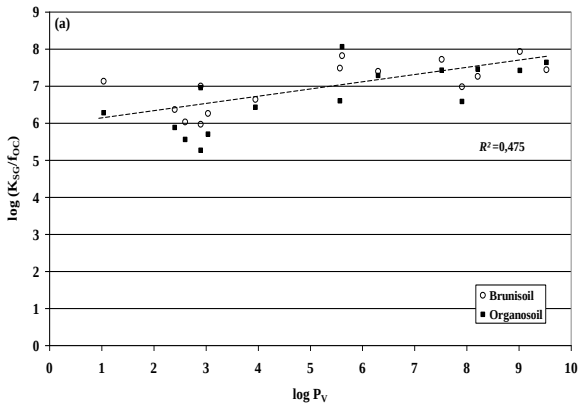


Fig. 9. K_{SG}/K_{SP} of PAHs for (a) brownsoil and (b) organosoil.

Influence of physicochemical properties of PAHs on K_{SG}

From **fig. 7**, it was observed at 20°C , but also whatever the temperature studied between 10°C and 40°C, that the higher the molar mass of PAHs, the higher the K_{SA} ($\approx K_{SG}$) values. K_{SG} can then be correlated to the physicochemical properties of PAHs. As proposed by Hippelein and McLachlan (1998) and Meijer et al. (2003) plots of K_{SG} corrected here to OC content (f_{OC}) were studied vs the vapour pressure P_v of pure PAHs, the supercooled liquid saturation vapour pressure $P_L°$ (Hinckley et al., 1990, Lei et al., 2002) and the octanol-air partition coefficient K_{OA} (Mackay et al., 2006). $P_L°$ usually allows to explain the semi-volatile organics gas/particle partitioning especially for adsorption process on the particle surface and absorption into the organic phase of aerosols particles (Pankow, 1987, 1994, Falconer and Harner, 2000). However, it has been successfully used for soil-air partition (Hippelein and McLachlan, 1998, 2000, Meijer et al., 2003). A work of Xiao and Wania (2003) carried out on the use of $P_L°$ or K_{OA} as the best descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter concluded that both properties were interchangeable. Hippelein and McLachan (1998) showed no evident trend with all previous parameters for the three PAHs studied (Phe, Fla and Pyr). With the 15 PAHs studied in this work (**figure 9**), the best fit of K_{SG}/f_{OC} is obtained vs $P_L°$ (R^2=0.603) at a 99.5% confidence level. This supports that the mechanism involved is not a simple volatilisation phenomenon of pure substances and that interaction of organic compounds with soil matrix have to be taken into account.



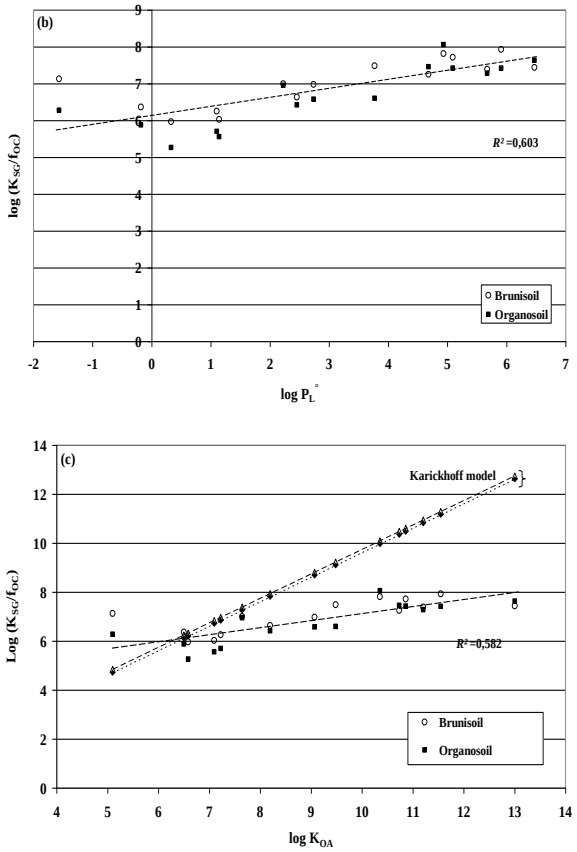


Figure 9. Evolution of K_{SG} corrected from f_{OC} with (a) the vapour pressure, (b) the supercooled vapour pressure and (c) the octanol-air partition coefficient, at 20°C for selected PAHs. Comparison with the Karickhoff model (brownsoil : K_{SG} = 4.75.K_{OA} and organosoil : K_{SG} = 18.3.K_{OA}) is given on (c) with K_{SG}/f_{OC} vs K_{OA}. R^2 data correspond to linear equation including all experimental points from both soils.

As seen on **figure 9**, a unique linear curve for all experimental points can be considered for describing data of both soils studied with $p<0.005$. The OC content then controls the sol-gas partition of PAHs. Since in the literature, K_{OA} is chosen because it corresponds to experimental measures data whereas $P_L°$ are calculated data (Xiao and Wania, 2003), the corresponding final linear equation used for K_{SG} prediction is,

$$\log (K_{SG}/f_{OC}) = 0.26 \times \log K_{OA} + 4.55 \quad (12)$$

Based on f_{OC} and ρ values for each soil, comparison was done on **figure 9 (b)** between eq. 12 and the Karickhoff model (equation (2)) for both soils. Experimental K_{SG} values appear lower than the predicted Karickhoff values. The model is then not fully adapted to describe the behaviour of PAHs partition between soil and gas, in disagreement with results of Hippelein and McLachlan (1998) with Phe, Flu and Pyr. Authors found a good correlation (R^2=0.970) for K_{SA} vs K_{OA} with an experimental slope (eq. (3)) close to 1, as predicted by eq. (2). On the other hand, He at al. (2009) found for Phe and Flu the same divergence with the Karickhoff model as it appears in this work. From their data, the extrapolated slope was 0.35 at 20°C, which is in agreement with our experimental values 0.26. In addition as the temperature increases, He at al. (2009) showed that the slope increases to 0.50 at 30°C. A slope of 0.71 is finally obtained around -15°C when experimental data fit the Karickhoff model.

The intercept values of linear curves which are interpreted as the sorption capacity of the corresponding soil (Hippelein and McLachlan, 1998), show that the Karickhoff model underestimates the sorption phenomenon of pollutants on the solid matrice and its SOM content, but also of the nature of this SOM.

4. Conclusions

This study was dedicated to the temperature influence on the gas-particles partition of Σ_{15} PAHs emitted from two natural Alpine soils, different in terms of organic matter content and initial PAHs stock. It is the first time that such work is done on non amended soils and without a stripping effect as it is encountered in literature. If the direct consequence is an increase of uncertainties, general trends can be drawn.

