

Afrique SCIENCE 10(3)(2014)60-72 ISSN 1813-548X, http://www.afriquescience.info

60

Détermination d'une couche superficielle de sol favorable au transfert du Trichloréthylène (TCE) vers l'atmosphère

Samuel OUOBA^{1*}, Alfa Oumar DISSA¹, Moussa SOUGOTI¹, Fabien CHERBLANC², Jean-Claude BENET² et Jean KOULIDIATI¹

Laboratoire de physique et de chimie de l'environnement, UFR-SEA, Université de Ouagadougou, Burkina Faso, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso ²Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, UMR CNRS 5508, Université Montpellier 2, Cc 048, Place Eugène Bataillon, 34000 Montpellier, France

Résumé

L'intérieur de laquelle les mécanismes de transport du trichloréthylène (TCE) vers l'atmosphère sont favorables. En prenant en compte dans un modèle de simulation certains paramètres clés du sol déterminés expérimentalement, on a pu non seulement montrer que les effets hygroscopiques modifient le comportement du TCE mais aussi et surtout que ces mécanismes de transfert sont plus favorables dans une couche limite qu'on a appelée couche superficielle. Les résultats montrent clairement que les transferts sont plus importants dans une couche limite du sol au de-là de laquelle ce transfert s'amenuise. En d'autres termes, l'atmosphère ambiante influence les mécanismes d'évaporation par l'intermédiaire de la température et de l'humidité relative lorsque celui-ci se trouve dans la couche dite couche superficielle. En revanche, cette influence de l'atmosphère ambiante se réduit à mesure que le TCE s'infiltre en profondeur. Au de-là de 0,8 mètre de profondeur, le milieu ambiant semble jouer un rôle moins important et les mécanismes d'atténuation naturelles sont d'avantage très faibles favorisant ainsi la persistance du TCE dans le sol.

Mots-clés : couche superficielle, trichloréthylène, transfert, sol, atténuation naturelle.

Abstract

Determination of a surface layer of soil favorable to the transfer of Trichloroethylene (TCE) to the atmosphere

The objective of this paper is to show that in unsaturated soil, there is a superficial layer of soil within which the transport mechanisms of trichloroethylene (TCE) to the atmosphere are favorable. Taking into account, in a simulation model, soil parameters determined experimentally we have shown that hygroscopic effects can modify the behavior of TCE in soil. Our results also show that transfer mechanisms of TCE are more favorable in a boundary layer that can be called surface layer. In other words, the ambient atmosphere influences mechanisms of evaporation via temperature and relative humidity when the TCE is in the surface layer of soil.

^{*} Correspondance, courriel: samuel_ouobal@yahoo.fr

However, the influence of ambient atmosphere decreases when the TCE seeps deep. After 0.8 meter of deep, the environment plays a less important role and the natural attenuation mechanisms are very small favoring the persistence of the TCE in the soil.

Keywords: surface layer, trichloroethylene, transfer, soil, natural attenuation.

Nomenclature

 $egin{array}{lll} oldsymbol{v}_\ell & : & ext{volume du liquide} \ oldsymbol{v}_e & : & ext{volume d'eau} \end{array}$

 $ho_{\scriptscriptstyle
ho}$: masse volumique du liquide

 ho_e : masse volumique apparente de l'eau ho_s^* : masse volumique réelle de l'eau $\hat{
ho}_e$: flux de changement de phase d'eau

 P_{e} : pression d'eau liquide

g : intensité du vecteur champ de pesanteur

 K_{ns} : perméabilité du sol

 K_{sat} : perméabilité à saturation du sol

w : teneur en eau

 w_r : teneur en eau résiduelle w_{sat} : teneur en eau de saturation

 λ : paramètre adimensionnel caractéristique du sol

s : succion du sol

 P_g : pression de la phase gazeuse ho_s : masse volumique apparente du sol ho_s^* : masse volumique réelle du sol

 M_e : masse molaire de l'eau R : constante des gaz parfaits P_v : pression de vapeur d'eau P_{veq} : pression de vapeur d'équilibre P_{vsat} : pression de vapeur saturante

L : coefficient de changement de phase d'eau

 a_w : activité de l'eau

 ho_{ge} : masse volumique de la vapeur d'eau J_{ge} : flux de diffusion de la vapeur d'eau

