



Incertitudes liées à la caractérisation des sols pollués : l'interaction polluant-matrice

Guillaume Pepin, Hafid Baroudi, Michel Nomine

► To cite this version:

Guillaume Pepin, Hafid Baroudi, Michel Nomine. Incertitudes liées à la caractérisation des sols pollués : l'interaction polluant-matrice. 1. Rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : bilans et perspectives, Dec 2002, Paris, France. <ineris-00972399>

HAL Id: ineris-00972399

<https://hal-ineris.ccsd.cnrs.fr/ineris-00972399>

Submitted on 3 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.

Incertitudes liées à la caractérisation des sols pollués :
L'interaction Polluant-Matrice
G.PEPIN ⁽¹⁾, H.BAROUDI⁽¹⁾, M.NOMINE⁽¹⁾

(1) INERIS, Direction des Risques Chroniques, Parc Alata B.P. n°2, 60550 VERNEUIL EN HALATTE.

Résumé

Intégrer l'évaluation des risques au cœur des politiques de gestion des sites pollués, est désormais reconnu comme une approche pragmatique et réaliste appliquée dans de nombreux pays européens. Cette approche nécessite une connaissance approfondie des caractéristiques de la contamination d'un sol. Le plus souvent, les résultats analytiques restent l'information essentielle sur laquelle reposent la qualité et la pertinence de la démarche globale de l'évaluation des risques.

Contrairement à l'air et à l'eau, considérés comme des milieux homogènes, les analyses physico-chimiques du sol doivent tenir compte de l'hétérogénéité et de la spécificité de la matrice. Une meilleure connaissance des interactions entre les substances chimiques et la matrice du sol, ainsi qu'une évaluation de leur influence sur la mesure doit être réalisée.

En particulier, l'influence sur le résultat final de chacune des étapes du protocole analytique (pré-traitement, extraction, purification, analyse) doit être quantifiée au regard de l'interaction polluant-matrice.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette communication démontrent l'influence du choix des protocoles analytiques mis en œuvre et des caractéristiques de la matrice, sur la détermination de la contamination en H.A.P et P.C.B de sols de friches industrielles. Ces résultats sont interprétés et permettent une quantification de l'impact de l'interaction polluant-matrice sur les résultats analytiques.

(1) INTRODUCTION

Intégrer l'évaluation des risques au cœur des politiques de gestion des sites pollués, est désormais reconnu comme une approche pragmatique et réaliste appliquée dans de nombreux pays européens. Cette approche nécessite une connaissance approfondie des caractéristiques de la contamination d'un sol. Le plus souvent, les résultats analytiques restent l'information essentielle sur laquelle reposent la qualité et la pertinence de la démarche globale de l'évaluation des risques.

En 1997, le conseil scientifique du réseau européen pour la gestion des sites contaminés industriels NICOLE^[1] (Network for industriel contaminated land in europe) a défini ses priorités pour la recherche en environnement. L'amélioration de la connaissance des incertitudes analytiques liées à la multiplicité des contaminants et à l'hétérogénéité de la matrice des sols est un des points-clés. En particulier, l'influence sur le résultat de chaque étape du protocole analytique (prétraitement, extraction, lavage, mesure) doit être quantifiée en considérant l'influence de l'interaction polluant-matrice.

(2) L'INTERACTION POLLUANT-MATRICE

(3) Nature de l'interaction et facteurs d'influence

La surface spécifique des sols varie de 25 à 100 m² par gramme de matière sèche. Différents types d'interactions moléculaires peuvent s'établir à la surface des particules des sols dans de nombreux sites offrant des polarités et des structures différentes. Dans un premier temps, notre but a été d'identifier quels types de liaison pouvaient s'établir entre les différentes familles de contaminants et les constituants de la matrice du sol (tableau I). Dans un deuxième temps, nous avons identifié les principales caractéristiques des sols qui pouvaient influencer ces liaisons. Le tableau II synthétise les résultats de cette étude bibliographique ^[2-7].

Type de contaminants	Type d'interactions					
	Echange d'ions	Transfert de charge	Echange de ligands	Liaison hydrogène	Sorption hydrophobe	Chimisorption
Composés métalliques	X					X
Composés organo-métalliques	X			X	X	
Anions	X		X			X
Composés organiques polaires		X		X	X	
Composés organiques non polaires		X			X	

Tableau I

Type de contaminants	Caractéristiques des sols							
	pH	Eh	Teneur en COT (*)	granulométrie	CEC (**)	Teneur en Oxyhydroxyde	Teneur en Eau	Types de minéraux
Composés métalliques	X	X	X	X	X	X		X
Composés organo-métalliques	X		X	X	X			X
Anions	X					X		
Composés organiques polaires	X		X	X			X	X
Composés organiques non polaires			X	X			X	

Tableau II

(*) Carbone organique total ; (**) Capacité d'Echange Cationique.

