



HAL
open science

Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques

Christophe Barnier

► **To cite this version:**

Christophe Barnier. Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Sciences agricoles. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL102N . tel-01748747

HAL Id: tel-01748747

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748747v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
École Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire Sols et Environnement UMR 1120 INPL (ENSAIA)/INRA

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'INPL

Spécialité : Sciences Agronomiques

Christophe Barnier

**Disponibilité des HAP
dans les sols de friches industrielles
et influence des conditions rhizosphériques**

Soutenue publiquement le 18 décembre 2009 devant un jury composé de :

Corinne Leyval, Directeur de recherche, Nancy Université

Président

Enrique Barriuso, Directeur de recherche INRA, Grignon

Rapporteur

Rémy Bayard, Maître de conférences INSA, Lyon

Rapporteur

Patrick Charbonnier, Ingénieur Arcelormittal Real Estate France

Examineur

Christophe Robin, Chargé de recherche INRA, INPL (ENSAIA)

Co-directeur de thèse

Stéphanie Ouvrard, Chargé de recherche INRA, INPL (ENSAIA)

Co-directeur de thèse

Jean-Louis-Morel, Professeur, INPL (ENSAIA)

Directeur de thèse

Avant propos

Cette thèse a été réalisée dans le cadre des activités du GISFI ou Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches industrielles. Plus spécifiquement, ce travail a bénéficié des financements du projet ANR Multipolsite « Etude in situ et à long terme du devenir et des conséquences environnementales de la multipollution d'un sol ».

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma vive reconnaissance à mon directeur de thèse Jean Louis Morel, directeur du laboratoire Sols et Environnement, pour m'avoir accordé sa confiance et supervisé mon travail. Ses conseils ont toujours été riches et ses encouragements m'ont permis d'arriver au bout du travail. J'espère que l'on se croquera un jour dans les montagnes, planches aux pieds.

Je remercie sincèrement Stéphanie Ouvrard pour m'avoir choisi et fait confiance pour mener à bien ce projet. En tant que co-directrice de thèse et encadrante directe, Stéphanie m'a épaulé et conseillé sur la conduite de mes travaux. Je suis très reconnaissant de sa grande disponibilité pour m'avoir formé à de nombreuses techniques, pour m'avoir inculqué des méthodes de travail dignes de ce nom et pour m'avoir fait profiter de son expérience.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma sympathie à Christophe Robin, mon troisième co-directeur de thèse, pour avoir accepté de participer à ce travail et ainsi de se confronter au dur monde des HAP. Outre mon apprentissage de la rhizosphère, il m'a appris à développer un réel esprit scientifique, à ordonner mes idées (tâche difficile) et à les retranscrire. Sans lui, je n'aurais pas pu écrire un manuscrit aussi "clair"...

J'exprime toute ma gratitude à Remy Bayard, Enrique Barriuso, Patrick Charbonnier et Corinne Leyval qui ont accepté d'être membres de mon jury. Leurs remarques ainsi que la discussion très intéressante qui a suivi ma soutenance m'ont permis de prendre du recul quant à mon travail. Enrique, l'information que vous cherchiez se trouve à la page suivante.

Je dois une partie de mes travaux à deux stagiaires que j'ai encadré et qui ont réalisé un travail de qualité, je remercie donc Charlène Pierron et Nour Hattab d'avoir pris part à cette aventure.

Mes prochains remerciements vont à l'intégralité du personnel du LSE, pour leur accueil, leur disponibilité et la bonne humeur qu'ils apportent dans le laboratoire. Dans cette joyeuse équipe, je remercie tout d'abord particulièrement la fabuleuse équipe des techniciens pour leur sympathie, leur sourire et cette constante disponibilité pour aider les autres. Pour être encore plus précis, merci à Stéphane pour son aide précieuse pour tous ce qui est radioactif et culture en pot notamment, son coaching de présentation orale, ses dégustations de boudin, son initiation au théâtre et j'en passe, merci à Alain de, entre autre, m'avoir "sauver la vie" un grand nombre de fois, sans toi j'aurais terminé à la machine à écrire, keep the faya, merci à Adeline pour tous tes conseils "qualité", maintenant c'est ce que je préfère, je note tous ce que je fais au quotidien dans un grand cahier, merci à Bernard et Jean-Claude, sans vous j'aurais arrêté le café, vous m'avez permis de suivre la bonne voie...

Ensuite, un merci particulier à Françoise et Pierre de m'avoir supporté pendant cette thèse dans leur bureau et d'y avoir apporté sa petite blague quotidienne Un grand merci à François, toujours prêt à filer un coup de main : tu es un exemple à suivre.

Comment ne pas remercier la jeunesse du labo, celle qui permet de garder le moral dans les moments difficiles, toujours prête à faire la fête à la moindre occasion. Cette jeunesse étant si fabuleuse au laboratoire, je me dois de citer chacun de ses participants : Ben (alias PF), Chouffe, Cindy (rdv dans le Forez), Dave le poète des temps moderne, Fab (alias BG), Jérôme, JM, Geoffroy, Lucas, Lucie, MF, Noële (oui, oui, tu es bien présente dans la catégorie jeunesse du labo), Romain...

Sans le savoir, les potes de Nancy, la brigade de la rive droite du 42 et les amis d'ici et d'ailleurs ont contribué à cet aboutissement en m'offrant un échappatoire et une cellule de soutien psychologique. J'ai une pensée toute particulière pour Aurélia, Chouffe, Dam's, Did, Emma, Eric, Godz, Flo&Flo, La Vieille, Marjo, Nils, Pyves, Rémi, Romain, Tom, Yo et Robert Nesta Marley (il libère dans les oreilles des messages de paix et d'amour qui apaisent durant les phases où le stress se fait trop intense). Cette pensée est encore plus intense pour toi Jess... Parmi vous, j'ai été très touché par ceux qui ont pu se libérer et venir assister à ma soutenance !!! Bravo d'avoir supporté les " blagues de chercheurs ".

Ma dernière pensée va à ma famille qui m'a soutenu tous au long de ce travail, chacun à sa manière (même Lysandre). Parmi eux, je ne remercierais jamais assez mes parents sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci à vous de m'avoir bousculé aux bons moments de ma vie, de m'avoir accordé votre confiance, d'avoir tout mis en œuvre pour me permettre d'en arriver là.



SOMMAIRE

Avant propos	3
Remerciements	4
SOMMAIRE	7
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : EVOLUTION DES HAP DANS LES SOLS DE FRICHES INDUSTRIELLES : ROLE CLÉ DE LA DISPONIBILITE	17
Introduction	18
Les HAP dans les sols de friches industrielles	18
1. Présentation des HAP	18
1.1. Caractéristiques générales	18
1.2. Propriétés chimiques des HAP	19
1.3. Toxicité des HAP	21
2. Les sols contaminés aux HAP	23
3. Gestion des sols de friches industrielles contaminées aux HAP	24
Devenir des HAP dans les sols	25
1. La matrice solide des sols	25
1.1. La matière organique naturelle	26
1.2. La matière organique anthropogénique	27
2. Interactions entre les HAP et la matrice solide	28
2.1. L'adsorption	28
2.2. La désorption	30
2.3. La diffusion	31
3. Statut des HAP dans les sols : HAP disponibles et non disponibles	32
4. Disponibilité des HAP dans le contexte des sols de friches	33
5. Comment mesurer la disponibilité des HAP dans les sols de friche ?	34
6. Processus majeur de dissipation des HAP : la dégradation microbienne	36
Influence de la rhizosphère sur le devenir des HAP	39
1. La rhizosphère	40
2. Effet général des plantes sur le devenir des HAP	43
3. Effet des rhizodépôts sur la dégradation des HAP	44
4. Effet des plantes sur le changement de forme des HAP	44

4.1. Effet de l'action mécanique des racines	44
4.2. Effet des variations de pH	45
4.3. Effet des rhizodépôts	46
4.4. Effet du flux d'eau racinaire	47
Conclusion : un modèle d'évolution des HAP dans le sol rhizosphérique	47
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	49
Les sols	50
1. Sites étudiés	50
2. Caractéristiques des sols	50
Les dispositifs	51
1. Les parcelles lysimétriques	52
2. Les bacs lysimétriques	53
3. Culture de <i>Lupinus albus</i> en pot	55
3.1. Test de germination	55
3.2. Dispositifs de culture	55
Les méthodes de mesure	56
1. Quantification des HAP des sols	56
1.1. Extraction des HAP totaux	57
1.2. Extraction des HAP disponibles	57
1.3. Conditionnement avant analyse	58
1.4. Dosage des HAP	58
2. Fractionnement granulo-densimétrique	62
3. Mesure du pH des sols	63
4. Dosage du carbone des sols	63
4.1. Dosage du carbone par analyse élémentaire	64
4.2. Caractérisation de la matière organique par l'analyse Rockeval [®]	65
5. Capacité au champ	66
6. Analyses des solutions	66
6.1. Dosage du carbone en solution	66
6.2. Dosage des cations majeurs en solutions	66
6.3. Dosage des acides organiques	66
Traitement des données	67
1. Corrélation entre deux paramètres	67
2. Comparaison de deux données	67

CHAPITRE 3 : METHODE DE MESURE DE LA DISPONIBILITE DES HAP	69
Introduction	70
Matériels et méthodes	71
1. Matériel	71
2. Méthode à cible biologique : la minéralisation des HAP disponibles	71
3. Extraction des HAP disponibles par solvant : le butanol	73
4. Extraction des HAP disponibles en phase solide : cinétique de désorption sur Tenax	73
4.1. Protocole expérimental	73
4.2. Modélisation des cinétiques	75
Résultats et discussion	76
1. Minéralisation des HAP	76
2. Extraction au butanol	83
3. Cinétique de désorption sur la résine Tenax	85
3.1. Description des cinétiques	85
3.2. Modélisation des cinétiques	87
3.3. Description des paramètres du modèle de désorption à deux compartiments	88
3.4. Définition d'un protocole simplifié	91
Conclusion	93
CHAPITRE 4 : FACTEURS DE CONTRÔLE DE LA DISPONIBILITÉ DES HAP DANS LES SOLS DE FRICHES INDUSTRIELLES	95
Introduction	96
Résultats et discussion	97
1. Caractérisation de la matrice solide	97
1.1. Distribution de la taille des particules et des agrégats	97
1.2. La matière organique des sols	99
2. Eléments de compréhension de la disponibilité des HAP	106
2.1. Nature et localisation des HAP	106
2.2. Facteurs explicatifs de la disponibilité des HAP	111
2.3. Contribution de chaque fraction granulométrique à la quantité de HAP disponibles	123
Conclusion	127