 $\hat{
ho}_{qe}$: flux de changement de phase dans la phase gazeuse

T : Température

 D_{va} : coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air

 ho_{Te} : masse volumique du TCE liquide

 J_{Te} : flux de diffusion du TCE dans la phase liquide

 $\widehat{
ho}_{Te}$: flux de changement de phase du TCE en phase liquide

 C_T : concentration du TCE en phase aqueuse

 D_{Te} : coefficient de diffusion du TCE dans la phase aqueuse

 P_{Tea} : pression de vapeur d'équilibre du TCE

 M_T : masse molaire du TCE

 ϕ_g : fraction volumique du gaz dans le sol L_T : coefficient de changement de phase du TCE K_H^s : constante de Henry du TCE dans le sol ho_{Tg} : masse volumique du TCE en phase gazeuse

 $J_{T\,q}$: flux de diffusion du TCE dans la phase gazeuse

 $\hat{
ho}_{Ta}$: flux de changement de phase du TCE en phase gazeuse

1. Introduction

Dans les sols, les Composés Organiques Volatiles (COV), comme le Trichloréthylène (TCE), se présentent essentiellement sous deux formes à savoir une forme aqueuse et une forme gazeuse [1-5] et le passage entre la phase liquide et la phase vapeur est appelé changement de phase. Les travaux antérieurs consacrés au transfert des composés organiques volatiles et à l'étude de la pollution des sols par les COV ont, soit concernés la zone saturée du sol, soit ne prennent pas en compte le changement de phase qui, pourtant joue un rôle important dans les processus de transfert [6, 7]. Dans la partie saturée du sol, le caractère libre de l'eau rend possible l'application des lois classiques d'équilibre, entre la phase liquide et la phase gazeuse. Dans les régions arides en revanche, les faibles teneurs en eau se traduisent par des effets hygroscopiques et l'eau se retrouve partiellement adsorbée sur la phase solide ce qui modifie fortement ses propriétés mécaniques et thermodynamiques. Or, des études récentes ont montré que les effets hygroscopiques modifient les lois d'équilibre à l'interface liquide-gaz et les mécanismes de transfert d'eau [8, 9] et aussi que les phénomènes d'adsorption de la phase gazeuse par les particules solides du sol sont plus importants pour des teneurs en eau faibles [10-13]. Ainsi, après avoir établi les équations de transfert relatives à l'eau et au TCE, des paramètres phénoménologiques ont été introduits dans un modèle numérique que nous avons validé en comparant les résultats expérimentaux obtenus sur l'eau à ceux du modèle. Ensuite, les résultats de simulation portés sur le TCE nous ont permis de décrire les processus de transfert lors de l'atténuation naturelle du TCE dans un sol aride.

2. Méthodologie

2-1. Hypothèses de travail et choix des variables

Le système étudié est un sol contenant une phase liquide composé d'eau et de TCE dissout et d'une phase gazeuse composée d'air, noté a, de vapeur d'eau indicé par ν , et de vapeur de TCE indicé par Γ . On pose les hypothèses suivantes :

H1: la phase solide est incompressible et chimiquement inerte,

H2: la température est uniforme et constante,

H3: la phase gazeuse se comporte comme un mélange de gaz parfaits,

H4: la phase liquide est une solution idéale diluée d'eau et de TCE,

H5: il n'y a pas de réactions chimiques en phase liquide et gazeuse. Les seuls phénomènes physicochimiques pris en compte sont le changement de phase liquide-gaz de l'eau et du TCE,

H6: la pression de la phase gazeuse est uniforme, constante et égale à la pression atmosphérique. Ceci fournit une équation qui donne la masse volumique apparente de l'air.

Compte tenu de ces hypothèses, les variables choisies pour définir l'état du système se réduisent à :

W: la teneur en eau du sol (kg d'eau/kg de sol sec);

 P_{12} : la pression partielle de vapeur d'eau (Pa) ;

 C_T : la concentration ou la masse volumique apparente du TCE en phase liquide (kg de TCE/m³ d'eau liquide),

 P_T : la pression partielle de la vapeur du TCE (Pa).