It is especially shown that mountains soils can be considered as a secondary source of PAHs for atmosphere since they are mainly recovered in the gas phase and in the particulate phase emitted above both soils studied. Higher absolute PAHs concentrations emitted in the gas phase arise from the organosoil where the initial stock of pollutants and the OM content are higher. However, considering emissions corrected to f_{OC}, the release of PAHs in the atmosphere is higher with the OM from brownsoil than with the OM of organosoil. Difference is explained by the nature of the OM which is 100%

composed of fulvic and humic acids for the brownsoil whereas last compounds represent 42% in the organosoil with 58% of humine which are known to sequester hydrophobic pollutants. In accordance with physicochemical properties of PAHs, the most volatile compounds are recovered in the gas phase (from N to Chr, 95% of Σ_{15} PAHs) whereas the less volatile (BbF to IP) are mainly present on particles. Concentrations of particulate PAHs emitted from both soils are quite low compared to gas concentrations, corresponding to 3% and 12% at 20°C of the total emissions from brownsoil and organosoil respectively. At the highest temperature of this work 40°C, the amount of PAHs emitted in the atmosphere from both soils is 2.6% of the initial stock found in soils.

Two partition coefficients K_{SG} and K_{SP} are introduced to characterize the soil-gas and the soil-particle exchange processes respectively, at the soil surface. Both coefficients depend on the nature of PAH, the nature of soil and on the temperature. K_{SG} increases and K_{SP} decreases from N to IP (except the highest volatile PAHs : N and Ace). The higher the OM content, the higher the absolute values of partition coefficients. Evolution of these coefficients with temperature showed that between 20°C and 25°C, the ratio K_{SG}/K_{SP} is low which means that $K_{SA} \approx K_{SG}$. However from 10-17.5°C and 30-40°C, K_{SP} should not be neglected towards K_{SG} especially for heavy PAHs.

With the help of the determination of enthalpies of soil-gas exchange, two mechanisms are suggested for emission of PAH from soils: (i) a desorption with vaporisation of pure liquid substrate from the solid matrix and (ii) an aqueous solubilisation of PAHs in the water film around particles of soil following by the volatilisation of the aqueous mixture.

At ambient temperature 20°C, physicochemical properties of PAHs, especially K_{OA}, partially explain the evolution of K_{SG} corrected to f_{OC} vs the nature of PAH. However, the karickhoff model is not validated which means that other parameters have to be taken into account.

To conclude, we have then demonstrated for Alpine mountain soils that volatilisation rates for PAHs in the gas phase decline significantly with decreasing temperature and that emission of particulate PAHs can not be neglected since they are equivalent to gaseous emissions. Consequently in winter, soils do not appear as a secondary source of PAHs emission whereas summer period favours this behaviour. A complementary work is in progress with on-site studies in Alpine forests soils.

Acknowledgments

The research was financially supported by University of Savoie and Association AEE. Authors thank L. Reinert for BET analyses.

References

Falconer, R.L. and Harner, T., 2000. Comparison of the octanol–air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs. Atmospheric Environment 34, 4043-4046.

Hinckley, D.A., Bidleman, T.F., Foreman, W.T. and Tuschall, J.R., 1990. Determination of vapor pressures for nonpolar and semipolar organic compounds from gas chromatograhic retention data. Journal of Chemical & Engineering Data 35, 232-237.

Hippelein, M. and McLachlan, M.S., 1998. Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical−Chemical Properties. Environmental Science & Technology 32, 310-316.

Hippelein, M. and McLachlan, M.S., 2000. Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 2. Influence of Temperature and Relative Humidity. Environmental Science & Technology 34, 3521-3526.

Lei, Y.D., Chankalal, R., Chan, A. and Wania, F., 2002. Supercooled Liquid Vapor Pressures of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Journal of Chemical & Engineering Data 47, 801-806.

Mackay, D., Ma, K.-C. and S.C., L., Handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals, Second Edition, Vol. I : Introduction and

hydrocarbons, Ed.: CRC Press, Taylor & Francis, 2006, pp. 617-920.
Meijer, S.N., Shoeib, M., Jones, K.C. and Harner, T., 2003. Air−Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 2. Laboratory Measurements of the Soil−Air Partition Coefficient. Environmental Science & Technology 37, 1300-1305.
Pankow, J.F., 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. Atmospheric Environment (1967) 21, 2275-2283.
Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. Atmospheric Environment 28, 185-188.
Xiao, H. and Wania, F., 2003. Is vapor pressure or the octanol–air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter? Atmospheric Environment 37, 2867-2878.

Bibliographie

(2011). Le point sur : L'artificialisation des sols s'opère aux dépens des terres agricoles.

AFNOR, editor (1994). *NF ISO 11465 Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique.*

AFNOR, editor (2005). *Norme FranÃ§aise ISO 10390 : Qualité du sol - Détermination du pH.*

Ahmad, R., Kookana, R. S., Alston, A. M., and Skjemstad, J. O. (2001). The Nature of Soil Organic Matter Affects Sorption of Pesticides. 1. Relationships with Carbon Chemistry as Determined by 13C CPMAS NMR Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 35(5) :878–884.

Air Rhone-Alpes, . (2007). Hydrocarbures aromatiques polycycliques. bilan de la surveillance en air ambiant dans les départements du rhône et de l'isère. 2002 - 2006. page 66.

AIRAQ (2008). Surveillance des métaux dans l'air ambiant. Technical report, AirParif.

Andreae, M. O. (1980). Arsenic in rain and the atmospheric mass balance of arsenic. *Journal of Geophysical Research : Oceans*, 85(C8) :4512–4518.

Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. (1997). Atmospheric aerosols : Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276(5315) :1052–1058.

Applied speciation, . (2013). Arsenic analysis and speciation in soil.

Aschmann, S. M., Reisseil, A., Atkinson, R., and Arey, J. (1998). Products of the gas phase reactions of the oh radical with alpha and beta-pinene in the presence of no. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 103(D19) :25553–25561.

Ashworth, D. J., Moore, J., and Shaw, G. (2008). Effects of soil type, moisture content, redox potential and methyl bromide fumigation on Kd values of radio-selenium in soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(7) :1136–1142.

Atanassova, I. and Brummer, G. W. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of western europe. *Geoderma*, 120 :27 – 34.

Baek, S., Field, R., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., and Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : Sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60 :279–300.

Ball, W. P. and Roberts, P. V. (1991). Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. intraparticle diffusion. *Environmental Science & Technology*, 25(7) :1237–1249.

Ballabio, C. (2009). Spatial prediction of soil properties in temperate mountain regions using support vector regression. *Geoderma*, 151(3-4) :338–350.

Bates, T., Lamb, B., Guenther, A., Dignon, J., and Stoiber, R. (1992). Sulfur emissions to the atmosphere from natural sourees. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14 :315–337.

Behymer, T. D. and Hites, R. A. (1985). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environmental Science & Technology*, 19(10) :1004–1006.

Berset, J. D. and Holzer, R. (1995). Organic Micropollutants in Swiss Agriculture : Distribution of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Soil, Liquid Manure, Sewage Sludge and Compost Samples ; a Comparative Study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59(2) :145–165.