(4) Quantification de l'influence de la matrice sur des cas de contamination réelle

Un protocole complet d'analyse intègre l'échantillonnage, le pré-traitement de l'échantillon, l'extraction des contaminants, la quantification, la validation et l'interprétation finale des résultats resitués dans le contexte initial. L'étape de pré-traitement est souvent le maillon faible de la chaîne analytique. De nombreuses erreurs viennent du manque de prise en compte des caractéristiques de la matrice afin de choisir le mode de pré-traitement le plus approprié. Un plan d'expérience a été développé pour quantifier l'impact de la matrice sur le résultat analytique. Deux familles de contaminants, souvent présentes dans les pollutions des sols ont été choisies. Il s'agit des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et des PCB (polychlorobiphényles). L'objectif de ce programme expérimental était d'étudier l'influence du pré-traitement choisi sur le résultat en relation avec les caractéristiques de la matrice. Les échantillons de sols étudiés proviennent de sites industriels pollués.

L'influence de la matrice a été étudiée en utilisant le protocole décrit à la figure I
PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Etape 0 : Choix d'une série de composés parmi les HAP (16) et les PCB (7)

Etape 1 : Identification du (des) type(s) d'interaction(s) préférentiel(s) avec la matrice du sol (c.f. tableau I)

Etape 2 : Identification des caractéristiques des sols susceptible d'influencer l'effet de matrice (c.f. tableau II)

Etape 3 : Mesure des caractéristiques pertinentes des sols pour chaque échantillon

Etape 4 : Elaboration et validation d'un protocole analytique de référence pour chaque contaminant.

Etape 5 : Elaboration de protocoles alternatifs de prétraitement (séchage, broyage, tamisage ...)

Etape 6 : Réalisation d'une série complète de mesures quantitatives de la contamination des échantillons à l'aide du protocole de référence et des protocoles alternatifs.

Etape 7 : Interprétation de l'influence de la matrice via l'analyse des valeurs moyennes obtenues et de l'incertitude associée.

Figure I

(5) RESULTATS ET INTERPRETATION

(6) Contamination par des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont des composés hydrophobes et apolaires. Les mécanismes de sorption sont principalement des mécanismes de sorption hydrophobe (Liaisons de type Van der Waals et effet hydrophobe). En second niveau, les interactions électroniques de type π - π et les liaisons hydrogènes peuvent être engagées. Le mécanisme de sorption hydrophobe se déroule principalement sur les sites hydrophobes présents dans la matière organique des sols : les chaînes aliphatiques des acides humiques et fulviques, les cires, les résines, les acides gras et les composés dérivés de la lignine.

La principale caractéristique régissant l'interaction HAP-matrice est la teneur et la distribution de la matière organique, qui peut être mesurée de façon fiable par l'intermédiaire de la mesure de la teneur en C.O.T. Dans une moindre mesure, la granularité du sol est un facteur à considérer ^[8].

Ceci apparaît clairement lorsqu'on étudie l'effet du séchage sur le résultat analytique. La figure II montre les résultats obtenus pour deux sols possédant des teneurs en COT différentes.