2-2. Equations basiques

Nous présentons dans cette partie les quatre équations de conservation de masse établies pour le transport d'eau et du TCE. Nous admettrons par la suite, compte tenu des faibles quantités de TCE utilisé, que le volume du liquide est pratiquement égal au volume d'eau c'est-à-dire :

$$v_{\ell} = v_e \tag{1}$$

de sorte qu'on puisse écrire :

$$\rho_{\ell} = \rho_{\rho} \tag{2}$$

Dès lors, les équations de transfert binaire (eau+TCE) sont données :

2-2-1. Pour l'eau liquide

L'équation de transfert d'eau liquide s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_e)}{\partial t} + \underbrace{\nabla.(\rho_e v_e)}_{\text{terme de filtration}} = \hat{\rho}_e$$

$$\underbrace{\partial}_{\text{terme source/puits}}$$
(3)

Le terme de filtration est donné par :

$$\rho_e v_e = -\frac{\kappa_{ns}}{g} (\nabla P_e + \rho_e^* g) \tag{4}$$

οù

$$K_{ns}(w) = K_{sat} \left(\frac{w - w_r}{w_{sat} - w_r} \right)^{\lambda}$$
 (5)

Les paramètres K_{sat} , w_r , w_{sat} et λ sont des constantes caractéristiques du type de sol étudié.

Dans certains milieux professionnels, l'usage a institué l'utilisation de la succion [14] définie par :

$$s = P_g - P_e \tag{6}$$

D'après la relation (6) et l'hypothèse H6, on peut écrire :

$$\nabla P_e = -\nabla s \tag{7}$$

Les études en adsorption et désorption ont montré qu'en équilibre thermodynamique, il y a une relation entre la succion [14, 15] et la teneur en eau et on peut écrire :

$$\nabla s = -\frac{ds}{dw} \nabla w \tag{8}$$

Dès lors, *l'équation (4)* prend la forme suivante :

$$\rho_e v_e = \frac{K_{ns}}{g} \left(\frac{ds}{dw} \nabla w - \rho_e^* g \right) \tag{9}$$

La masse volumique apparente de l'eau, ho_e , et la teneur en eau, w, du sol sont liées par la relation suivante :

$$\rho_e = w \rho_s \tag{10}$$

On rappelle l'expression du changement de phase proposée par les récentes recherches [16]:

$$\hat{\rho}_e = -L \frac{M_e}{R} ln \left(\frac{P_v}{P_{veq}} \right) \tag{11}$$

οù

$$P_{veq} = a_w P_{vsat} \tag{12}$$

La relation proposée par la plupart des auteurs [14,15,17] décrit mieux la courbe des isothermes de désorption et on peut écrire :

$$a_w = 1 - \left[\ln \left(e + \left(\frac{w}{A} \right)^B \right) \right]^C \tag{13}$$

Où A, B et C sont des paramètres caractéristiques du sol.

2-2-2. Pour la vapeur d'eau

L'équation de transport de la vapeur d'eau s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_{ge})}{\partial t} + \underbrace{\nabla J_{ge}}_{\text{terme de diffusion}} = \widehat{\rho}_{ge}$$
termesource/puits (14)

Dans cette relation, on a:

$$J_{ge} = -D_{va} \frac{M_e}{RT} \nabla P_v \tag{15}$$

Samuel OUOBA et al.

et:
$$\hat{\rho}_{ge} = -\hat{\rho}_e \tag{16}$$

En supposant que la vapeur d'eau obéit à la loi des gaz parfaits on a :

$$\rho_{ge} = \frac{M_e}{RT} P_v \tag{17}$$

2-2-3. Pour le TCE en phase aqueuse

L'équation de transport du TCE en phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_{Te})}{\partial t} + \underbrace{\nabla.\left(\rho_{Te}v_{e}\right)}_{\text{terme de filtration}} + \underbrace{\nabla.J_{Te}}_{\text{terme de diffusion}} = \widehat{\rho}_{Te}$$

$$\underbrace{\partial \left(\rho_{Te}v_{e}\right)}_{\text{terme source/puits}}$$
(18)

En adoptant par la suite la notation :

$$\rho_{Te} = C_T \tag{19}$$

le terme de diffusion s'écrit :

$$J_{Te} = -D_{Te} \nabla C_T \tag{20}$$

et le terme source/puits est donné par :

$$\hat{\rho}_{Te} = -L_T \frac{M_T}{\phi_g(w)R} \ln \left(\frac{P_T}{P_{Teq}} \right) \tag{21}$$