Besombes, J.-L., Maître, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M., and Masclet, P. (2001). Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. *Atmospheric Environment*, 35(35) :6093–6104.

Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., and Fu, J. (2005). Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in urban and rural atmospheres of guangzhou, china. *Atmospheric Environment*, 39(3) :477 – 487.

Birgul, A., Tasdemir, Y., and Cindoruk, S. S. (2011). Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, 101 :341 – 353.

Black, J. J. (1983). Field and laboratory studies of environmental carcinogenesis in niagara river fish. *Journal of Great Lakes Research*, 9(2) :326 – 334.

Bogdal, C., Scheringer, M., Schmid, P., Blauenstein, M., Kohler, M., and Hungerbuhler, K. (2010). Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland : Combining trace analysis and multimedia modeling. *Science of The Total Environment*, 408(17) :3654–3663.

Bohme, F., Rinklebe, J., Stark, H.-J., Wennrich, R., Mothes, S., and Neue, H.-U. (2005). A Simple Field Method to Determine Mercury Volatilization from Soils. Springer Berlin.

Boissard (2010). Modélisation des émissions et des dépôts atmosphériques. CEREA .ENPC.

Bombach, G., Pierra, A., and Klemm, W. (1994). Arsenic in contaminated soil and river sediment. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350(1-2) :49–53.

Bouvier-Brown, N. C., Holzinger, R., Palitzsch, K., and Goldstein, A. H. (2007). Quantifying sesquiterpene and oxygenated terpene emissions from live vegetation using solid-phase microextraction fibers. *Journal of Chromatography A*, 1161 :113 – 120.

Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., and Odabasi, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3) :1093–1102.

BRGM (2004). Synthèse des travaux en r & d en france (1999-2004) sur la thématique de l'arsenic (rapport final).

Brookes, P. (1995). The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals. *Biology and Fertility of Soils*, 19 :269–279.

Brusseau, M. and Rao, P. (1989). The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, 18(9-10) :1691 – 1706.

Bucheli, T. D., Blum, F., Desaules, A., and Gustafsson, O. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 56(11) :1061–1076.

Cabrerizo, A., Dachs, J., and Barcelo, D. (2009). Development of a Soil Fugacity Sampler for Determination of Air-Soil Partitioning of Persistent Organic Pollutants under Field Controlled Conditions. *Environmental Science & Technology*, 43(21) :8257–8263.

Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.-J., Caballero, G., Barcelo, D., and Jones, K. C. (2011a). Factors Influencing the Soil-Air Partitioning and the Strength of Soils as a Secondary Source of Polychlorinated Biphenyls to the Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 45(11) :4785–4792.

Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.-J., Caballero, G., Barcelo, D., and Jones, K. C. (2011b). Ubiquitous Net Volatilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soils and Parameters Influencing Their Soil-Air Partitioning. *Environmental Science & Technology*, 45(11) :4740–4747.

Callen, M., Cruz, M., Lopez, J., Murillo, R., Navarro, M., and Mastral, A. (2008). Long-range atmospheric transport and local pollution sources on pah concentrations in a south european urban area. fulfilling of the european directive. *Water, Air, and Soil Pollution*, 190(1-4) :271–285.

Castro-Jimenez, J., Dueri, S., Eisenreich, S., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., and Zaldivar, J. (2009). Polychlorinated biphenyls (pcbs) in the atmosphere of sub-alpine northern italy. *Environmental Pollution*, 157(3) :1024 – 1032.

Castro-Jimenez, J., Mariani, G., Vives, I., Skejo, H., Umlauf, G., Zaldivar, J., Dueri, S., Messiaen, G., and Laugier, T. (2011). Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (pops) in a mediterranean coastal site (etang de thau, france). *Environmental Pollution*, 159(7) :1948–1956.

CEMC (2011). Centre for Environmental Modelling and Chemistry : an academic research group of Trent University.

Chaboureau, J.-P., Richard, E., Pinty, J.-P., Flamant, C., Di Girolamo, P., Kiemle, C., Behrendt, A., Chepfer, H., Chiriaco, M., and Wulfmeyer, V. (2011). Long-range transport of saharan dust and its radiative impact on precipitation forecast : a case study during the convective and orographically-induced precipitation study (cops). *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137(S1) :236–251.

Chameides, W., Lindsay, R., Richardson, J., and Kiang, C. (1988). The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog : Atlanta as a case study. *Science*, 241 :1473–1475.

Charlot, G. (1966). *Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale*. Masson et Cie.

Choi, S.-D., Shunthirasingham, C., Daly, G. L., Xiao, H., Lei, Y. D., and Wania, F. (2009). Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian mountain air and soil are controlled by proximity to roads. *Environmental Pollution*, 157(12) :3199–3206.

CITEPA (2013). Inventaire des émissions polluantes dans l'atmosphère.

Cogliani, E. (2001). Air pollution forecast in cities by an air pollution index highly correlated with meteorological variables. *Atmospheric Environment*, 35(16) :2871 – 2877.

Commission Européenne, . (2000). Directive 2000/60/ce du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Commission Européenne, . (2004). Directive 2004/107/ce du parlement européen et du conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.

Commission Européenne, . (2008a). Directive 2008/105/ce du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du conseil 82/176/cee, 83/513/cee, 84/156/cee, 84/491/cee, 86/280/cee et modifiant la directive 2000/60/ce.

Commission Européenne, . (2008b). Directive 2008/50/ce du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'europe.

Commission Européenne, . (2013). Review of the eu air policy.

Conférence alpine, . (1991). Protocole d'application de la convention alpine de 1991 dans le domaine de la protection des sols.

Cousins, I. T., Beck, A. J., and Jones, K. C. (1999a). A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of The Total Environment*, 228(1) :5–24.

Cousins, I. T. and Jones, K. C. (1998). Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environmental Pollution*, 102(1) :105–118.

Cousins, I. T., Mackay, D., and Jones, K. C. (1999b). Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. II : model development. *Chemosphere*, 39(14) :2519–2534.

Daly, G. L., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C. G., Castillo, L. E., and Wania, F. (2007). Accumulation of current-use pesticides in neotropical montane forests. *Environmental Science & Technology*, 41(4) :1118–1123.

Daly, G. L. and Wania, F. (2004). Organic Contaminants in Mountains. *Environmental Science & Technology*, 39(2) :385–398.

Das, D., Samanta, G., Mandal, B., Roy Chowdhury, T., Chanda, C., Chowdhury, P., Basu, G., and Chakraborti, D. (1996). Arsenic in groundwater in six districts of west bengal, india. *Environmental Geochemistry and Health*, 18(1) :5–15.

de Miranda, R., Milde, L., and Bichara, A.L.and Cornell, S. (1994). Daily characterization of air temperature and relative humidity profiles in a cocoa plantation. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 29 :p.345–353.

Debry, E. (2010). Modélisation des aérosols atmosphériques - master sge-aqa.