CHAPITRE 5 : EFFETS DU pH ET D'ACIDES ORGANIQUES SUR LA DISPONIBILITE DES HAP DANS DES SUSPENSIONS DE SOL	131
Introduction	132
Matériels et méthodes	133
1. Modification des paramètres rhizosphériques	133
2. Mesure de la disponibilité des HAP	133
3. Suivi des paramètres des suspensions	134
Résultats et discussion	134
1. Effet du pH sur le statut des HAP dans les sols de friche	134
1.1. Variations de pH induites dans les suspensions	134
1.2. Effet des variations de pH sur la fraction disponible de HAP	135
1.3. Effet des variations de pH sur la matrice solide du sol	139
1.4. Discussion sur la relation entre l'évolution de l'état de la matière organique soumis à des variation de pH et la disponibilité des HAP	143
2. Effet des acides organiques sur le statut des HAP	145
2.1. Evolution du pH suite à l'ajout d'acides organiques	145
2.2. Evolution de la teneur en acide organique dans les suspensions	146
2.3. Evolution de la disponibilité des HAP dans les suspensions soumises à des concentrations variables en acides organique	147
2.4. Comparaison de l'effet des acides organiques avec l'effet pH	151
Conclusion	152
CHAPITRE 6 : VALIDATION IN SITU DE L'EFFET DU pH ET DE L'ACIDE CITRIQUE RHIZOSPHERIQUE SUR LA DISSIPATION DES HAP	155
Introduction	156
Résultats et discussion	157
1. Effet à long terme d'une végétalisation du sol NM	157
1.1. Relation entre la disponibilité et la dissipation des HAP	157
1.2. Effet d'une végétation spontanée sur le pH du sol	158
1.3. Evolution de la teneur en HAP dans le sol NM végétalisé et nu	159
2. Effet à long terme d'une variation de pH dans le sol AUG	163
2.1. Variation de pH induite par une végétation spontanée	164
2.2. Effet d'un apport de chaux sur la modification du pH	164
2.3. Effet du chaulage sur la dissipation des HAP	165
3. Mise en culture de sols de friches industrielles avec des plantes exsudant des acides organiques	168
3.1. Germination de <i>Lupinus albus</i>	168

3.2. Croissance du lupin dans les sols de friches industrielles	169
3.3. Variation de pH du sol rhizosphérique induite par le lupin	172
3.4. Effet du lupin sur la dissipation des HAP	173
4. Discussion sur la faisabilité du traitement des sols de friches industrielles par phytoremédiation	176
Conclusion	178
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	179
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	184
ANNEXES	194
<i>Liste des abréviations</i>	205
<i>Liste des figures</i>	207
<i>Liste des tableaux</i>	211

INTRODUCTION GENERALE

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contaminent tous les milieux, dans lesquels ils peuvent exercer des effets toxiques. Leur présence dans l'ensemble des compartiments de l'environnement (eau, air et sol) résulte à la fois de processus naturels comme le volcanisme ou les feux de forêts et majoritairement des activités anthropiques. Les HAP sont produits lors de la combustion incomplète de la matière organique, notamment des combustibles fossiles (e.g. centrales thermiques, moteurs thermiques).

Les activités industrielles utilisant le charbon sont à l'origine de concentrations en HAP très élevées dans les sols. Nombreuses et intenses en France jusque dans les années 80, elles restent encore aujourd'hui une source de HAP importante dans de nombreux pays du monde. La transformation du charbon permet la fabrication du coke mais aussi la fabrication de gaz naturel. Après la seconde guerre mondiale et jusque dans les années 70, le coke a permis d'alimenter l'industrie sidérurgique en France alors que le gaz de ville était majoritairement utilisé pour l'éclairage urbain. Les matériaux fossiles comme le charbon renferment des HAP et leur combustion en crée de nouveaux. C'est la raison pour laquelle les industries utilisant ce matériau en grande quantité ont induit la contamination des sols avec de très fortes teneurs en HAP. Ces sites existent toujours après le démantèlement des activités industrielles. Les teneurs en HAP empêchent l'implantation de nouvelles activités. On parle alors de friches industrielles. En France, 750 sites contaminés par des HAP sont recensés (BASOL, 2009), ce qui représente des surfaces considérables.

Les sols de friches industrielles sont caractérisés par un vieillissement de la contamination. Le long temps de contact entre les sols et les polluants contribue à la complexité de l'état des HAP. Le vieillissement des HAP agit aussi sur leur disponibilité c'est-à-dire leur capacité à subir des processus de dissipation comme la biodégradation. Du fait de la faible dissipation des HAP au cours du temps, ils sont toujours présents en concentrations très élevées. Ils représentent ainsi un risque pour la santé humaine et celle des écosystèmes. Les techniques classiques de dépollution sont peu adaptées aux grandes surfaces car elles nécessitent souvent une excavation des terres contaminées et s'avèrent donc très coûteuses. La bioremédiation *in situ*, technique utilisant les processus biologiques de dissipation endogènes des sols, est plus appropriée à la problématique des friches industrielles. L'atténuation naturelle consiste à laisser dégrader les HAP par la biomasse microbienne des sols. Des résultats positifs apparaissent aussi quant à l'utilisation de la phytoremédiation pour le traitement des sols pollués par des composés organiques comme les HAP. La rhizodégradation consiste en la stimulation de la biodégradation des polluants organiques dans la rhizosphère des organismes végétaux.

Pour analyser le risque de telles contaminations ainsi que les moyens de les traiter, il est

indispensable de renforcer les données scientifiques afin de comprendre l'évolution des HAP dans les sols de friches industrielles où ils ont déjà subi une longue période de transformation bio-physico-chimique. En particulier, la disponibilité, propriété essentielle pour l'évaluation des risques doit être mieux définie, mieux analysée et sa dynamique sous l'influence des paramètres environnementaux caractérisée. Dans l'optique de contribuer au développement de nouvelles méthodes de gestion telles que l'atténuation naturelle et la phytoremédiation, il est nécessaire de connaître l'influence du couvert végétal sur l'évolution des contaminations en HAP et notamment sur leur disponibilité. L'activité rhizosphérique, qui contribue à modifier les propriétés biologiques, chimiques et physiques du sol dans l'environnement racinaire, constitue un facteur indispensable à prendre en compte dans la modélisation de la disponibilité et de son évolution.

Sur le plan pratique, l'aide à la décision pour la réglementation sur les sites et sols pollués et la gestion de ces sites par les professionnels de la dépollution est également un enjeu important. Le renforcement des connaissances permettra d'améliorer l'évaluation des risques dans le contexte des friches industrielles et le choix des solutions de gestion, notamment en ce qui concerne les procédés biologiques *in situ* tels que l'atténuation naturelle et la rhizodégradation.

Dans ce contexte, la thèse proposée est destinée à :

- i) développer une méthode de mesure fiable de la disponibilité des HAP dans le contexte particulier des sols de friches industrielles.
- ii) mieux identifier et comprendre les paramètres du sol qui contrôlent cette disponibilité.
- iii) s'attacher aux facteurs rhizosphériques pouvant modifier la disponibilité des HAP.
- iv) enfin, vérifier qu'une modification de la disponibilité des HAP se traduit par une modification de leur dissipation *in situ*.

Dans un premier temps, une revue de la bibliographie présentera les connaissances déjà acquises sur l'évolution des HAP dans les sols et, en particulier, dans la rhizosphère. Pour cela, nous ferons un état des lieux concernant les caractéristiques des composés étudiés, les interactions avec la matrice solide du sol, les processus de dissipation des HAP ainsi que les propriétés des conditions rhizosphériques susceptibles d'agir sur les interactions sol-HAP. Cette revue permettra de mettre en lumière les manques de connaissances et se conclura par les questions de recherches que nous avons identifiées.

Dans un deuxième temps, seront présentés la méthode générale et les matériels et méthodes qui ont été choisis pour atteindre les objectifs fixés. En particulier, les sols de friches industrielles et les caractéristiques des pollutions qu'ils contiennent seront décrits. Ces sols sont représentatifs des activités industrielles à l'origine du plus grand nombre de sols contaminés par des HAP et posant le plus de problèmes du point de vue de leur gestion : les cokeries, les hauts-fourneaux et les anciennes usines à gaz. La pollution y a été introduite depuis une longue période et les

composés toxiques ont déjà subi des évolutions importantes.

Le troisième temps est consacré à la définition d'un protocole de mesure de la disponibilité des HAP. Trois types principaux de protocoles généralement utilisés pour cette mesure seront choisis et comparés pour leur aptitude à mesurer la disponibilité dans le contexte des sites anciennement contaminés.

Dans un quatrième temps, seront étudiés les facteurs du sol contrôlant la disponibilité des HAP afin de comprendre l'évolution des contaminations en HAP ainsi que les différences de dissipation observées sur des sols présentant des niveaux de contamination proches. La matrice solide organique ainsi que la distribution des HAP totaux et la disponibilité des HAP au sein des différents compartiments du sol seront caractérisées.

Dans un cinquième temps, la détermination des facteurs de contrôle principaux de la disponibilité permettra de choisir deux paramètres susceptibles d'être modifiés par les conditions rhizosphériques. Nous testerons l'effet de ces paramètres que sont le pH et la concentration en acides organiques sur la disponibilité des HAP dans des conditions contrôlées de laboratoire.

Dans un sixième temps, il s'agira de vérifier les hypothèses faites à l'issue des expériences de laboratoire en s'attachant à des essais *in situ* menés sur de longues périodes. Le but est de vérifier l'effet de paramètres rhizosphériques sur la disponibilité et la dissipation des HAP. Ces données permettront alors d'apporter des éléments pour l'optimisation des procédés de traitement des sols par atténuation naturelle et phytoremédiation des sols de friches industrielles en vue de réduire les risques liés à la présence de pollutions récalcitrantes et peu disponibles.

CHAPITRE 1 :
EVOLUTION DES HAP DANS LES SOLS DE FRICHES
INDUSTRIELLES : ROLE CLÉ DE LA DISPONIBILITE

Introduction

Ce chapitre constitue une revue bibliographique des mécanismes contrôlant le devenir des HAP dans les sols. Il met également en avant les manques de connaissances empêchant de répondre à notre problématique. Une première partie est consacrée à la présentation des molécules qui nous intéressent, les HAP. Leurs caractéristiques chimiques et toxicologiques sont exposées et un état des lieux des sols contaminé par ceux-ci est réalisé. L'état des connaissances sur le comportement des HAP dans les sols et particulièrement les sols de friches est expliqué dans une deuxième partie. Pour comprendre ce comportement, la notion de disponibilité des HAP est précisée et les mécanismes physico-chimiques qui permettent aux HAP de passer de cet état disponible à un état non disponible et inversement sont discutés. Une dernière partie fait état des influences connues ou suspectées des conditions induites par le fonctionnement de la plante sur les mécanismes de changement de forme évoqués dans le paragraphe précédent.