Dans la relation (21) on a :

$$P_{Teq} = K_H^s C_T \tag{22}$$

2-2-4. pour le TCE en phase vapeur

 $K_H^s = 1002 \, Pa.m^3.mol^{-1}$

L'équation de transport du TCE en phase aqueuse s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_{Tg})}{\partial t} + \underbrace{\nabla J_{Tg}}_{\text{terme de diffusion}} = \underbrace{\hat{\rho}_{Tg}}_{\text{terme source/puits}}$$
(23)

où:

$$J_{Tg} = -D_{Tg} \frac{M_T}{RT} \nabla P_T \tag{24}$$

et:

$$\hat{\rho}_{Tq} = -\hat{\rho}_{Te} \tag{25}$$

3. Résultats et discussion

3-1. Validation du modèle

Afin de valider le modèle numérique élaboré dans cet article, une comparaison des résultats du modèle a été faite avec les résultats expérimentaux obtenus sur l'eau. L'étude expérimentale a été réalisée sur un sol de Nasso (Burkina Faso) dont les caractéristiques sont données par le tableau suivant :

Paramètres	$\rho_s(kg.m^3)$	$\rho_s^*(kg.m^3)$	$K_{sat}(m/s)$	w _{sat} (%)	$w_r(\%)$	Matière organique (%)	Carbone organique (%)	Azote total (‰)	C/N
Valeurs	1500	2600	3.10 ⁻⁵	28,9	1	0,28	0,16	0,10	16,83

Tableaul : Caractéristiques physico-chimiques du sol

L'expérience a consisté à fabriquer des colonnes de sol compacté d'une teneur en eau initiale w_{ρ} connue [18]. Ces colonnes, d'une longueur de 30 cm, sont placées dans une enceinte climatique régulée en température et en humidité relative comme l'indique la *Figure 1*. On laisse ensuite l'ensemble évoluer pendant un temps donné et les échantillons sont détruits afin de déterminer les profils de teneur en eau.

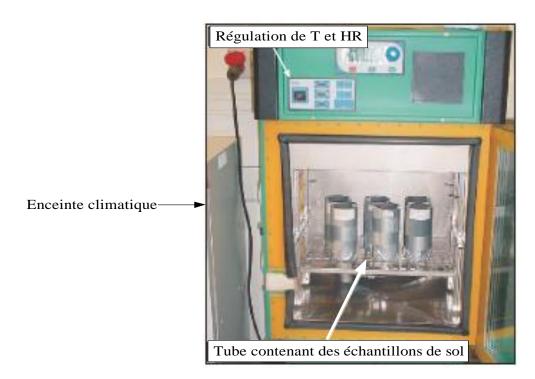


Figure 1 : Enceinte climatique contenant les échantillons de sol

La *Figure 2* présente les cinétiques expérimentale (marqueur) et numérique (trait continu) de séchage, à une humidité relative de 30% imposée dans l'enceinte, c'est-à-dire la teneur en eau moyenne de l'échantillon en fonction du temps. On observe sur cette figure une bonne corrélation entre les courbes expérimentale et simulée.

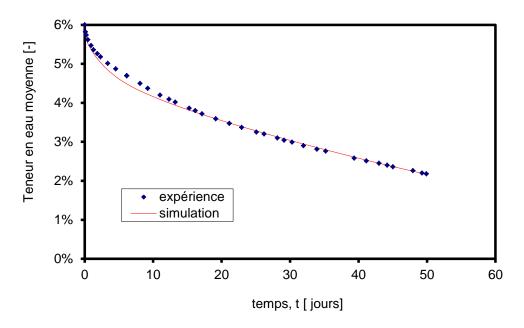


Figure 2 : Cinétique de séchage

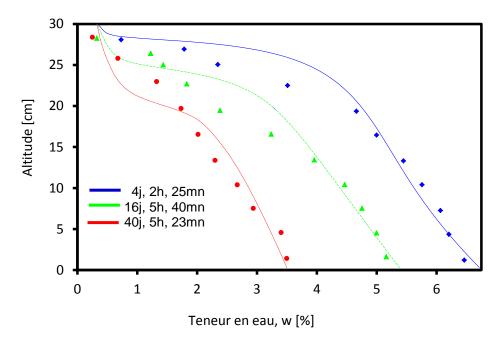


Figure 3 : Profils de teneur en eau

Sur la *Figure 3*, nous présentons quelques résultats des profils expérimentaux (en pointillé) et simulés (en trait continu). On peut noter également sur cette figure que les profils simulés et expérimentaux sont très voisins mêmes si quelques différences sont perceptibles ; lesquelles peuvent être en partie imputables aux possibles imperfections du modèle mais également aux erreurs de mesure au cours des différentes étapes qui précèdent l'opération de mesure c'est-à-dire depuis l'extraction de l'échantillon, sa destruction jusqu'à la mesure proprement dite.