Demircioglu, E., Sofuoglu, A., and Odabasi, M. (2011). Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in izmir, turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1) :328 – 335.

Denys, S. (2002). Modèle de transfert sol-plante des polluants organiques tome 1 : revue bibliographique. Technical report, INERIS.

Desaules, A., Ammann, S., Blum, F., Brandli, R. C., Bucheli, T. D., and Keller, A. (2008). Pah and pcb in soils of switzerland-status and critical review. *J. Environ. Monit.*, 10(11) :1265–1277.

Eckley, C. S., Gustin, M., Lin, C. J., Li, X., and Miller, M. B. (2009). The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes. *Atmospheric Environment*, 44(2) :194–203.

El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S., and Al-Saggaf, W. T. (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80(5) :1587–1597.

Fécan, F., Marticorena, B., and Bergametti, G. (1998). Parametrization of the increase of the aeolian erosion threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid areas. *Annales Geophysicae*, 17(1) :149–157.

Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Liu, S., Trainer, M., Westberg, H., and Zimmerman, P. (1992). Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(4) :389–430.

Fenner, K., Scheringer, M., MacLeod, M., Matthies, M., McKone, T., Stroebe, M., Beyer, A., Bonnell, M., Le Gall, A. C., Klasmeier, J., Mackay, D., van de Meent, D., Pennington, D., Scharenberg, B., Suzuki, N., and Wania, F. (2005). Comparing estimates of persistence and long-range transport potential among multimedia models. *Environmental Science & Technology*, 39(7) :1932–1942.

Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., and Harner, T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*, 31(15) :2289 – 2296.

Franz, T. P., Eisenreich, S. J., and Holsen, T. M. (1998). Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to lake michigan. *Environmental Science & Technology*, 32(23) :3681–3688.

Gabrieli, J., Vallelonga, P., Cozzi, G., Gabrielli, P., Gambaro, A., Sigl, M., Decet, F., Schwikowski, M., Goggeler, H., Boutron, C., Cescon, P., and Barbante, C. (2010). Post 17th-century changes of european pah emissions recorded in high-altitude alpine snow and ice. *Environmental Science & Technology*, 44(9) :3260–3266.

Galarneau, E., Bidleman, T. F., and Blanchard, P. (2006). Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of pahs observed by the integrated atmospheric deposition network (iadn). *Atmospheric Environment*, 40(1) :182 – 197.

Galsomiès, L., Gombert, S., Rausch de Trauben, C., and Leblond, S. (2005). *Pollution atmosphérique par les métaux : Biosurveillance des retombées.*

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., and Ollivon, D. (2002). Atmospheric bulk deposition of pahs onto france : trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, 36(34) :5395 – 5403.

Ghirardello, D., Morselli, M., Semplice, M., and Di Guardo, A. (2010). A dynamic model of the fate of organic chemicals in a multilayered air/soil system : Development and illustrative application. *Environmental Science & Technology*, 44(23) :9010–9017.

Gocht, T., Klemm, O., and Grathwohl, P. (2007). Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in rural areas of southern germany. *Atmospheric Environment*, 41(6) :1315 – 1327.

Gohm, A., Harnisch, F., Vergeiner, J., Obleitner, F., Schnitzhofer, R., Hansel, A., Fix, A., Neininger, B., Emeis, S., and Schafer, K. (2009). Air pollution transport in an alpine valley : Results from airborne and ground-based observations. *Boundary-Layer Meteorology*, 131(3) :441–463.

Goldstein, A. H. and Galbally, I. E. (2007). Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 41(5) :1514–1521.

Goss, K. U. (1993). Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals. *Environmental Science & Technology*, 27(10) :2127–2132.

Gotz, C. W., Scheringer, M., MacLeod, M., Roth, C. M., and Hungerbuhler, K. (2007). Alternative approaches for modeling gas-particle partitioning of semivolatile organic chemicals : Model development and comparison. *Environmental Science & Technology*, 41(4) :1272–1278.

Gouin, T., Mackay, D., Jones, K. C., Harner, T., and Meijer, S. N. (2004). Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution*, 128(1-2) :139–148.

Grimalt, J. O., van Drooge, B. L., Ribes, A., FernÃ¡ndez, P., and Appleby, P. (2004a). Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution*, 131(1) :13–24.

Grimalt, J. O., van Drooge, B. L., Ribes, A., Vilanova, R. M., Fernandez, P., and Appleby, P. (2004b). Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of european high altitude mountain lakes. *Chemosphere*, 54(10) :1549 – 1561.

Grosjean, D., Williams, E. L., and Seinfeld, J. H. (1992). Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls : gas-phase carbonyl products. *Environmental Science & Technology*, 26(8) :1526–1533.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 100(D5) :8873–8892.

Harner, T.and Falconer, R., Bidleman, T. F., Lee, R. G. M., and Jones, K. C. (1999). Using the octanol-air partition coefficient to describe sorption to aerosols. volume 39, pages 431–433.

Harner, T. and Bidleman, T. F. (1996). Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(4) :895–899.

Harner, T. and Bidleman, T. F. (1998). Measurement of octanol-air partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(1) :40–46.

Harner, T., Green, N. J. L., and Jones, K. C. (2000). Measurements of octanol-air partition coefficients for pcdd/fs : A tool in assessing air-soil equilibrium status. *Environmental Science & Technology*, 34(15) :3109–3114.

Harner, T., Mackay, D., and Jones, K. C. (1995). Model of the long-term exchange of pcbs between soil and the atmosphere in the southern u.k. *Environmental Science & Technology*, 29(5) :1200–1209.

Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H., and Washida, N. (1991). Reactions of oh with alpha-pinene and beta-pinene in air : Estimate of global co production from the atmospheric oxidation of terpenes. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 96(D1) :947–958.

He, J. and Balasubramanian, R. (2009). A study of gas/particle partitioning of svocs in the tropical atmosphere of southeast asia. *Atmospheric Environment*, 43(29) :4375 – 4383.

He, X., Chen, S., Quan, X., Liu, Z., and Zhao, Y. (2009a). Temperature-dependence of soil/air partition coefficient for polychlorinated biphenyls at subzero temperatures. *Chemosphere*, 77(10) :1427–1433.

He, X., Chen, S., Quan, X., Zhao, Y., and Zhao, H. (2009b). Temperature-dependence of soil/air partition coefficients for selected polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides over a temperature range of -30 to +30 c. *Chemosphere*, 76(4) :465 – 471.

Hippelein, M. and McLachlan, M. S. (1998). Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties. *Environmental Science & Technology*, 32(2) :310–316.

Hippelein, M. and McLachlan, M. S. (2000). Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 2. Influence of Temperature and Relative Humidity. *Environmental Science & Technology*, 34(16) :3521–3526.

Holzke, C., Dindorf, T., Kesselmeier, J., Kuhn, U., and Koppmann, R. (2006). Terpene emissions from european beech (shape fagus sylvatica.) : Pattern and emission behaviour over two vegetation periods. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55(1) :81–102.