[PAH totaux]/[PAH totaux]_{référence} fonction du taux de COT

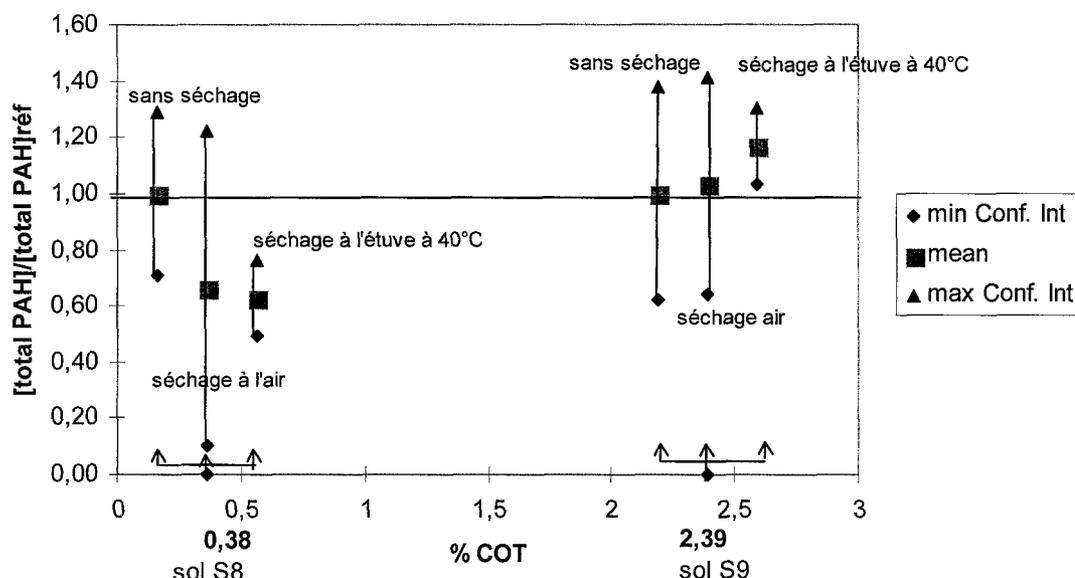


Figure II

Dans le cas de l'analyse des H.A.P, le séchage peut avoir deux effets opposés sur le résultat.

- Diminuer les teneurs mesurées du fait de la volatilisation de composés.
- Augmenter le résultat en améliorant le rendement de l'étape d'extraction (extraction liquide/solide par solvant organique de faible polarité) du fait de l'élimination de l'eau.

La prédominance de l'un des deux effets est régie par les caractéristiques du sol.

- Lorsque la teneur en C.O.T du sol est faible, la perte par volatilisation des composés est le facteur prépondérant, le résultat est diminué.
- Lorsque la teneur en C.O.T du sol est forte, l'amélioration de l'efficacité de l'extraction est l'effet prépondérant. En effet, les composés semi-volatiles sont plus fortement liés à la matrice.

Par ailleurs, l'étude a démontré que le séchage à l'air à température ambiante, pouvait accroître l'incertitude analytique en introduisant un nouveau facteur d'hétérogénéité dans la distribution de l'eau résiduelle. Le séchage à l'étuve à 40°C permet de réduire l'incertitude de la mesure en homogénéisant cette distribution.

➤ Contamination par les biphényles polychlorés (P.C.B)

Les PCB sont des composés neutres apolaires. Ils ont un caractère aromatique et le transfert de charges par liaison π régit les phénomènes de sorption sur les sols. La sorption est directement corrélée à la présence de matière organique et notamment d'acides humiques et fulviques. Si les sols présentent une faible teneur en C.O.T, la granularité devient alors le facteur déterminant^[9-12].

L'étude de l'effet du tamisage et du broyage à 2 mm sur des sols sableux avec de très faible taux de C.O.T permet de quantifier l'influence de la granularité. Pour chaque échantillon de sol contaminé, les résultats montrent que le broyage et le tamisage, en permettant une homogénéisation fine de l'échantillon, ont pour effet de diminuer l'incertitude en réduisant l'intervalle de confiance associé à la moyenne.

L'effet du broyage et du tamisage à 2 mm sur le résultat analytique dépend directement de la granularité de la matrice des sols.

- Pour les sols possédant une texture fine (i.e. les argiles), ce prétraitement n'a pas d'effet décelable sur la moyenne des résultats.
- Pour les sols possédant une texture sableuse, le broyage et le tamisage permettent d'augmenter de façon significative le résultat analytique. Suivant le type de congénère dosé et son niveau de concentration dans le sol, ce résultat peut être accru de 15% à 50% (figure III).