3-2. Résultats sur le transfert du TCE dans le sol

3-2-1. Influence de la teneur en eau du sol

Pour une même concentration C_r =1000 mg/L, nous présentons sur la **Figure 4** les résultats numériques pour trois teneurs en liquide initiales différentes (4%, 5% et 6%). Cette étude vise à évaluer l'influence de la teneur en eau du sol sur l'évaporation du TCE. Comme on peut le constater sur cette figure, les transferts du TCE sont plus importants respectivement dans les sols à 6%, 5% et 4%. En effet, les effets hygroscopiques sont plus marqués lorsque la teneur en liquide du sol diminue. Cette hygroscopicité confère à l'eau du sol des propriétés particulièrement différentes de celles de l'eau libre. Dans ces conditions, l'eau ainsi que le TCE dissout sont fortement liés à la matrice solide du sol augmentant ainsi l'énergie d'extraction du TCE ce qui justifie les résultats de la **Figure 4.**

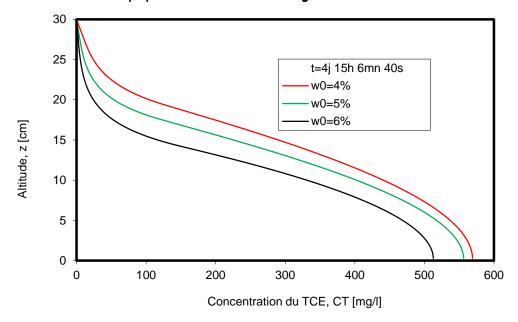


Figure 4 : Profils de concentration du TCE en fonction de la valeur de w_{a} .

3-2-2. Influence de la concentration initiale du TCE, C,

Afin d'étudier l'effet de la concentration du TCE sur les mécanismes de transfert, nous présentons sur la *Figure 5* les résultats de simulations effectuées sur différentes valeurs de C_r comprises entre 0,001 mg/L et 1000 mg/L. Cette figure montre que dans un échantillon dont la concentration est de 1000 mg/L, au bout de 5,79 jours, 51% de la quantité de TCE aura disparu tandis que pour un échantillon dont la concentration est de 1 mg/L c'est seulement 19% de la quantité qui disparaitrait pendant le même temps. Le ressort de cette figure que lorsque la concentration du TCE tend vers la valeur limite de 0,077 mg/L, on s'approche des résidus liés et les transferts par changement de phase sont faibles dans le sol ce qui réduit considérablement les mécanismes d'atténuation naturelle du TCE par évaporation et par biodégradation car la présence à faible quantité d'un polluant dans les sols (quelques mg/L à quelques µg/L) lors des pollutions diffuses peut se traduire par une absence d'effet sur la microflore du sol c'est à dire que de faibles concentrations peuvent ne pas être suffisantes pour induire la production ou la modification d'un système enzymatique capable de le dégrader [19, 20]. A partir de ces observations, nous avons fixé comme grandeur de référence le temps nécessaire pour que la concentration du TCE dans l'échantillon ne représente plus que 10% de la concentration initiale.

La *Figure 6* montre clairement que le temps de simulation croît légèrement lorsque la concentration initiale du TCE est comprise entre 1000 mg/L et 1 mg/L et croit de façon presqu'exponentielle pour des concentrations comprises entre 1 mg/L et 0,001 mg/L. Cette augmentation du temps tient au fait que, pour les faibles concentrations, le coefficient de changement de phase du TCE tend vers zéro de telle sorte que les pertes par changement de phase sont considérablement réduites. D'autre part, on peut attribuer ce résultat au fait que, avec le temps, la teneur en liquide du sol diminue et les effets hygroscopiques deviennent assez importants ce qui se traduit par des résidus de TCE fortement liés aux particules du sol ralentissant considérablement les mécanismes de changement de phase. Par exemple pour une concentration initiale de 1000 mg/L, 19 jours suffisent pour ramener la concentration à 10% de sa valeur initiale alors que ce temps est de 55 jours pour une concentration initiale de 0,001 mg/L.