Hung, H., Blanchard, P., Halsall, C., Bidleman, T., Stern, G., Fellin, P., Muir, D., Barrie, L., Jantunen, L., Helm, P., Ma, J., and Konoplev, A. (2005). Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (pcbs), organochlorine (oc) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in the canadian arctic : Results from a decade of monitoring. *Science of The Total Environment*, 342 :119 – 144.

Hung, H., Kallenborn, R., Breivik, K., Su, Y., Brorstrom-Lunden, E., Olafsdottir, K., Thorlacius, J. M., Leppanen, S., Bossi, R., Skov, H., Mano, S., Patton, G. W., Stern, G., Sverko, E., and Fellin, P. (2010). Atmospheric monitoring of organic pollutants in the arctic under the arctic monitoring and assessment programme (amap) : 1993-2006. *Science of The Total Environment*, 408(15) :2854 – 2873.

INERIS (2003). Plomb et ses dérivés.

INERIS (2006). Nickel et ses dérivés.

INERIS (2008). Données technico-économiques sur les substances chimiques en france : Arsenic et composés inorganiques : Panorama des principaux émetteurs. page 64p.

INERIS (2011a). Cadmium et ses dérivés.

INERIS (2011b). Données technico-économiques sur les substances chimiques en france : Les polychlorobiphenyles (pcb). page 89p.

Jaarsveld, J. (1996). The dynamic exchange of pollutants at the air-soil interface and its impact on long range transport. In Gryning, S.-E. and Schiermeier, F., editors, *Air Pollution Modeling and Its Application XI*, volume 21, pages 333–344. Springer US.

Jacq, F. (2012). Bulletin climatique rhône-alpes. Technical report, Météo France.

Jaffrezo, J. and al. (2003). Pollution des vallées alpines (pova).

Jaffrezo, J., Clain, M., and Masclet, P. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of greenland. geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment*, 28(6) :1139 – 1145.

Jensen, H., Reimann, C., Finne, T. E., Ottesen, R. T., and Arnoldussen, A. (2007). PAH-concentrations and compositions in the top 2Â cm of forest soils along a 120Â km long transect through agricultural areas, forests and the city of Oslo, Norway. *Environmental Pollution*, 145(3) :829–838.

John, W. (2011). *Size Distribution Characteristics of Aerosols*, pages 41–54. John Wiley & Sons, Inc.

Jones, K. C., Stratford, J. A., Waterhouse, K. S., and Vogt, N. B. (1989). Organic contaminants in welsh soils : polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 23(5) :540–550.

Junge, C. (1977). In fate of pollutants in the air and water environments. *Wiley Interscience*.

Kaiser, A. (2009). Origin of polluted air masses in the alps. an overview and first results for monarpop. *Environmental Pollution*, 157(12) :3232 – 3237.

Kalberer, M., Henne, S., Prevot, A. S. H., and Steinbacher, M. (2004). Vertical transport and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alpine Valley. *Atmospheric Environment*, 38(37) :6447–6456.

Kang, H. and Freeman, C. (2002). The influence of hydrochemistry on methane emissions from two contrasting northern wetlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1-4) :263–272.

Kang, J.-H., Choi, S.-D., Park, H., Baek, S.-Y., Hong, S., and Chang, Y.-S. (2009). Atmospheric deposition of persistent organic pollutants to the east rongbuk glacier in the himalayas. *Science of The Total Environment*, 408(1) :57–63.

Karickhoff, S. W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10(8) :833 – 846.

Kaupp, H. and McLachlan, M. S. (2000). Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (pcdd/fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) within the full size range of atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 34(1) :73 – 83.

Kesselmeier, J. and Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (voc) : An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33 :23–88.

Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles : a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6) :575 – 588.

Kleineidam, S., Rugner, H., and Grathwohl, P. (2004). Desorption kinetics of phenanthrene in aquifer material lacks hysteresis. *Environmental Science & Technology*, 38(15) :4169–4175.

Koblizkova, M., Ruzickova, P., Cupr, P., Komprda, J., Holoubek, I., and Klaova, J. (2009). Soil Burdens of Persistent Organic Pollutants : Their Levels, Fate, and Risks. Part IV. Quantification of Volatilization Fluxes of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Contaminated Soil Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 43(10) :3588–3595.

Krauss, M., Wilcke, W., and Zech, W. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils : depth distribution as indicator of different fate. *Environmental Pollution*, 110(1) :79 – 88.

Kurt-Karakus, P. and Jones, K. C. (2006). Microcosm studies on the air-soil exchange of hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyls. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(12) :1227–1234.

Kurt-Karakus, P. B., Bidleman, T. F., Staebler, R. M., and Jones, K. C. (2006). Measurement of DDT Fluxes from a Historically Treated Agricultural Soil in Canada. *Environmental Science & Technology*, 40(15) :4578–4585.

Lang, N. and Smith, S. (2007). Influence of soil type, moisture content and biosolids application on the fate of escherichia coli in agricultural soil under controlled laboratory conditions. *Journal of Applied Microbiology*, 103(6) :2122–2131.

Le Roux, G., Pourcelot, L., Masson, O., Duffa, C., Vray, F., and Renaud, P. (2008). Aerosol deposition and origin in french mountains estimated with soil inventories of 210pb and artificial radionuclides. *Atmospheric Environment*, 42(7) :1517–1524.

Leach, K. B., Kamens, R. M., Strommen, M. R., and Jang, M. (1999). Partitioning of semivolatile organic compounds in the presence of a secondary organic aerosol in a controlled atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33 :241–264.

Lei, Y. D., Chankalal, R., Chan, A., and Wania, F. (2002). Supercooled Liquid Vapor Pressures of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(4) :801–806.

Lei, Y. D. Y. D. and Wania, F. (2004). Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals-. *Atmospheric Environment*, 38(22) :3557–3571.

Lewtas, J. and J., G. (1990). Complex mixtures of urban air pollutants : identification and comparative assessment of mutagenic and tumorigenic chemicals and emission sources. *IARC Sci Publ.*, 104(0300-5038).

Linders, J., Mensink, H., Stephenson, G., Wauchope, D., and Racke, K. (2000). Foliar interception and retention values after pesticide application. a proposal for standardized values for environmental risk assessment. *Pure and Applied Chemistry*, 72(11) :pp. 2199–2218.

Luers, F. and ten Hulscher, T. (1996). Temperature effect on the partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between natural organic carbon and water. *Chemosphere*, 33(4) :643 – 657.

Macdonald, R., Mackay, D., and Hickie, B. (2002). Peer reviewed : Contaminant amplification in the environment. *Environmental Science & Technology*, 36(23) :456A–462A.

Mackay, D. (2001). *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach.* CRC Press, Broken South Parkway, 2e edition.

Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., and Cowan, C. E. (1996). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(9) :1627–1637.