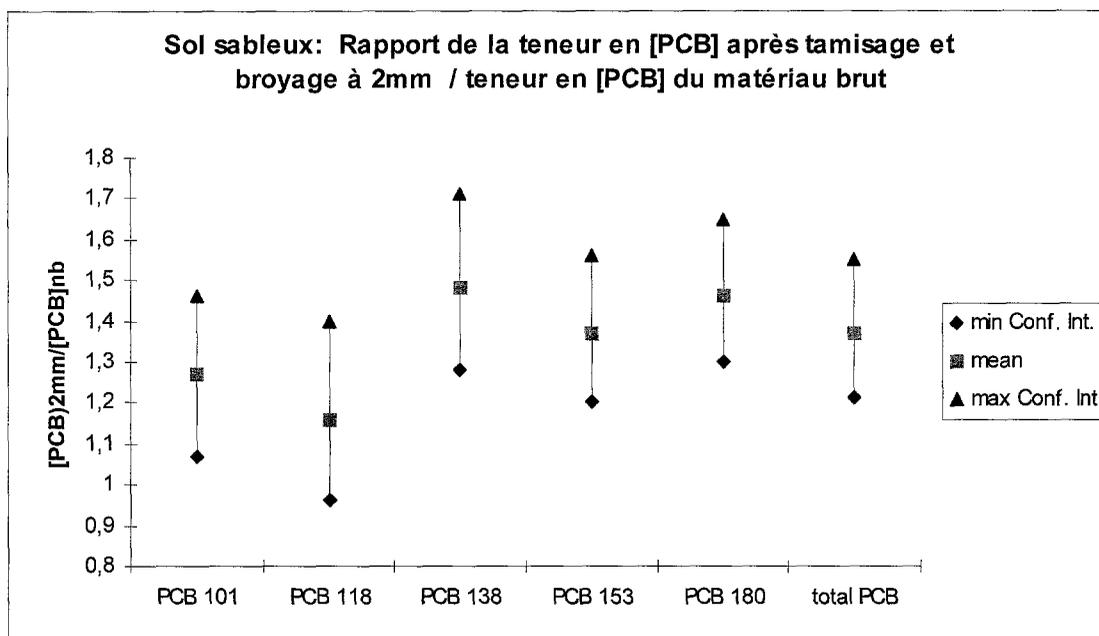


Figure III

• Conclusion

Le fait qu'une part importante des erreurs analytiques proviennent de l'échantillonnage et de la préparation de l'échantillon semble évident pour la plupart des scientifiques et plus particulièrement des analystes. Cependant le fait que ces erreurs soient liées à la complexité de la matrice du sol, est le plus souvent négligé. Les résultats obtenus ont permis de démontrer qu'il est très important de prendre en compte les spécificités de la matrice afin de choisir le protocole analytique le plus pertinent. Les exemples présentés dans ce poster illustrent et quantifient sur des cas de contamination réels l'influence sur le résultat du choix d'un protocole de pré-traitement.

• Bibliographie

1. Dr H. Leenaers, J.P. Okx, D.A. Laidler, NICOLE Opinion on Contaminated Land Research in the Fifth Frame work Programme, Work document, August 1997.
2. E.M.Murphy, J.M.Zachara, S.C.Smith, Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, *Environ.Sci.Technol.*, 1990, 24, 1507-1516.
3. R.Calvet, Adsorption of organic chemicals in soils, *Environ. Health Persp.*, vol.43, 145-177, 1989.
4. J.J.Hassett, W.L.Banwart, The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In : *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, Sawhney and Brown (eds), SSSA Spec. Publ. 22, Soil Sci. Soc. of Amer., 31-44, 1989.
5. M.H.B.Hayes, U.Mingelgrin, Interactions between small organic chemicals and soil colloïdal constituents. In : *Interactions at the soil colloid - soil solution interface*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 323-408, 1991.
6. S.W.Karickhoff, D.S.Brown, T.A.Scott, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Res.*, 13:241-248, 1979.
7. H.Kishi, Y.Hasimoto, Contribution of soil constituents in adsorption of chemicals. In :

- Contaminated'soil'90, 331-336, 1990, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands
8. J.C.Means, S.G.Wood, J.J.Hassett, W.L.Banwart, Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils, *Environ.Sci.Technol.*, 14(12):1524-1528, 1980.
 9. M.A.T.Jota, J;P.Hassett, Effects of environmental variables on binding of a PCB congener by dissolved humic substances, *Environmental Toxicology and chemistry*, vol.10, p 483-491, 1991.
 10. D.W.Hawker, D.W.Connell, Octanol-water partition coefficients of Polychlorinated Biphenyl Congeners, *Environment Science of Technology*, 22, p 382-387, 1988.
 11. P. Grawthol, Influence of organic matter from soils and sediments from various origins in the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on KOC Correlations, *Environmental Science of Technology*, 24, p 1687-1693, 1990.
 12. D.E.Kimbrough, R.Chin, J.Wakakuka, Wide-spread and systematic errors in the analysis of soils for polychlorinated biphenyls, Part 2: Comparison of extraction systems, *Analyst*, vol 119, p 1283-1292, 1994.