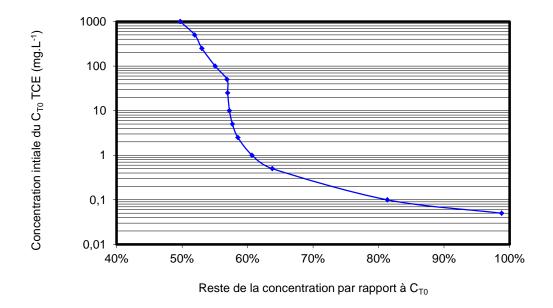


Figure 5 : Evolution des valeurs maximales de C_T en fonction de C_{TO} pour H=30 cm, $W_0=4\%$ et t=5j 18h 53mn 20s

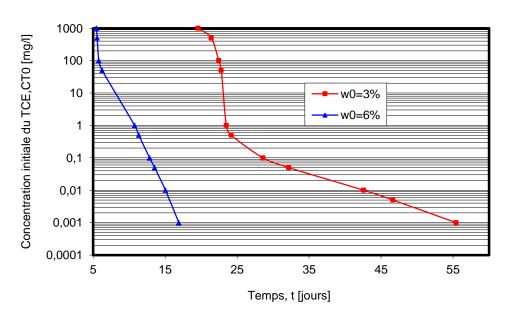


Figure 6 : Temps d'exposition pour ramener la concentration maximale à 10% de C_{70} pour H=30 cm

3-2-3. Existence d'une couche superficielle favorable au transfert du TCE dans lesol

La *Figure 7* et la *Figure 8* permettent de suivre la variation de la concentration du TCE dans l'échantillon en fonction de la hauteur de la colonne de sol. On peut voir avec la *Figure 7* que la concentration passe de 1 mg/L à 0,26 mg/L pour une colonne de sol de 30 cm alors que cette concentration serait passée de 1 mg/L à 0,92 mg/L pour une colonne de 100 cm. Des conclusions analogues peuvent être déduites de la *Figure 8*. Ces deux figures *(Figure 7 et Figure 8)* montrent clairement que les transferts du TCE sont plus favorables dans les 80 premiers centimètres ce qui se caractérise par une courbe quasiment horizontale. Au de-là d'une profondeur de 80 cm, les mécanismes sont fortement ralentis et par conséquent les transferts du sol vers l'atmosphère par atténuation naturelle ne sont pas favorables au TCE ce qui peut entrainer sa persistance dans le sol à condition qu'il ne soit détruit par un processus de dégradation chimique ou par les microorganismes du sol. En conclusion, la migration du TCE vers les horizons profonds favorise sa persistance et sa durée de vie dans les sols à faible teneur en eau car l'environnement biologique des horizons profonds est différent de celui des horizons de surface, provoquant l'augmentation de la persistance des produits et donc leur mobilité [21, 22]. Cette conclusion qualitativement évidente est ici étayée par nos calculs.

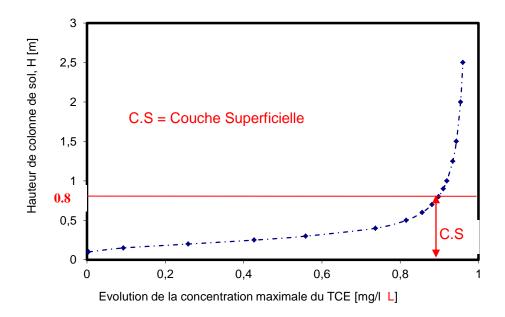


Figure 7 : Valeurs maximales de C_T en fonction de H pour un temps de simulation t=5j 18h 53mn 40s et pour $w_0=3\%$ et $C_{T0}=1$ mg/L

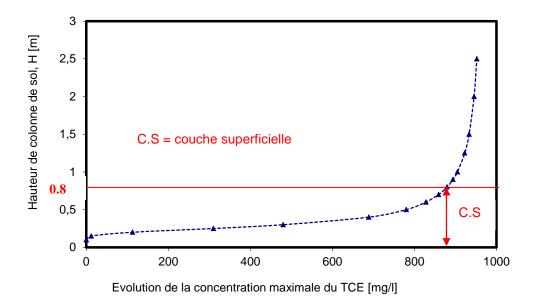


Figure 8 : Valeurs maximales de C_T en fonction de H pour un temps de simulation t=5j 18h 53mn 40s et pour $w_0=3\%$ et $C_{TO}=1000$ mg/L