Mackay, D., Paterson, S., and Shiu, W. (1992). Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. *Chemosphere*, 24(6) :695 – 717.

Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., and Lee, S. C. (2006). *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, volume 2. Taylors & Francis.

Mandalakis, M., Besis, A., and Stephanou, E. G. (2009). Particle-size distribution and gas/particle partitioning of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban areas of greece. *Environmental Pollution*, 157(4) :1227 – 1233.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., and Stephanou, E. G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, pahs, pcbs and pcdd/fs in the atmosphere of athens (greece). *Atmospheric Environment*, 36(25) :4023 – 4035.

Manning, B. A. and Martens, D. A. (1997). Speciation of arsenic(iii) and arsenic(v) in sediment extracts by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environmental Science & Technology*, 31(1) :171–177.

Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., and Jaffrezo, J. L. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in the atmospheres of two french alpine valleys : sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(5) :1167–1181.

Marschner, B. (1999). Sorption von polyzyklischen aromatischen kohlenwasserstoffen (pak) und polychlorierten biphenylen (pcb) im boden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162(1) :1–14.

Masclet, P., Hoyau, V., Jaffrezo, J., and Cachier, H. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of greenland. part i : superficial snow. *Atmospheric Environment*, 34(19) :3195 – 3207.

Masson, O., Piga, D., Gurriaran, R., and Amico, D. D. (2010). Impact of an exceptional saharan dust outbreak in france : Pm10 and artificial radionuclides concentrations in air and in dust deposit. *Atmospheric Environment*, 44(20) :2478 – 2486.

Mathieu, C. and Pieltain, F. (2003). *Analyse chimique des sols : Méthodes choisies.*

Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere : a review. *Science of The Total Environment*, 249 :297 – 312.

McLachlan, M. S. and Horstmann, M. (1998). Forests as Filters of Airborne Organic Pollutants : A Model. *Environmental Science & Technology*, 32(3) :413–420.

Meijer, S. N., Shoeib, M., Jantunen, L. M. M., Jones, K. C., and Harner, T. (2003a). Air-Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 1. Field Measurements Using a Novel in Situ Sampling Device. *Environmental Science & Technology*, 37(7) :1292–1299.

Meijer, S. N., Shoeib, M., Jones, K. C., and Harner, T. (2003b). Air-Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 2. Laboratory Measurements of the Soil-Air Partition Coefficient. *Environmental Science & Technology*, 37(7) :1300–1305.

Meyer, T. and Wania, F. (2008). Organic contaminant amplification during snowmelt. *Water Research*, 42 :1847 – 1865.

Migaszewski, Z. M., Galuszka, A., and Paslawski, P. (2002). Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. *Environment International*, 28(4) :303–313.

Ministère de l'Agriculture et de l'agroalimentaire, . (2013). Le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages des matières fertilisantes et des supports de culture homologués en france.

Moeckel, C., Thomas, G. O., Barber, J. L., and Jones, K. C. (2008). Uptake and storage of pcbs by plant cuticles. *Environmental Science & Technology*, 42(1) :100–105.

Motelay-M., A., Garban, B., Tiphagne-larcher, K., Chevreuil, M., and Ollivon, D. (2006). Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of le havre (france) : Transport and fate of pahs from the atmosphere to the outlet. *Water Research*, 40(10) :1995 – 2006.

Motelay-M., A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M., Blanchard, M., and Chevreuil, M. (2004). Distribution and spatial trends of pahs and pcbs in soils in the seine river basin, france. *Chemosphere*, 55(4) :555 – 565.

Murray, C. J. and Lopez, A. D. (1997). Global mortality, disability, and the contribution of risk factors : Global burden of disease study. *The Lancet*, 349 :1436 – 1442.

Nam, J. J., Thomas, G. O., Jaward, F. M., Steinnes, E., Gustafsson, O., and Jones, K. C. (2008). PAHs in background soils from Western Europe : Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, 70(9) :1596–1602.

Ngwabie, N. M., Schade, G. W., Custer, T. G., Linke, S., and Hinz, T. (2007). Volatile organic compound emission and other trace gases from selected animal buildings. *Landbauforschung Volkenrode*, 57 :273–284.

Nikolaou, K., Masclet, P., and Mouvier, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere : A critical review. *Science of The Total Environment*, 32(2) :103 – 132.

Nizzetto, L., Jarvis, A., Brivio, P. A., Jones, K. C., and Di Guardo, A. (2008). Seasonality of the air-forest canopy exchange of persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 42(23) :8778–8783.

Nizzetto, L., Jones, K. C., Gramatica, P., Papa, E., Cerabolini, B., and Di Guardo, A. (2006). Accumulation of persistent organic pollutants in canopies of different forest types : Role of species composition and altitudinal-temperature gradient. *Environmental Science & Technology*, 40(21) :6580–6586.

Novak, J. and Pierce, T. (1993). Natural emissions of oxidant precursors. *Water, Air, and Soil Pollution*, 67(1-2) :57–77.

Nriagu, J. and Becker, C. (2003). Volcanic emissions of mercury to the atmosphere : global and regional inventories. *Science of The Total Environment*, 304 :3 –12.

Observatoire des Résidus de Pesticides, a. (2013). Base de données sur les pesticides.

Observatoire des Territoires de la Savoie, a. (2013). Espaces agricoles et agriculture en savoie.

Observatoire Régionale de la Santé Rhône Alpes, a. (2007). Les pesticides.

Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., and Ornektekin, S. (2010). Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron-steel plant emissions in an industrial region in turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1-4) :375–388.

Odabasi, M., Cetin, E., and Sofuoglu, A. (2006). Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of pahs as a function of temperature : Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40(34) :6615 – 6625.

Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Tasdemir, Y., and Holsen, T. M. (1999). Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler. *Environmental Science & Technology*, 33(3) :426–434.

Offenberg, J. H. and Baker, J. E. (2002). The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs). *Atmospheric Environment*, 36(7) :1205 – 1220.

Onken, B. M. and Hossner, L. R. (1995). Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *J. Environ. Qual.*, 24(2) :373–381.

ONU (1992). Déclaration de rio sur l'environnement et le développement.

ONU (2001). Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.

Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Mikkelson, P., Rantio, T., and Wania, F. (1999). Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature. *Chemosphere*, 39(5) :811–832.

Pan, B., Xing, B., Tao, S., Liu, W., Lin, X., Xiao, Y., Dai, H., Zhang, X., Zhang, Y., and Yuan, H. (2007). Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption. *Chemosphere*, 68(7) :1262 – 1269.

Pankow, J. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 21 :2275 – 2283.

Pankow, J. F. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28(2) :185 – 188.

Pankow, J. F. (1998). Further discussion of the octanol/air partition coefficient koa as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmospheric Environment*, 32(9) :1493 – 1497.

Pankow, J. F. and Bidleman, T. F. (1992). Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle paritioning and vapor pressure-i. theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment*, 26 :p. 1071–1080.