Les HAP dans les sols de friches industrielles

1. Présentation des HAP

1.1. Caractéristiques générales

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP sont des composés organiques pouvant avoir deux origines. Les **HAP d'origine pyrogénique** formés lors de la transformation géologique de la matière organique se trouvent aujourd'hui dans les matières organiques fossiles (pétrole, houille). Les **HAP d'origine pyrolytique** se forment lors de la combustion incomplète de la matière organique. Ces molécules sont regroupées avec d'autres polluants (polychlorobiphényles, dioxines et furanes) sous le terme de "composés organiques hydrophobes" ou COH. Cette famille de polluants a pour principale caractéristique d'être persistante dans l'environnement. Les HAP regroupent quelques centaines de molécules composées d'au moins deux cycles benzéniques (Sims et Overcash, 1983). Il est habituel de restreindre les études sur les HAP à 16 d'entre eux retenus comme polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (US-EPA). Cette sélection a été établie sur la base de leur abondance dans l'environnement, leur toxicité et les connaissances existantes. La Figure 1 présente la structure chimique de ces 16 composés.

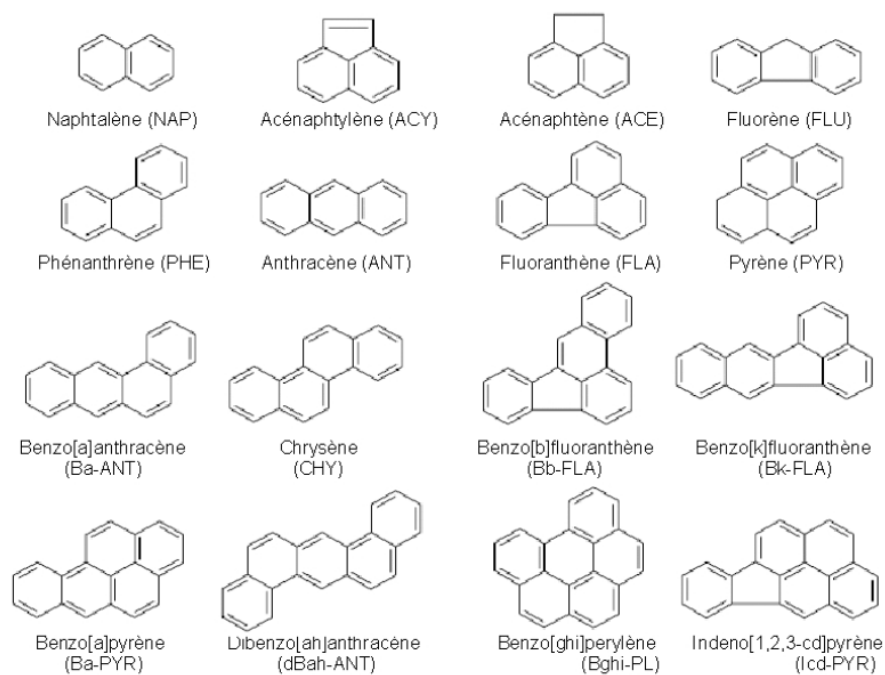


Figure 1 : Structure des HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA.

1.2. Propriétés chimiques des HAP

Les HAP possèdent des propriétés chimiques particulières qui gouvernent leur comportement dans l'environnement et notamment dans le sol. Ces propriétés sont dépendantes du nombre de cycles benzéniques qui composent ces molécules. On parle de HAP de faible poids moléculaire ou HAP légers pour ceux possédant 2 ou 3 cycles benzéniques et des HAP de hauts poids moléculaires ou HAP lourds pour ceux ayant 4 cycles benzéniques ou plus. Le Tableau 1 présente les principales caractéristiques des 16 HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA.

Tableau 1 : Caractéristiques chimiques des 16 HAP définis par l'US-EPA (issues des fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS.)

	Nb de cycles benzéniques	Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg L ⁻¹)	Constante de Henry à 25 °C (Pa m ³ mol ⁻¹)	Log K _{ow}
Naphtalène	2	128,2	31,8	48,9	80,2
Acénaphtylène	2	152,2	3,93	11,5	92,5
Acénaphène	2	154,2	3,7	14,7	96,2
Fluorène	2	166,2	1,98	9,2	116,0
Phénanthrène	3	178,2	1,2	3,98	101,0
Anthracène	3	178,2	1,29	5,04	217,5
Fluoranthène	3	202,3	0,26	1,5	110,5
Pyrène	4	202,3	0,13	1,25	156,0
Benzo(a)Anthracène	4	228,3	0,011	0,76	160,6
Chrysène	4	228,3	0,002	0,26	255,0
Benzo(b)fluoranthène	4	252,3	0,0012	0,051	168,3
Benzo(k)fluoranthène	4	252,3	0,00076	0,069	215,7
Benzo(a)pyrène	5	252,3	0,003	0,04	176,5
Dibenzo(a,h)anthracène	5	278,3	0,0005	0,0048	262,0
Benzo(g,h,i)pérylène	5	276,3	0,00026	0,014	273,0
Indéno (1,2,3,c,d)pyrène	5	276,3	0,062	0,029	163,6

Les HAP légers possèdent une masse moléculaire comprise entre 120 et 180 g mol⁻¹ alors que la masse moléculaire des HAP lourds est supérieure à 180 g mol⁻¹. D'une manière générale, les HAP sont caractérisés par une **forte hydrophobie**, c'est-à-dire qu'ils possèdent une forte affinité pour les phases lipophiles, alors qu'ils se solubilisent très peu dans l'eau. Leur hydrophobie augmente lorsque le nombre de cycles benzéniques et donc la masse moléculaire augmente. Avec ses deux cycles benzéniques, le naphtalène est le HAP le plus léger. Il possède la plus forte solubilité dans l'eau (31,8 mg L⁻¹ à 25°C), 10⁵ fois supérieure à la solubilité du benzo(g,h,i)pérylène. Le caractère hydrophobe de ces composés est estimé par le coefficient de partage octanol-eau, K_{ow}. Ce paramètre représente l'affinité d'une molécule pour une phase organique, l'octanol. Le naphtalène possède un LogK_{ow} de 3,4 ce qui signifie que le naphtalène est 2000 fois plus soluble dans l'octanol que dans l'eau. Le LogK_{ow} du benzo(g,h,i)pérylène est de 6,5 soit 2000 fois supérieur à celui du naphtalène. En plus d'une hydrophobie croissante avec l'augmentation du nombre de cycles, **les HAP présentent une volatilité décroissante avec l'augmentation du nombre de cycle**. Cette volatilité est caractérisée par la constante de Henry (K_H) qui traduit le coefficient de partage d'un composé entre une phase gazeuse et une phase aqueuse. Le K_H relativement faible du naphtalène (48,9 Pa m³ mol⁻¹) est 3500 fois supérieur à celui du benzo(g,h,i)pérylène.

La préférence des HAP pour les phases hydrophobes ainsi que leur faible capacité à être volatilisés est à l'origine de leur comportement dans les sols. Ainsi, avec une variation en fonction de la structure chimique des HAP, ces composés vont principalement s'associer avec les matières solides hydrophobes du sol. La persistance des HAP dans les sols est donc en partie la conséquence d'un faible transfert vers la phase aqueuse du sol ou vers le compartiment atmosphérique.

1.3. Toxicité des HAP

Les HAP sont des polluants à prendre en considération car ils présentent un risque pour la santé humaine et pour l'environnement. Les propriétés toxiques diffèrent en fonction des composés. Les 16 HAP US-EPA présentent le plus grand risque, compte tenu de leur toxicité et des quantités retrouvées dans l'environnement.

1.3.1. Effet sur la santé humaine

Les HAP peuvent pénétrer dans le corps humain par inhalation, contact cutané ou ingestion. Une fois dans l'organisme, les HAP sont métabolisés au niveau du foie. En effet, cet organe contient des mono-oxygénases à cytochrome P-450 qui transforment les HAP par des réactions d'oxydation, de réduction et d'hydroxylation. Une fois transformés ou "fonctionnalisés", les HAP deviennent plus hydrophiles et peuvent plus facilement être éliminés au lieu de s'accumuler dans le corps humain. Cependant, même si les HAP fonctionnalisés sont moins hydrophobes que leurs molécules d'origine, leur transformation accentue leur toxicité. Les époxydes et les dihydrodiols formés présentent en effet une forte toxicité qui varie en fonction des HAP considérés. Ces composés présentent tout d'abord une toxicité aiguë qui peut engendrer la mort d'un sujet en cas d'exposition à une forte dose. La toxicité est évaluée sur des mammifères comme la souris ; elle est exprimée par une DL50 qui représente la dose engendrant la mort (effet létal) de 50% des sujets. Par exemple, les DL50 sur souris du naphthalène et du benzo(a)pyrène sont respectivement de 533 et 1600 mg kg⁻¹ (Shopp et al., 1984 ; Awogi et Sato, 1989). La toxicité aiguë n'est pas le problème majeur posé par les HAP car les concentrations nécessaires pour l'atteindre sont très élevées et donc rarement rencontrées dans l'environnement. Les HAP sont plus problématiques par la toxicité chronique qu'ils engendrent ; il s'agit d'un effet néfaste du composé, suite à l'exposition à une faible concentration pendant une longue période. Une intoxication chronique peut engendrer des effets divers. On distingue une toxicité systémique lorsqu'il y a une détérioration de certaines fonctions de l'organisme suite à une longue exposition. Sur le long terme, les HAP induisent des troubles hépatiques et hématologiques (Bouchez *et al.*, 1996). La toxicité chronique des HAP peut également se traduire par des mutations dans le patrimoine génétique des personnes exposées. Certains HAP sont classés par l'union européenne comme étant génotoxiques (suspectés ou avérés). La génotoxicité définit le pouvoir mutagène d'une molécule comme sa capacité à créer des mutations dans l'ADN. Ces

modifications de l'information génétique peuvent avoir des conséquences plus ou moins grandes. Parfois les mutations sont rapidement réparées, parfois elles peuvent aboutir à un effet cancérigène. La cancérogénicité d'une molécule définit son pouvoir à induire un cancer. Enfin, certains HAP ont un effet tératogène c'est-à-dire qu'ils sont capables de passer la barrière placentaire et ainsi induire des effets mutagènes et cancérigènes sur l'embryon.