4. Conclusion

Dans cet article, il a été démontré que les mécanismes de transfert du TCE dans les sols arides par un processus d'atténuation naturelle sont d'autant plus importants selon que le composé est plus près de la surface du sol c'est-à-dire dans les horizons compris entre 0 et 0,80 m. La migration du TCE vers les horizons profonds augmente son temps de séjour dans le sol car les phénomènes d'atténuation naturelle par évaporation ou par photodégradation ne sont pas prépondérants si bien que les seuls mécanismes susceptibles d'être à l'origine de la dissipation du TCE sont possiblement la biodégradation, les réactions chimiques, etc.; phénomènes qui n'ont pas été pris en compte dans cet article. Aussi, les effets hygroscopiques constituent un facteur limitant des transferts en rendant l'évaporation du composé de plus en plus difficile. Ainsi, un sol à faible teneur en eau peut favoriser la persistance d'un polluant volatile et constituer ainsi un facteur aggravant de la pollution. Enfin, les résultats de cet article montrent qu'une tentative de prédiction du comportement d'un composé organique volatile dans un sol aride en ne prenant pas en compte les phénomènes de changement de phase et les effets hygroscopiques surestimerait les transferts en surévaluant le flux du composé à la surface du sol.

Références

- [1] J.-S. LIN and L. M. HILDEMAN, Journal of Hazardous Materials, 40 (1995) 271-295.
- [2] W. BRAIDA and S. K. ONG, *Transport in Porous Media 38 (*2000*) 29-42.*
- [3] V.S. IAKOVLEVA and N.K. RYZHAKOVA, Radiation Measurements 36 (2003) 389-391.
- [4] H. K. KARAPANAGIOTI, P. GAGANIS, V. N. BURGANOS and P. HÔHENER, *Environmental Modelling & Software*, 19 (2004) 435-450.
- [5] D. GROLIMUND and M. BORKOVEC, Journal of Contaminant Hydrology 8 (2006) 155-175.
- [6] M. BOND and M. STRUCHTRUP, Physical Review, 70 (2004) 061-605.

- [7] T.S. ZHAO, P. CHENG and C.Y. WANG, Chemical Engineering Science, 55 (2000) 2653-2661.
- [8] A. CHAMMARI, B. NAON, F. CHARBLANC and J.C. BENET, C. R. Mécanique, 331 (2003) 759-765.
- [9] A. L. LOZANO, F. CHERBLANC, B. COUSIN and J.-C. BENET, *European Journal of Soil Science 59* (2008) 939-949.
- [10] S. OUOBA, F. CHERBLANC, B. COUSIN and J.C. BENET, *Environmental Science & Technology 44 (2010) 5915-5919.*
- [11] A. BOUZAZA, C. VALLET and A. LAPLANCHE, Chemistry 177 (2006) 212-217.
- [12] A. BOIVIN, R. CHERRIER and M. SCHIAVON, *Chemosphere 61 (2005) 668-676.*
- [13] S. HOEG, H. F. SCHÔLER and J. WARNATZ, Journal of Contaminant Hydrology, 74 (2004) 163-195.
- [14] M. FREDLUND, D. FREDLUND and G. WILSON, 3rd Brazilian Symposium on Unsaturated soils, Rio de Janeiro, Brazil, (1997) 1-12.
- [15] D. G. FREDLUND, ANQUING XING, SHANGYAN HUANG, Canadian Geotechnical Journal, 31 (1994) 521-532
- [16] J.-C. BENET, A-L. LOZANO, F. CHERBLANC and B. COUSIN, *J. Non-Equilib. Thermodyn, 34 (*2009) *97-117.*
- [17] D. G. FREDLUND, A. XING and S. HUANG, Canadian Geotechnical Journal, 31 (1994) 521-532
- [18] F. OUEDRAGO, F. CHERBLANC, B. NAON and J.-C. BENET, Journal of Hydrology, 492 (2013) 117-127
- [19] J. A. BUMPUS, T. MING, D. WRIGHT and S. T. AUST, *Science*, 228 (1985) 1434-1436
- [20] E. BARRIUSO, *Analysis*, 22 (1994) 13-15
- [21] J. V. POTHULURI, T. B. MOOMANN, D. C. OBENHUBER and R. D. WAUCHOPE, *J. Environ. Qual., 19* (1990) 525-530
- [22] M. C. DICTOR, G. SOULAS, K.J LEWIS, F.J LEWIS, K. TAKAGI and J.P.E ANDERSON, *In: Proceedings of the international Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology, J.P.E Anderson, D.J. Arnold, F.J Lewis, L. Torstensson. Ed., Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, (1992) 284-290.*