Pernelet Joly, V. (2008). La composition chimique des particules atmosphériques : quels composants participent à la nocivité des particules ?

Pichler, M., Guggenberger, G., Hartmann, R., and Zech, W. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types. *Environmental Science and Pollution Research*, 3(1) :24–31.

Piot, C. (2011). *Polluants atmosphériques organiganiques particulaires en Rhone-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions.* PhD thesis, Université de Grenoble, Grenoble.

Pongratz, R. (1998). Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 224 :133 – 141.

Putaud, J. P., Dingenen, R. V., Acqua, A. D., Raes, F., E.Matta, Decesari, S., Facchini, M., and Fuzzi, S. (2004). Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in monte cimone (i) during minatroc. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4 :889–902.

Qi, S., Alonso, C., Suidan, M., and Sayles, G. (2006). Pcb volatilization from sediments. *Journal of Environmental Engineering*, 132(1) :102–111.

Radolph, A. D. and Larson, M. A. (1971). *Theory of Particulate Processes. Analysis and Techniques of continuous crystallization.* Academic Press.

Rasmussen, R. A. (1972). What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution ? *Journal of the Air Pollution Control Association*, 22(7) :537–543.

Ribes, S., Van Drooge, B., Dachs, J., Gustafsson, O., and Grimalt, J. O. (2003). Influence of Soot Carbon on the Soil-Air Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 37(12) :2675–2680.

Rinklebe, J., During, A., Overesch, M., Du Laing, G., Wennrich, R., Stark, H.-J., and Mothes, S. (2009a). Dynamics of mercury fluxes and their controlling factors in large Hg-polluted floodplain areas. *Environmental Pollution*, 158(1) :308–318.

Rinklebe, J., During, A., Overesch, M., Wennrich, R., Stark, H.-J., Mothes, S., and Neue, H.-U. (2009b). Optimization of a simple field method to determine mercury volatilization from soils–Examples of 13 sites in floodplain ecosystems at the Elbe River (Germany). *Ecological Engineering*, 35(2) :319–328.

Rossini, P., Guerzoni, S., Matteucci, G., Gattolin, M., Ferrari, G., and Raccanelli, S. (2005). Atmospheric fall-out of pops (pcdd-fs, pcbs, hcb, pahs) around the industrial district of porto marghera, italy. *Science of The Total Environment*, 349(1-3) :190 – 200.

Roth, C. M., Goss, K.-U., and Schwarzenbach, R. P. (2002). Adsorption of a diverse set of organic vapors on the bulk water surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 252(1) :21 – 30.

Roth, C. M., Goss, K.-U., and Schwarzenbach, R. P. (2005). Sorption of a diverse set of organic vapors to urban aerosols. *Environmental Science & Technology*, 39(17) :6638–6643.

Sadiki, M. and Poissant, L. (2008). Atmospheric concentrations and gas-particle partitions of pesticides : Comparisons between measured and gas-particle partitioning models from source and receptor sites. *Atmospheric Environment*, 42(35) :8288 – 8299.

Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils : An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93(1-4) :117–136.

Schnitzhofer, R., Norman, M., Wisthaler, A., Vergeiner, J., Harnisch, F., Gohm, A., Obleitner, F., Fix, A., Neininger, B., and Hansel, A. (2009). A multimethodological approach to study the spatial distribution of air pollution in an alpine valley during wintertime. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(10) :3385–3396.

Schwarz, K., Gocht, T., and Grathwohl, P. (2011). Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems. *Environmental Pollution*, 159(1) :133 – 139.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change (2nd Edition)*. John Wiley & Sons.

Semeena, V. S. and Lammel, G. (2005). The significance of the grasshopper effect on the atmospheric distribution of persistent organic substances. *Geophysical Research Letters*, 32(7).

Simcik, M. F., Franz, T. P., Zhang, H., and Eisenreich, S. J. (1998). Gas-particle partitioning of pcbs and pahs in the chicago urban and adjacent coastal atmosphere : States of equilibrium. *Environmental Science & Technology*, 32(2) :251–257.

Slinn, W. (1978). Parameterizations for resuspension and for wet and dry deposition of particles and gases for use in radiation dose calculations. *Nuclear Safety*, 19(2) :205–19.

Streets, D. G., Bond, T. C., Carmichael, G. R., Fernandes, S. D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S. M., Tsai, N. Y., Wang, M. Q., Woo, J.-H., and Yarber, K. F. (2003). An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 108(D21).

Su, Y. and Hung, H. (2010). Inter-laboratory comparison study on measuring semi-volatile organic chemicals in standards and air samples. *Environmental Pollution*, 158(11) :3365–3371.

Su, Y., Lei, Y. D., Wania, F., Shoeib, M., and Harner, T. (2006). Regressing gas/particle partitioning data for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 40(11) :3558–3564.

Sweetman, A. J., Valle, M. D., Prevedouros, K., and Jones, K. C. (2005). The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs) : interpreting and modelling field data. *Chemosphere*, 60(7) :959–972.

Tasdemir, Y. and Esen, F. (2007). Dry deposition fluxes and deposition velocities of pahs at an urban site in turkey. *Atmospheric Environment*, 41(6) :1288 – 1301.

Transalpair (2013). L'air et la pollution, collaboration france-suisse-italie.

Tremolada, P., Parolini, M., Binelli, A., Ballabio, C., Comolli, R., and Provini, A. (2009a). Preferential retention of POPs on the northern aspect of mountains. *Environmental Pollution*, 157(12) :3298–3307.

Tremolada, P., Parolini, M., Binelli, A., Ballabio, C., Comolli, R., and Provini, A. (2009b). Seasonal changes and temperature-dependent accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in high-altitude soils. *Science of The Total Environment*, 407(14) :4269–4277.

United Nations Economic Commission for Europe, . (1998). Convention sur l'accès à l'information, la participation du public au processus décisionnel et l'accès à la justice en matière d'environnement.

University of Hertfordshire, . (2013). Pesticides properties databases.

van Drooge, B. L., Grimalt, J. O., Camarero, L., Catalan, J., Stuchlik, E., and Torres Garcia, C. J. (2004). Atmospheric Semivolatile Organochlorine Compounds in European High-Mountain Areas (Central Pyrenees and High Tatras). *Environmental Science & Technology*, 38(13) :3525–3532.

Vega, F. A., Andrade, M. L., and Covelo, E. F. (2009). Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons : Comparison of linear regression and tree regression analyses. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3) :522–533.

Vergnoux, A., Malleret, L., Asia, L., Doumenq, P., and Theraulaz, F. (2010). Impact of forest fires on PAH level and distribution in soils. *Environmental Research*, In Press, Corrected Proof.

Viamajala, S., Peyton, B. M., Richards, L. A., and Petersen, J. N. (2007). Solubilization, solution equilibria, and biodegradation of pahs under thermophilic conditions. *Chemosphere*, 66(6) :1094 – 1106.