1.3.2. Effet sur les écosystèmes

Les HAP ont un effet néfaste sur les différentes espèces qui composent les écosystèmes. Tout d'abord, peu d'espèces sont capables comme les êtres humains de métaboliser les xénobiotiques afin de faciliter leur élimination. On observe alors une bioaccumulation des HAP dans différentes espèces vivant dans des zones contaminées. En milieu aquatique, de fortes concentrations en HAP sont retrouvées dans les mollusques, les crustacés et les poissons. Par exemple, le facteur de concentration (rapport entre la concentration en HAP dans une espèce et la concentration dans le milieu) de l'antracène dans la carpe commune (*Cyprinus carpio*) est compris entre 903 et 2820 (Veith et al., 1979). En milieu terrestre, les études sur la bioaccumulation sont beaucoup moins nombreuses. Les HAP légers peuvent atteindre des concentrations élevées dans les organismes végétaux. Le passage dans la plante se fait majoritairement par voie aérienne et le transfert à travers les racines est très faible (Kipopoulou et al., 1999). L'accumulation des HAP dans les organismes vivants pose un double problème. Premièrement, certaines espèces accumulant les HAP sont des produits de consommation humaine. Des légumes ou des poissons contaminés peuvent donc induire des effets néfastes sur la santé humaine *via* le transfert dans la chaîne alimentaire. Deuxièmement, l'accumulation de HAP dans des organismes peut induire sur eux des effets toxiques et ainsi perturber l'équilibre des écosystèmes. Comme pour les êtres humains, une toxicité aiguë et une toxicité chronique des HAP sur les espèces animales et végétales sont définies. Les espèces aquatiques sont les plus étudiées et les toxicités aiguës et chroniques ont été estimées sur des invertébrés, des poissons et des organismes benthiques. La toxicité aiguë est définie par la CI50 ou concentration inhibant l'activité de 50 % des sujets de l'étude. La CI50 (48 heures) sur la puce d'eau (*Daphnia magna*) du naphthalène est de 1,5 mg L⁻¹. Elle est de 0,12 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹ et 2,7 µg L⁻¹ pour respectivement l'acénaphthène, le pyrène et le benzo(a)pyrène (Vindimian, 2001). Certains HAP comme le pyrène présentent une faible toxicité dans les conditions standards de laboratoire mais deviennent beaucoup plus toxiques s'ils sont soumis à un rayonnement UV naturel. On parle de photo-toxicité des HAP ou toxicité indirecte (McDonald et Chapman, 2002). En milieu terrestre, la toxicité des HAP a également été mise en évidence sur certaines espèces végétales comme l'avoine (*Avena sativa*), mais également sur des collemboles (*Folsoma candida*) et des annélides (*Eisena foetida*) (Mitchell et al., 1988 ; Sverdrup et al., 2003).

2. Les sols contaminés aux HAP

Les HAP que l'on retrouve dans les sols peuvent avoir une origine pyrolytique et pyrogénique. En ce qui concerne les HAP d'origine pyrolytique, différents types de combustion mènent à la formation de HAP. Des combustions naturelles tels les feux de forêts sont à l'origine de HAP. Cependant, leur dissémination par ce type de combustion est considérée comme mineure et, dans l'état actuel des connaissances, celle-ci ne pose pas de problèmes environnementaux (Sims et Overcash, 1983). La combustion au sein des moteurs à explosion utilisés pour la motricité des véhicules depuis un siècle induit également la formation de HAP. Le trafic routier est donc à l'origine d'une pollution que l'on trouve majoritairement dans les sols situés à proximité des axes routiers (Tankari Dan-Badjo et al., 2007). Les teneurs rencontrées dans ce type de sols sont relativement faibles mais ces sols sont parfois le support d'une activité agricole. Le troisième type de combustion à l'origine d'une production de HAP est la combustion de matières organiques fossiles au niveau industriel. Depuis la fin du 18^{ème} siècle la houille est transformée par pyrolyse afin d'obtenir un combustible à forte énergie calorifique : le coke. Il est utilisé en sidérurgie pour fabriquer de la fonte dans les hauts-fourneaux. Cette transformation de la houille est pratiquée dans des usines appelées "cokeries". La distillation de la houille produit également un sous-produit utilisé du début du siècle jusque dans les années 60 : le gaz de ville. Celui-ci pouvait être utilisé à des fins énergétiques dans des usines ou pour des usages domestiques et l'éclairage urbain. Cette transformation de la houille en gaz de ville était réalisée dans des usines appelées "usines à gaz". Ces trois types d'industries (cokeries, hauts-fourneaux, usines à gaz) ont donc produit d'importantes quantités de HAP qui ont contaminé les sols par déposition atmosphérique sous forme de **suies**, étant donné les faibles mesures de traitement des fumées de l'époque. Ces mêmes industries sont la cause d'une contamination des sols par des HAP d'origine pyrogénique. Le procédé de pyrolyse du charbon décrit ci-dessus induit la formation d'un sous-produit : le **goudron de houille**. En effet, la pyrolyse de 100 kg de houille produit de 70 à 85 kg de coke, 2 à 6 kg de goudron et 10 à 20 kg de gaz (Isler, 1991). Un goudron de houille est un matériel amorphe constitué d'un mélange de nombreux composés organiques aromatiques incluant des HAP de hauts poids moléculaires séquestrés ou dissous dans une phase liquide dense non aqueuse (DNAPL, « dense non-aqueous phase liquid »). Selon la composition du goudron, son état physique peut être solide ou liquide (Bayard et al., 2000). Le pourcentage massique de HAP dans le goudron de houille varie de 2 à 35% (Lee et al., 1992). Le procédé de cokéfaction impose parfois le fioulage de la houille à hauteur de 1 à 2%. Cet ajout de fioul a pour effet l'amélioration des qualités thermiques du charbon ainsi que l'amélioration de l'écoulement du charbon humide au cours du procédé (Isler, 1991). Le fioul contient également une proportion massique en HAP variant de 1,5 à 3%. Pour se rendre compte des quantités de goudron produites et de fioul utilisées, voici quelques chiffres concernant la plus grande cokerie de France, la cokerie de Drocourt dans le Pas-de-Calais. En pleine activité en 1969, cette cokerie produisait 5000 tonnes de coke par jour à partir de 6500 tonnes de houille qui généraient 250

tonnes de goudron et consommait 7 tonnes de fioul chaque jour. Compte tenu des quantités de matières ayant transité dans les industries, les activités de production, de transformation et d'utilisation de la houille ont été des causes majeures de contamination des sols par des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

En France, près de 750 sites contaminés par des HAP sont recensés (base de données BASOL). Les surfaces contaminées, et donc les volumes de sols, sont très élevés. En Lorraine par exemple, 6000 hectares de sols contaminés aux HAP sont recensés. Ces sols ont des concentrations en HAP variables en fonction des situations. Elles peuvent atteindre plusieurs dizaines de grammes de HAP par kg de sol. Aujourd'hui les activités sidérurgiques se sont modernisées et sont ainsi beaucoup moins polluantes que par le passé. Les sols fortement contaminés aux HAP se trouvent donc sur des terrains qui abritaient des activités de production ou de transformation de la houille et qui ont été démantelées il y a plusieurs années voire plusieurs dizaines d'années : on parle de friches industrielles.

3. Gestion des sols de friches industrielles contaminées aux HAP

Selon la législation française, le mode de gestion des friches est fonction d'une évaluation des risques. Le risque évalué tient compte d'une source de danger, d'une cible et d'une voie d'exposition. Les évaluations des risques tiennent compte de valeurs guides définies par le bureau de recherches géologiques et minières (BRGM). Les valeurs de définition de source-sol (VDSS) permettent d'identifier la source de pollution constituée par un sol, de délimiter sa surface (Tableau 2). Dans le cas où le sol est un milieu d'exposition, les valeurs de constat d'impact (VCI) permettent de définir si la pollution a un impact sur la santé humaine et ce, en considérant les différentes voies d'exposition (inhalation, ingestion, contact cutané). Les VCI sont fonction de l'usage des sols. Un usage sensible correspond par exemple à une zone résidentielle avec présence de potagers. Un usage non sensible est un sol présent en zone industrielle. Ces valeurs sont utilisées pour l'évaluation des risques et la classification des sites mais ne représentent pas des seuils de réhabilitation ou de dépollution.

Tableau 2 : Valeurs seuils pour les HAP dans les sols. VDSS (Valeur de définition de source-sol) et VCI (Valeur de constat d'impact).

Concentration (mg kg ⁻¹ MS)	VDSS	VCI	
		usage sensible	usage non sensible
Naphtalène	23	46	-
Fluoranthène	3050	6100	-
Chrysène	5175	10350	25200
Benzo(a)anthracène	7	13,9	252
Benzo(k)fluoranthène	450	900	2520
Benzo(a)Pyrène	3,5	7	25
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	8	16,1	252

Lorsque l'évaluation des risques montre qu'un site contaminé présente des risques, la pollution doit être traitée. Il existe actuellement plusieurs moyens de remédier les sols contaminés par des HAP. Les techniques les plus communes sont listées ci-après. **Le bioventing** est une des rares techniques dite *in situ* c'est-à-dire que la décontamination se fait dans le sol en place sans l'excavation de celui-ci. Cette technique consiste à injecter dans le sol des éléments permettant de favoriser l'activité microbienne (oxygène et nutriments qui peuvent parfois être les facteurs limitant la biodégradation). Cette technique qui respecte l'intégrité du sol possède des limites dues à l'hétérogénéité du sol et la faible biodisponibilité des contaminants. Ensuite, les trois autres techniques exposées ici sont des techniques dites *ex situ* c'est à dire qu'elles nécessitent l'excavation du sol avant sont traitement. **Le landfarming** et le **traitement en biopile** font appel, comme le bioventing, à la capacité des micro-organismes du sol à dégrader les HAP. Lors d'un landfarming, les sols excavés sont étalés sur de grandes surfaces et sur une faible épaisseur. Le seul retournement des sols suffit alors à apporter l'oxygène nécessaire au fonctionnement biologique. Lors d'un traitement en biopile, les sols sont entassés sous forme d'andains et de l'eau, de l'oxygène et des nutriments peuvent être apportés au sein du tas. Enfin, la technique la plus radicale est **la désorption thermique**. Elle consiste en la volatilisation des HAP dans des fours dont la température avoisine les 500°C suivie d'une combustion des polluants dans un four d'environ 1000 °C. Cette méthode est efficace mais induit la perte des fonctionnalités du sol. Toutes ces techniques présentent l'inconvénient d'être coûteuses. La contrainte économique est souvent une limite car les friches industrielles sont généralement de grandes tailles (énormes volumes de sols à traiter).

Devenir des HAP dans les sols

Le devenir des HAP dans les sols dépend de leurs interactions avec la matrice solide. Cette matrice solide est très complexe du point de vue de sa composition et de son organisation. De plus, plusieurs processus physico-chimiques se mettent en place entre les HAP et la matrice adsorbante. Ces processus font passer les HAP d'un statut dit "disponible" à un statut "non disponible " et inversement. De ce partage entre ces deux compartiments de HAP dépend l'évolution des teneurs en HAP dans les sols au cours du temps.

1. La matrice solide des sols

La matrice solide est constituée d'une composante minérale et d'une composante organique. Elles sont liées entre elles pour former des structures telles les associations organo-minérales et, à une plus grande échelle, les agrégats. La matière organique du sol est souvent considérée comme étant le puits principal des HAP alors que l'interaction avec la phase minérale est dite

négligeable (Murphy et al., 1990 ; Appert-Collin et al., 1999). Cependant, la surface d'échange d'une matière organique dépend de sa propre interaction avec la matrice solide. La capacité d'adsorption des HAP par un sol va donc dépendre de la conformation des associations organo-minérales (Hwang et Cutright, 2002 ; Hwang et Cutright, 2003), de la quantité de matière organique et de ses caractéristiques chimiques (Piatt et Brusseau, 1998 ; Karl et al., 1999). Les propriétés chimiques de la matière organique du sol influencent leur capacité à interagir avec les HAP. Ces propriétés sont elles-mêmes dépendantes de l'origine de la matière organique.

1.1. La matière organique naturelle

La matière organique naturelle des sols provient de la décomposition et du métabolisme des organismes végétaux, animaux et microbiens qu'ils comportent. La matière organique naturelle macromoléculaire du sol est constituée d'une grande diversité de composés (Leboeuf et Weber, 2000). Ces matières organiques sont classées en fonction de leur maturation dans le sol. Les matières organiques les moins évoluées sont des **biopolymères** tels les polysaccharides, les lipides et les lignines. Les **acides humiques et fulviques ainsi que l'humine** sont des composés issus de la maturation de ces biopolymères. La maturation de la matière organique a pour effet d'augmenter la polymérisation de sa structure et donc son aromaticité, son poids moléculaire et sa rigidité. Par voie de conséquence, la maturation d'une matière organique diminue sa dégradabilité par les micro-organismes du sol. Les matières organiques naturelles, les plus étudiées, ont initialement été classées en fonction du niveau de condensation de leur structure et de leur affinité pour les composés organiques hydrophobes (Pignatello et Xing, 1996). Un domaine expansé, amorphe, composé d'un carbone "mou" de type gel s'opposait à un domaine condensé, composé de carbone "dur". Ce domaine condensé était suspecté contenir une microporosité à l'échelle du nanomètre ou moins, jouant un rôle sur l'interaction avec les HAP (Xing, 1997 ; Pignatello, 1998). Cette différenciation a été prouvée et précisée par la découverte du phénomène de température de transition vitreuse qui définit la température à laquelle la matière organique passe d'une structure **vitreuse** à une structure moins condensée dite **caoutchouteuse** (Leboeuf et Weber, 1997 ; Leboeuf et Weber, 1999). Lorsque cette température notée T_g est proche de la température naturelle, le composé en question se trouve alors sous une forme caoutchouteuse. Inversement, si la T_g est très élevée, le composé organique se trouve naturellement sous une forme vitreuse. La composition chimique et le degré de polymérisation différents pour ces différents types de matière organique induisent des comportements contrastés vis-à-vis des HAP. Ils sont explicités dans les paragraphes suivants. Toutes les molécules organiques ont une température de transition vitreuse et peuvent donc être définies comme étant dans des états caoutchouteux ou vitreux. Cependant, pour certains auteurs, les substances humiques du sol peuvent posséder les deux états au sein d'une même macromolécule (Pignatello, 1998). La Figure 2 montre que le centre d'une macromolécule se

trouve dans un état vitreux alors que la périphérie est plus expansée et donc dans un état caoutchouteux. La condensation d'une macromolécule organique est augmentée par les cations di- et trivalents qui lient les différents brins organiques (Pignatello, 1998). La nanoporosité est donc moins élevée dans les régions condensées de la matière organique que dans les régions expansées.



Figure 2 : Modèle théorique d'une matière organique naturelle macromoléculaire (Pignatello, 1998). Des brins d'acides organiques reliés entre eux par des ponts cationiques forment un réseau plus ou moins condensé. La diffusion des HAP dans le réseau dépend de son niveau de condensation.

1.2. La matière organique anthropogénique

La matière organique anthropogénique est une matière organique qui n'est pas formée au cours de processus pédologiques. Sa formation est la conséquence de conditions extrêmes de pression et/ou de température rencontrées lors de phénomènes géologiques (fossilisation de matière organique) et de procédés industriels (combustion). La **houille et le charbon** sont des matières organiques formées lors de phénomènes géologiques et peuvent être apportées dans des sols si elles sont extraites du sous-sol afin d'être utilisées comme combustible. Le **goudron de houille** provient de la distillation de la houille alors que ce procédé industriel peut également mener à la formation d'autres matières organiques anthropogéniques comme les **suies**. Ces matières organiques possèdent des propriétés particulières, différentes des matières organiques naturelles. Elles sont alors regroupées sous le terme de "**black carbon**". Ces composés possèdent comme points communs une structure tridimensionnelle composée de feuillets aromatiques superposés, une surface spécifique élevée (Jonker et al., 2005) ainsi qu'une forte microporosité (Rockne et al., 2002 ; Kwon et Pignatello, 2005 ; Brandli et al., 2008). Le *black carbon* est suspecté avoir une grande influence sur le devenir des HAP dans les sols de friches étant donné la très forte affinité des HAP pour cette matrice. Cependant, la matière organique naturelle, en se liant au *black carbon* peut en affecter les propriétés de surface (Kwon et Pignatello, 2005).

Nous avons vu que certains composés comme le goudron de houille jouent à la fois le rôle de

source et de sorbant des HAP. Pour comprendre le devenir des HAP dans les sols de friches, il nous manque donc des informations sur la proportion de matière organique naturelle et de *black carbon* dans le stock global de carbone organique de ces sols. De plus, nous ignorons la distribution du *black carbon* dans les sols et l'existence ou non de son incorporation au sein d'associations organo-minérales. Enfin, le devenir du *black carbon* est totalement ignoré suite à son incorporation dans les sols.

2. Interactions entre les HAP et la matrice solide

Lors de la mise en contact des HAP et de la matrice solide du sol, différents mécanismes se mettent en place. D'une manière générale, ces mécanismes induisent le passage de HAP d'une forme disponible à une forme non disponible. Cependant, dans des conditions particulières, les mêmes mécanismes en sens inverse peuvent rendre les HAP disponibles.

2.1. L'adsorption

2.1.1. Définition du processus

L'adsorption des HAP est un processus physique qui lie les molécules à la surface des composantes solides du sol. Cette liaison met en jeu de faibles liaisons de type forces de Van der Waals. L'adsorption est le principal processus qui induit le passage des HAP disponibles en une forme non disponible (Richnow et al., 1995 ; Bosma et al., 1997 ; Semple et al., 2003 ; Johnsen et al., 2005). En effet, il est souvent considéré que les micro-organismes ne peuvent absorber des HAP que s'ils sont présents dans la phase aqueuse du sol (Johnsen et al., 2005). Mais cet aspect est controversé ; des micro-organismes sont capables de dégrader les HAP présents dans le sol sous une forme adsorbée (Tang et al., 1998 ; Feng et al., 2000). D'autres auteurs considèrent même que l'adsorption augmente la minéralisation des HAP car les micro-organismes dégradants s'adsorbent sur les associations organo-minérales du sol (Laor et al., 1998). Cependant, dans les travaux cités ci-dessus, il est probable que les auteurs aient observé une désorption des composés, facilitée par les surfactants bactériens plutôt qu'une biodégradation de la fraction adsorbée. L'adsorption dont on parle dans ce paragraphe est exclusivement un mécanisme de surface et ne prend pas en compte la migration des solutés au sein de molécules structurées. La présence de matière organique soluble dans une solution, c'est-à-dire une matière organique sans structure, diminue la minéralisation du phénanthrène (Hatzinger et Alexander, 1995). L'adsorption peut en théorie avoir lieu sur toutes les surfaces du sol. Il existe en effet une adsorption des HAP sur la fraction minérale du sol (Müller et al., 2000). Mais cette adsorption est minime si les argiles ne possèdent pas un enduit de matière organique (Murphy et al., 1990). Comme indiqué précédemment, c'est la matière organique du sol qui est le principal sorbant des HAP (Appert-Collin et al., 1999). On parlera donc d'adsorption sur les associations organo-minérales. L'intensité d'une adsorption dépend donc de la nature des argiles et de la quantité et de la nature des matières organiques qui y sont adsorbées, plus

généralement de la conformation des associations organo-minérales (Hwang et Cutright, 2002 ; Hwang et al., 2003). L'adsorption des matières organiques sur les argiles comme l'adsorption des HAP sur les matières organiques augmentent avec l'aromaticité de ces matières organiques (c'est-à-dire quand le rapport oxygène/carbone (O/C) diminue) (Murphy et al., 1990). Un sol avec une matière organique composée de beaucoup d'acides humiques adsorbe donc plus les HAP que le sol dont la matière organique est surtout composée d'acides fulviques (Piatt et Brusseau, 1998 ; Karl et al., 1999). L'affinité des HAP pour les matières organiques anthropogénique tels le charbon ou le goudron de houille (regroupés sous le terme de "black carbon") est 10 à 1000 fois plus élevée que pour les matières organiques naturelles (Jonker et Koelmans, 2002 ; Cornelissen et al., 2004 ; Jonker et al., 2005). L'augmentation de la quantité de HAP adsorbés avec l'augmentation de molécules organiques adsorbées sur des argiles est linéaire jusqu'à un plateau à partir duquel la surface d'échange de la matière organique n'augmente plus (Murphy et al., 1990). Nous pouvons donc conclure que la matière organique du sol joue le rôle d'adsorbant des HAP et que les argiles minérales permettent la stabilisation et l'augmentation de la surface d'échange des matières organiques. En effet, l'adsorption qui est un phénomène de surface est d'autant plus intense que la surface d'échange entre la matrice solide et la solution du sol est importante. De plus, les conditions physico-chimiques du sol et les HAP influent sur les forces de sorption ; l'adsorption est d'autant plus élevée que le pH est faible (Laor et al., 1998 ; Yang et al., 2001 ; Ping et al., 2006), que la force ionique de la solution du sol est faible (Jones et Tiller, 1999), que la température est faible (Ping et al., 2006) et que la masse moléculaire du HAP est élevée (et donc sa solubilité faible).