Wang, D., Yang, M., Jia, H., Zhou, L., and Li, Y. (2008). Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air of dalian areas, china : an assessment of soil-air exchange. *J. Environ. Monit.*, 10 :1076–1083.

Wang, G. and Grathwohl, P. (2009). Activation energies of phenanthrene desorption from carbonaceous materials : Column studies. *Journal of Hydrology*, 369(3-4) :234 – 240.

Wang, G. and Grathwohl, P. (2013). Isosteric heats of sorption and desorption of phenanthrene in soils and carbonaceous materials. *Environmental Pollution*, 175(0) :110 – 116.

Wang, W., Simonich, S., Giri, B., Chang, Y., Zhang, Y., Jia, Y., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Li, W., Cao, J., and Lu, X. (2011). Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China. *Science of The Total Environment*, 409(15) :2942–2950.

Wania, F. and Westgate, J. N. (2008). On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals. *Environmental Science & Technology*, 42(24) :9092–9098.

Weast, R. C. (1969). Handbook of chemistry and physics. *The American Journal of the Medical Sciences*, 257(6).

Weiss, P., Lorbeer, G., and S, S. (2000). Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote austrian forest sites. *Chemosphere*, 40 :1159 – 1171.

Weiss, P., Weisshl, M., Offenthaler, I., and Bassan, R. (2006). Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent and other Organic Pollutants - Technical report. Technical report, MONARPOP.

White, J. C., Hunter, M., Nam, K., Pignatello, J. J., and Alexander, M. (1999). Correlation between biological and physical availabilities of phenanthrene in soils and soil humin in aging experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(8) :1720–1727.

Wilcke, W. (2000). Synopsis polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in soil : a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3) :229–248.

Wilcke, W., Zech, W., and Kobza, J. (1996). Pah-pools in soils along a pah-deposition gradient. *Environmental Pollution*, 92(3) :307 – 313.

Wong, F., Harner, T., Liu, Q.-T., and Diamond, M. L. (2004). Using experimental and forest soils to investigate the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along an urban-rural gradient. *Environmental Pollution*, 129(3) :387–398.

Woodburn, K. B., Lee, L. S., Rao, P. S. C., and Delfino, J. J. (1989). Comparison of sorption energetics for hydrophobic organic chemicals by synthetic and natural sorbents from methanol/water solvent mixtures. *Environmental Science & Technology*, 23(4) :407–413.

Wu, S. C. and Gschwend, P. M. (1986). Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 20(7) :717–725.

Xiao, H. and Wania, F. (2003). Is vapor pressure or the octanol air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter-. *Atmospheric Environment*, 37(20) :2867–2878.

Yang, Y., Zhang, N., Xue, M., and Tao, S. (2010). Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environmental Pollution*, 158(6) :2170–2174.

Yu, H. and Yu, J. Z. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of guangzhou, china : Size distribution characteristics and size-resolved gas-particle partitioning. *Atmospheric Environment*, 54(0) :194 – 200.

Zhang, K., Zhang, B.-Z., Li, S.-M., and Zeng, E. Y. (2011). Regional dynamics of persistent organic pollutants (pops) in the pearl river delta, china : Implications and perspectives. *Environmental Pollution*, 159(10) :2301 – 2309.

Résumé

Les composés semi-volatils, organiques et inorganiques, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement. Bien que la plupart soit d'origine anthropique, une partie peut être produite naturellement (certains HAP et métaux). Du fait de leur persistance et de leur faible dégradabilité, ces polluants sont transportés, dans l'atmosphère, à plus ou moins longue distance de leurs sources d'émission, se déposent dans différents médias (végétation, eau, sol), où ils sont stockés temporairement ou définitivement. Par l'intermédiaire de cycles géochimiques (succession de dépôts-émission), ils contaminent l'ensemble de l'environnement, y compris les milieux les plus reculés. Le travail réalisé a permis d'étudier la spéciation et le devenir des polluants à l'interface sol-air, en plaine et en zone de montagne. Une triple approche a été menée pour définir le rôle du sol dans le piégeage ou la volatilisation des polluants. La première partie du travail a consisté à déterminer, en microcosme, les principaux paramètres contrôlant les émissions des sols de montagne, dont la température, l'humidité de l'air, la teneur en matière organique et la fraction en eau du sol. À partir de ces mesures, une approche thermodynamique a permis de prédire le mécanisme de transfert des HAP en fonction des propriétés physicochimiques des composés ciblés et des sols. En parallèle, des essais de terrain ont permis : (i) de préciser la nature des polluants rencontrés dans l'air et les sols de chaque site ; (ii) de déterminer le mode de contamination ; (iii) d'estimer la variabilité saisonnière des échanges à l'interface sol-air. Un nouveau préleveur a été développé pour estimer les émissions des composés volatils des sols en phases particulaire et gazeuse. Des bilans matières ont été établis pour préciser le rôle du sol. Une dernière approche par modélisation finalise le travail. A partir des mesures réalisées sur le terrain et en laboratoire, deux modèles, SOIL et LEVEL, ont été utilisés permettant de : (i) de prédire la répartition d'un composé dans l'environnement ou dans les fractions du sol ; (ii) d'estimer les voies de perte et d'échanges entre le sol et l'atmosphère. Ces simulations ont finalement été comparées aux données expérimentales pour vérifier la validation.

Abstract

Organic and inorganic semi-volatile compounds, are found in the different compartments of the environment. While most of these pollutants are of anthropogenic origin, one part is produced naturally (some PAHs and metals). Because of their persistence and low degradability, these compounds are transported in the atmosphere, by a long range transport far from their emission sources. They deposit in various media (vegetation, water, soil), where they are stored temporarily or definititaly. Through geochemical cycles (succession of deposit-emission), they contaminate all the environment, including remote areas. The aim of this research is to study the speciation and the fate of pollutants at the soil-air interface, in sub-urban and mountain areas. A specific approach was carried out to define the role of soil in the trapping or remobilization of pollutants. The first part of the work is done in microcosm in order to identify key parameters that control the emissions of PAHs from mountain soils. Four parameters have been studied : temperature, humidity of air, organic matter content and soil moisture. From measurements, a thermodynamic approach predicted the mechanism involve in close relationship with the physicochemical properties of the compounds and soils. In parallel, field experiments : (i) clarified the nature of the pollutants found in the air and soil of each site, (ii) determined the mode of contamination ; (iii) estimated the seasonal variability of exchanges at the soil-air interface. Based on a litterature survey, a new sampler has been developed to estimate emissions from soils on particulate matter and in gaseous phases. Mass balances allowed to specify the role of the soil. A final modeling approach finalized the work. From experimental measurements got on site and in laboratory, two models available online, have been used : (i) to predict the distribution of a compound in the overall environment or specifically in the soil fractions, (ii) and to estimate the loss pathways and exchanges between soil and atmosphere. Data from simulations were compared with experimental results to valid both models towards soils studied.

Keyword : Semi-volatils compounds, soil-air exchanges, Mountain, polluted area.