2.1.2. Modélisation de l'adsorption

L'adsorption des HAP sur les associations organo-minérales est un mécanisme à cinétique rapide. Afin de tracer une cinétique d'adsorption et d'observer cette liaison rapide entre les HAP et le sol, une solution contenant une concentration donnée de HAP doit être préparée et un sorbant (le sol dans notre cas) doit être ajouté. Le suivi de la quantité adsorbée montre une adsorption rapide au début puis un ralentissement jusqu'à atteindre un plateau lorsque l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase dissoute est atteint. Cette cinétique permet de déterminer une quantité de HAP adsorbée (q_{ads}) en fonction d'une concentration du HAP en solution à l'équilibre (C_{eq}). Le paramètre q_{ads} peut être obtenu pour différentes concentrations à l'équilibre (C_{eq}). Ces couples de données permettent de tracer les isothermes d'adsorption. Ce sont ces courbes qui vont permettre d'évaluer les capacités d'adsorption des HAP sur un sol et ainsi la baisse de disponibilité potentielle par ce mécanisme. La forme des isothermes d'adsorption est variable en fonction de la matrice adsorbante et notamment du nombre de sites d'adsorption et de l'affinité des HAP pour ceux-ci. Les isothermes d'adsorption les plus fréquemment rencontrées montrent une linéarité de la courbe pour de faibles concentrations en HAP à l'équilibre, puis un aplanissement de cette courbe pour des concentrations plus élevées. A de faibles

concentrations, ce type de courbe montre que les HAP présentent une forte affinité pour la matrice solide car les sites d'adsorption les plus favorables énergétiquement sont occupés en premier. Pour des concentrations en HAP plus élevées, cette affinité diminue car des sites moins favorables énergétiquement sont occupés. Ce type de courbe est souvent modélisé par un modèle de Freundlich décrit par l'équation suivante :

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{n_f} \text{ avec } n_f < 1 \quad (Eq. 1)$$

Où q_{eq} est la quantité de HAP adsorbé à l'équilibre en $mg\ kg^{-1}$ de sol, C_e la concentration en soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre en $mg\ L^{-1}$, K_f le coefficient de distribution de Freundlich qui dépend du nombre total de site d'adsorption et n_f est l'exposant de Freundlich qui est fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

Il est possible de faire une approximation linéaire de ce modèle d'adsorption. En effet, les travaux sur les isothermes d'adsorption montrent que le coefficient n_f est souvent égal ou proche de 1. Dans ce cas, l'expression de l'isotherme d'adsorption devient :

$$q_{eq} = K_d C_{eq} \quad (Eq. 2)$$

où K_d est un coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide exprimé en $L\ Kg^{-1}$. Cette approximation est valable pour des n_f compris entre 0,8 et 1,1 (Baer et Calvet, 1999). Le partage d'un HAP entre la phase liquide et la phase solide dépend du principal sorbant des polluants organiques, la matière organique du sol. C'est pourquoi, le coefficient K_d peut être normalisé en le rapportant à la teneur en carbone organique du sol, ce qui conduit à la définition du nouveau coefficient de partage :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (Eq. 3)$$

Où f_{oc} est la teneur en carbone organique du sol. Cette approximation doit être considérée avec prudence car elle induit l'hypothèse rejetée que toutes les matières organiques possèdent les mêmes propriétés d'adsorption. En effet, l'affinité des HAP pour le *black carbon* par exemple est plus élevée que pour les autres matières organiques (Gustafsson et al., 1997 ; Cornelissen et Gustafsson, 2004) .

2.2. La désorption

La désorption est le mécanisme inverse qui induit le passage de HAP adsorbés et donc non disponibles sous la forme disponible c'est-à-dire en phase aqueuse. Dans le contexte d'un sol de friche industrielle, l'adsorption des HAP sur la matrice solide a probablement eu lieu lors de la contamination il y a plusieurs dizaines d'années. Aujourd'hui, compte tenu du vieillissement de la contamination, de la quantité de HAP adsorbée sur la matrice solide du sol et de la dissipation des HAP se trouvant en phase liquide, il est probable que la désorption soit le mécanisme

principal ayant lieu dans ces sols. En théorie, une isotherme de désorption pourrait être décrite par le même type de loi de partage que celle donnée pour décrire une isotherme d'adsorption. Cependant, les expériences montrent que la totalité des HAP adsorbés sur un sol ne peuvent pas se désorber. L'adsorption n'est donc pas un phénomène totalement réversible (Ressler et al., 1999). Cette non réversibilité est probablement la cause de la mise en place d'autres mécanismes que la simple adsorption durant le temps de contact entre le HAP et le sol. Ces mécanismes seront discutés ultérieurement. Cette différence entre la quantité adsorbée et la quantité désorbée est définie par le terme d'hystérèse (Pignatello et Xing, 1996). L'hystérèse se traduit donc par une non superposition des isothermes d'adsorption et des isothermes de désorption. La différence entre les deux augmente avec le vieillissement de la pollution.

2.3. La diffusion

La non superposition des isothermes d'adsorption et de désorption met en évidence l'intervention d'autres mécanismes dans le sol que la simple adsorption de surface des HAP sur les composantes solides du sol. La **séquestration**, mécanisme à cinétique plus longue que l'adsorption (Kottler et Alexander, 2001), se définit comme étant la **diffusion** des HAP dans les microporosités du sol (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Nam et Alexander, 1998 ; Bogan et Sullivan, 2003). La diffusion de solutés a toujours lieu entre un compartiment concentré en ce composé à un compartiment moins concentré. La loi de Fick définit le flux de diffusion J d'un soluté comme la quantité de substance traversant une surface donnée, pendant un temps donné. Ce flux s'exprime de la manière suivante :

$$J = -D \cdot \frac{\delta C}{\delta x} \quad (\text{Eq. 4})$$

Où J est le flux de diffusion ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), $\delta C / \delta x$ est le gradient de concentration en soluté entre les points x_1 et x_2 et D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). La diffusion est le deuxième mécanisme important qui induit le passage des HAP disponibles sous une forme non disponible. Cette diffusion est d'autant plus intense que le temps de contact entre la matrice solide et les HAP est long. La séquestration augmente donc avec le vieillissement d'une contamination (Bogan et Sullivan, 2003). La diffusion aboutissant à une séquestration des HAP peut avoir lieu dans les micropores de la composante minérale du sol. Elle peut également avoir lieu dans la phase condensée de la matière organique du sol. La diffusion est retardée par l'adsorption. Un contaminant diffusant à travers l'eau des pores dans le sol s'adsorbe aux surfaces dans les nano et micropores du sol contenant un peu de matière organique. Seule la fraction restant en phase aqueuse suite au partage contrôlé par les lois de l'adsorption est susceptible de diffuser. Comme l'adsorption, l'intensité de la diffusion dépend des propriétés chimiques des HAP mais aussi des caractéristiques physicochimiques des sols. La séquestration dans les micropores

diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire des HAP. Ceci est la conséquence de la solubilité plus importante des HAP légers ainsi que de l'encombrement stérique des HAP à masse moléculaire élevée (Saison, 2001).

La **déséquestration** correspond à la **diffusion** des HAP de la microporosité du sol jusqu'à l'eau mobile. La déséquestration a donc pour effet d'apporter des HAP jusqu'aux micro-organismes du sol et donc de changer des HAP non disponibles en HAP disponibles. Dans le contexte des friches industrielles, les HAP sont majoritairement séquestrés et la dégradation par la microflore va dépendre de la diffusion des HAP des sources jusqu'aux cellules microbiennes (Bosma et al., 1997 ; Johnsen et al., 2005). Une déséquestration des HAP peut également avoir lieu par remobilisation lors de la dégradation bactérienne de la matière organique du sol (Eschenbach et al., 1998).

3. Statut des HAP dans les sols : HAP disponibles et non disponibles

Selon l'intensité des interactions évoquées précédemment entre les HAP et la matrice solide du sol, les HAP peuvent se trouver sous deux formes différentes, disponible ou non disponible. **La disponibilité des HAP désigne la forme sous laquelle ceux-ci peuvent potentiellement subir des processus biologiques, chimiques et physiques.** Ces processus subis par les HAP disponibles peuvent mener à leur dissipation. Comme nous verrons dans un paragraphe ultérieur, cette dissipation peut avoir lieu par des processus biologiques (biodégradation, absorption végétale), chimique (oxydation) ou physique (lixiviation). Cependant, compte tenu des caractéristiques chimiques des HAP (hydrophobie, faible volatilité), la biodégradation est le processus majoritaire (Johnsen et al., 2005). C'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs préfèrent parler de **biodisponibilité** plutôt que de disponibilité. La biodisponibilité est le statut des HAP qui sont soumis à l'action des micro-organismes et qui peuvent donc être potentiellement biodégradés (dégradation, transformation). La Figure 3 représente schématiquement le partage entre les HAP biodisponibles et non biodisponibles. Dans le cadre de ce travail, afin d'éviter tout *a priori* sur les modes de dissipation de HAP, nous garderons le terme général de **disponibilité**. De plus, la disponibilité et la biodisponibilité des HAP font souvent référence à des molécules se trouvant sous la même forme c'est à dire en phase aqueuse ou faiblement adsorbées à la surface d'une molécule organique. Il est donc possible de distinguer les deux statuts par des protocoles de dégradation biologique mais ce n'est pas le cas avec des protocoles d'extractions physiques ou chimiques. Lors de l'utilisation de tels protocoles d'extraction, les auteurs emploient souvent le terme d'extractibilité des HAP. Les HAP extractibles sont des HAP pouvant être mobilisés par un protocole d'extraction donné, ceux-ci étant plus ou moins corrélés à la quantité de HAP disponibles.

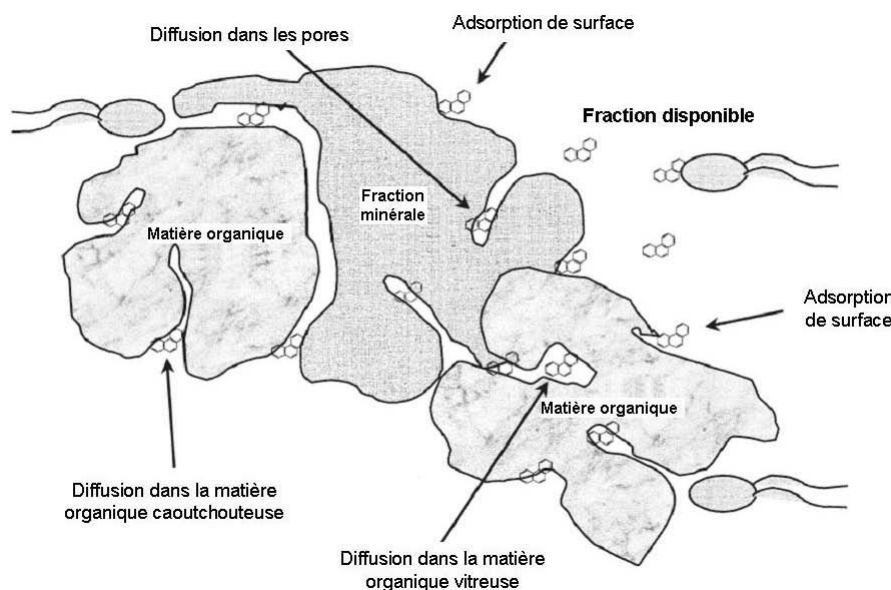


Figure 3 : Concept de la biodisponibilité avec différenciation des HAP biodisponibles et non biodisponibles (adsorbés ou séquestrés)(Semple et al., 2003).

4. Disponibilité des HAP dans le contexte des sols de friches

Dans un contexte de sol de friche industrielle contaminée par des HAP, le vieillissement de la contamination a induit une adsorption et une diffusion des HAP à l'intérieur de la microporosité du sol (Figure 4). Le vieillissement de la contamination fait référence au temps de contact entre les HAP et la matrice solide du sol. Durant ce temps de contact qui est de plusieurs dizaines d'années pour les sols de friches industrielles, différents processus se sont mis en place dans les sols et ont provoqué un passage des HAP de la forme disponible à la forme non disponible. Aujourd'hui, la quantité de HAP en phase aqueuse est minime. Les polluants sont majoritairement séquestrés dans le domaine vitreux de la matière organique. Ce domaine regroupe la matière organique naturelle condensée ainsi que la matière organique anthropogénique. C'est la raison pour laquelle les HAP se trouvent majoritairement sous une forme non disponible dans les sols de friches industrielles (Hawthorne et al., 2002). La désorption et la déséquestration sont donc les deux mécanismes qui peuvent rendre disponibles les HAP dans ces sols. Ces mécanismes ne peuvent avoir lieu qu'en cas de contact entre les surfaces adsorbantes et la phase aqueuse. Notons que dans les sols de friches industrielles, les surfaces minérales ou organiques peuvent parfois être recouvertes de précipités inorganiques comme la calcite qui rendent les échanges avec la phase aqueuse impossible. On parle dans ce cas d'encapsulation (Luthy et al., 1997). Compte tenu des fortes teneurs en calcaire des sols de friches industrielles, il est très probable que l'encapsulation des agrégats par des carbonates soit un mécanisme empêchant la déséquestration des HAP. De plus, il est possible de trouver dans les sols de friches des DNAPL qui limitent également les processus de désorption et de diffusion.

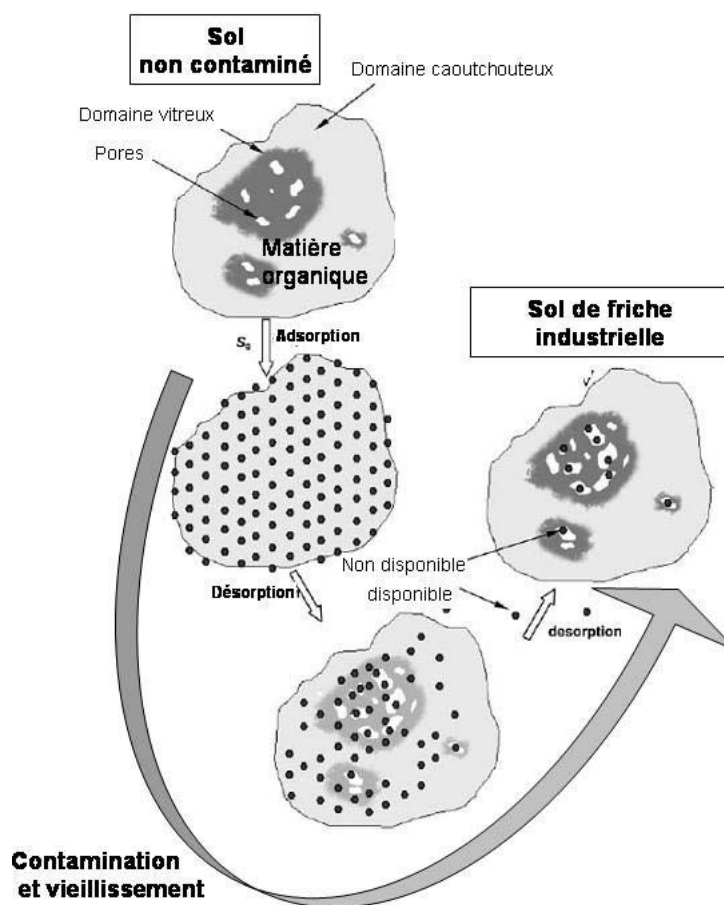


Figure 4 : Concept d'évolution des HAP dans un sol de friches industrielle et mise en évidence de la distribution différente des HAP à la suite de la contamination et après leur vieillissement (adapté de Pan et al., 2008).

5. Comment mesurer la disponibilité des HAP dans les sols de friche ?

La mesure de la disponibilité des HAP dans des contextes agricoles ou de contaminations récentes est bien documentée. Les méthodes de mesure existantes se classent en trois catégories, **les méthodes à cible biologique**, **les extractions par solvant** et **les extractions en phase solide**. Cependant, une controverse existe sur le protocole à utiliser pour la mesure de la disponibilité des HAP dans le contexte particulier des sols de friche.

La méthode à cible biologique est la méthode la plus couramment utilisée pour mesurer la fraction disponible de HAP. Elle consiste en la mesure de la fraction dégradée par les micro-organismes du sol lors d'une incubation du sol dans des conditions optimales de biodégradation (Kelsey et al., 1997). Ces conditions sont une biomasse microbienne dégradante active et non limitante dans le sol ainsi que des conditions de croissance et de dégradation favorisant la dégradation des HAP. En cas de microflore dégradante limitante, un inoculum bactérien peut être

apporté au sol. Cependant, la sensibilité de cette méthode n'a pas été vérifiée. Il est probable qu'elle soit insuffisante pour déterminer les faibles disponibilités rencontrées dans notre contexte.

Les méthodes d'extraction par des solvants ont pour objectif de faciliter la détermination de la fraction disponible de HAP par rapport à la méthode biologique. L'extraction des HAP par le solvant peu agressif qu'est le "butanol" montre une corrélation entre la fraction de HAP biodégradable et la fraction extraite au butanol (Kelsey et al., 1997 ; Tang et Alexander, 1999 ; Liste et Alexander, 2002). Cette corrélation n'est pas montrée lors de l'extraction du sol avec un mélange méthanol/eau (Eschenbach et al., 1998), ni avec une solution d'éthanol 71% (Chung et Alexander, 1998).

Les méthodes d'extraction en phase solide utilisent de nombreuses phases ayant une forte affinité pour les composés hydrophobes comme les HAP. Parmi ces phases solides, nous pouvons citer la cyclodextrine, le Tenax ou le XAD. La résine adsorbante polymérique Tenax[®] a fait l'objet de nombreux travaux. Les capacités de sorption de ce matériau permettent de s'en servir comme puits pour les composés organiques se désorbant d'un sol ou d'un sédiment (Pignatello, 1990). Pour ceci, la quantité de Tenax dans les suspensions de sol doit être dix fois supérieure à la quantité de carbone organique dans le sol pour que les HAP désorbés du sol se lient préférentiellement au Tenax plutôt qu'à la matière organique du sol (Subramaniam et al., 2004). Des expériences de désorption de HAP à partir d'un sol artificiellement contaminé montrent un compartiment rapidement désorbable après 6 heures de contact entre la solution de sol et le Tenax ainsi qu'un compartiment de HAP lentement désorbable (6 à 300 heures de contact) (Cornelissen et al., 1997 ; You et al., 2006). Les mêmes auteurs ont précisé que la fraction rapidement désorbable nécessitait un temps de contact variant de 6 à 30 heures en fonction du type de sol et de contamination (Cornelissen et al., 2001). Des expériences menées sur un sédiment contaminé permettent également de mettre en évidence deux fractions de HAP se distinguant par leurs vitesses de désorption (Cornelissen et al., 1998). Dans ce cas, la fraction facilement désorbable est transférée sur la résine après 20 à 50 heures de contact entre le Tenax et le sédiment. Les mêmes auteurs montrent une proportionnalité entre la fraction rapidement désorbable et la fraction dégradée dans un système en biopile. D'autres auteurs utilisent un temps de contact supérieur entre la résine et la suspension (21 jours) afin de prendre en compte la fraction lentement désorbable et donc non disponible (Yang et al., 2001 ; Subramaniam et al., 2004). Pour certains sols d'anciennes usines à gaz, 55 jours de contact entre le sol et le Tenax sont nécessaires pour atteindre une vitesse de désorption des HAP nulle (Yeom et al., 1996).

Les différentes méthodes présentées aboutissent à l'obtention de disponibilités très variées en fonction des cas. Les fractions extraites sont plus ou moins corrélées à une fraction disponible. Tous les protocoles proposés ne sont donc pas adaptés pour réellement comprendre l'évolution des HAP dans un sol de friche industrielle. Une étude spécifique sur la mesure de la disponibilité

des HAP dans les sols de friches industrielles est donc nécessaire.

6. Processus majeur de dissipation des HAP : la dégradation microbienne

Nous nous concentrons dans cette partie sur le principal mécanisme de dissipation des HAP, la dégradation microbienne. En effet, il existe d'autres processus de dissipation comme l'oxydation chimique, la photo-oxydation, l'absorption végétale ou la lixiviation mais ceux-ci sont négligeables dans un contexte de contamination vieillie comme celui des sols de friches industrielles (Johnson et al., 2004).

La dégradation microbienne des HAP est un mécanisme majeur entraînant la dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Plusieurs micro-organismes du sol sont capables de dégrader les HAP lorsqu'ils sont disponibles. Selon les micro-organismes considérés, la dégradation biologique des HAP peut remplir plusieurs fonctions (Cerniglia, 1984). Tout d'abord, on parle de dégradation assimilative lorsque des microorganismes utilisent les HAP comme source de carbone et d'énergie. D'autres microbes dégradent les HAP afin de détoxifier leur milieu et ce, en les rendant plus hydrophiles. Enfin, dans certains cas, les HAP sont dégradés par co-métabolisme, c'est-à-dire qu'il n'y a pas génération d'énergie ou de carbone pour le métabolisme cellulaire. Il s'agit d'une réaction enzymatique non spécifique qui engendre la dégradation de substrats autres que le substrat cible. Le co-métabolisme ne présente donc pas d'effet bénéfique pour l'organisme en question. En fonction des micro-organismes et des fonctions de la dégradation, les systèmes enzymatiques permettant d'aboutir à la dégradation des HAP sont différents. Tout d'abord, certaines espèces bactériennes appartenant à des groupes taxonomiques limités (*Shingomonas*, *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Mycobacterium*) possèdent le matériel enzymatique pour la dégradation des HAP (Kastner et Mahro, 1996 ; Johnsen et al., 2005). La dégradation par ces espèces bactériennes ne peut se faire que suite à une absorption des HAP car elles utilisent des dioxygénases intracellulaires. Les HAP sont alors oxydés en *cis*-dihydrodiols par l'incorporation de deux molécules d'oxygène (Figure 5). Cette molécule est transformée en catéchol (noyau aromatique avec deux hydroxyles) par l'action d'une déshydrogénase. Ce catéchol peut alors être dégradé par clivage du cycle aromatique. Cette dégradation bactérienne s'opère de manière intracellulaire et en condition aérobie du sol.

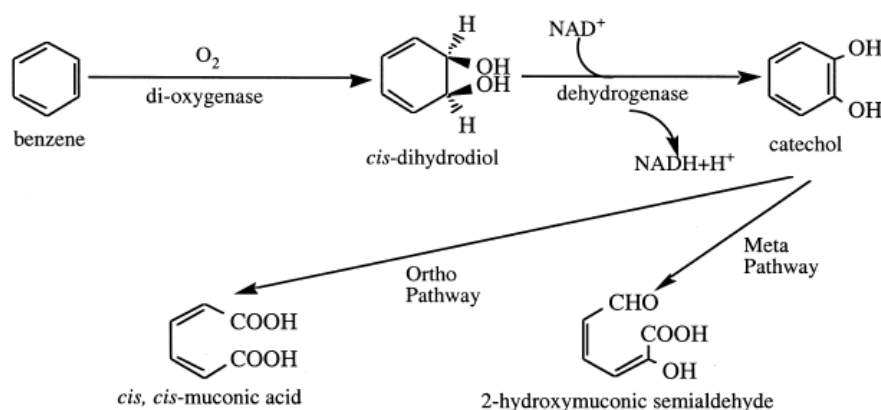


Figure 5 : Métabolisme bactérien des HAP (Juhasz, 2000). Des dioxygénases et deshydrogénases intra-cellulaires permettent la transformation des HAP en catéchol puis l'ouverture de leurs cycles aromatiques.

De nombreux champignons ligninolytiques et non ligninolytiques ont également la capacité d'oxyder les HAP (Figure 6). Certains champignons non ligninolytiques attaquent les HAP au cours d'un processus de détoxification intracellulaire. Durant ce processus, les HAP sont oxydés en époxydes par une monooxygénase associée à un cytochrome P-450. Les époxydes sont alors transformés en trans-dihydrodiols ou en phénols, molécules qui peuvent se conjuguer. Des champignons ligninolytiques libèrent dans leur milieu des enzymes extracellulaires (on parle d'exo-enzymes) de type peroxydases et laccases. Ces enzymes ayant pour objectif premier la dégradation de la lignine ne sont pas spécifiques et oxydent ainsi une grande diversité de composés organiques. Les exo-enzymes produites par ces champignons peuvent en théorie diffuser dans la porosité du sol et ainsi oxyder des HAP considérés comme non disponibles pour la biomasse bactérienne. Même si nous ne connaissons pas l'intensité de ce processus de dégradation par rapport aux deux autres, il faut donc garder à l'esprit que le concept de Bosma et ses co-auteurs (Bosma et al., 1997), selon lequel seuls les HAP dissous peuvent être dégradés, a ses limites. Nous avons présenté ici les principales voies connues de biodégradation des HAP. Elles nécessitent toutes un environnement aérobie. Cependant, des études récentes montrent qu'une biodégradation anaérobie des HAP peut avoir lieu. Dans ce cas, les nitrates ou les sulfates sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons (Rockne et al., 2000). La biodégradation en conditions sulfato-réductrices est considérée comme négligeable par rapport à la biodégradation en condition aérobie et dénitrifiante (Leduc et al., 1992).

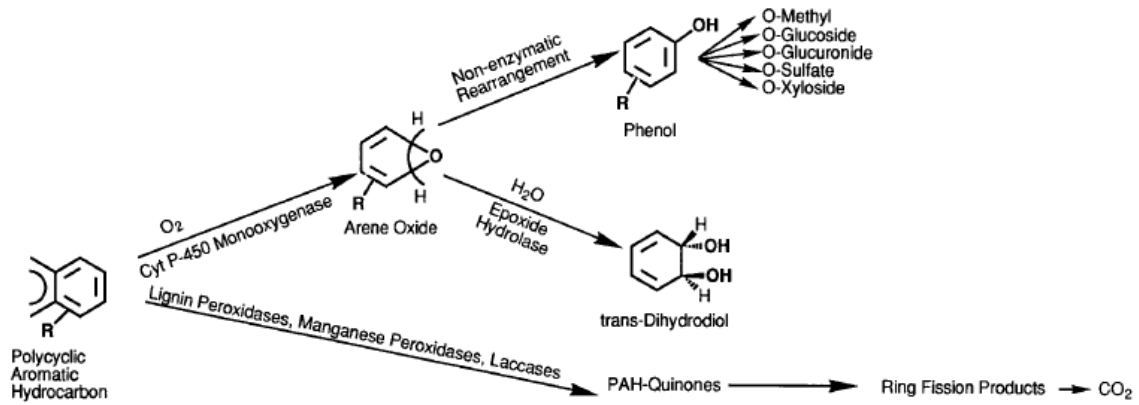


Figure 6 : Métabolisme fongique des HAP (Cerniglia, 1997). L'oxydation des HAP par les champignons peut être induite par des enzymes intra-cellulaires (monooxygénases associées à un cytochrome P-450) ou extra-cellulaires (péroxydases, laccases).

Nous venons de montrer que certains micro-organismes du sol sont capables de dégrader les HAP en ouvrant les cycles aromatiques après un processus d'oxydation. Les principaux HAP (définis par l'US-EPA) possèdent de deux à six noyaux benzéniques et deux situations se présentent en fonction du nombre de cycles ouverts lors de l'attaque microbienne. La totalité des noyaux benzéniques d'un HAP peut être ouverte et on parlera alors de **minéralisation ou dégradation complète** du HAP. Dans ce cas, la molécule initiale est entièrement dégradée et tout le carbone est transformé en CO₂. Dans d'autres cas, les caractéristiques du sol et des HAP font que la biomasse microbienne ne parvient pas à ouvrir tous les noyaux benzéniques et les HAP restent alors dans une forme oxydée intermédiaire. Ces formes fonctionnalisées (catéchol, phénol, quinone) grâce à l'insertion de molécules d'oxygène ont un comportement très différent de leur molécule mère et peuvent se lier à la matière organique du sol en formant avec elle des liaisons covalentes (ester, éther ou carbone-carbone) donc irréversibles. On parle alors de **dégradation incomplète des HAP et formation de résidus liés** (Richnow et al., 1994 ; Richnow et al., 1998 ; Kastner et al., 1999). La liaison des HAP fonctionnalisés à la matière organique du sol est représentée sur la Figure 7. Ces molécules métabolisées et liées chimiquement ne sont plus considérées comme étant des HAP car n'étant plus susceptibles de revenir à leur état initial.

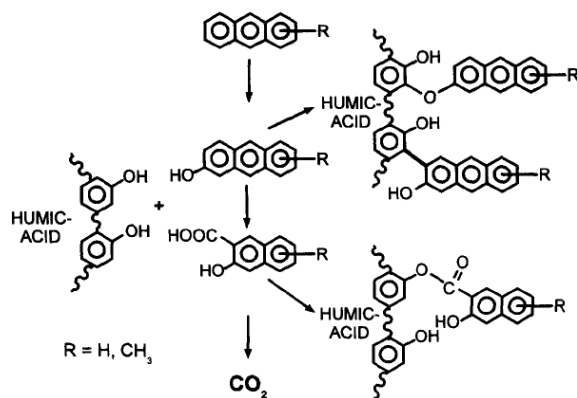


Figure 7 : Formation de résidus liés après dégradation incomplète des HAP (Richnow et al., 1994). Lors de la dégradation incomplète des HAP, leur fonctionnalisation par l'insertion dans leur structure de molécules d'oxygène induit une liaison facilitée des HAP avec la matière organique du sol (et notamment les acides humiques).

Certains paramètres sont susceptibles de faire varier l'intensité de la biodégradation ainsi que la proportion de HAP transformés en résidus liés par rapport aux HAP totalement dégradés. Tout d'abord, les HAP à hauts poids moléculaires sont plus résistants à la biodégradation que les HAP légers (Richnow et al., 1997). De plus, la formation de résidus liés diminue avec l'augmentation de l'adaptation des micro-organismes du sol, c'est-à-dire avec l'augmentation du temps de contact entre les micro-organismes et les HAP (Richnow et al., 1998). Enfin, l'activité biologique du sol en général dépend des paramètres du sol (pH, O₂, Eh...) (Leduc et al., 1992).

Influence de la rhizosphère sur le devenir des HAP

Nous venons de décrire les processus d'évolution des HAP dans un sol sans tenir compte de l'effet des plantes. Cette évolution est dépendante d'un paramètre clé qu'est la disponibilité des HAP, elle-même contrôlée par les processus d'adsorption et de diffusion. Or, malgré les fortes teneurs en polluants des sols de friches industrielles, ces derniers sont très souvent colonisés par des espèces végétales. Ces plantes induisent dans le sol qui entoure leurs racines, des conditions chimiques pouvant influencer les processus d'adsorption et de diffusion. La compréhension de l'effet des plantes sur la disponibilité des HAP est indispensable pour connaître leur évolution dans un contexte réel de friche industrielle. De plus, la connaissance des paramètres clés influençant la disponibilité des HAP est utile dans l'optique d'utiliser un couvert végétal pour accélérer ou ralentir leur dégradation.

1. La rhizosphère

La rhizosphère est définie comme étant le volume de sol sous l'influence des racines vivantes (Hiltner, 1904). Nous allons présenter ici les principaux **processus rhizosphériques** influençant les paramètres physico-chimiques du sol.

Tout d'abord, en pénétrant dans le sol, les racines sont susceptibles de casser des agrégats et ainsi de changer la structure du sol (Morel et al., 1991). Cet **effet physique** des racines est difficile à quantifier (Parrish et al., 2005). Les racines n'ont pas seulement un effet physique. En effet, elles sécrètent une grande quantité de composés de natures très diverses qu'elles libèrent dans la rhizosphère. Ces molécules sont regroupées sous le terme de rhizodépôts. Le processus par lequel les racines libèrent ces composés est la rhizodéposition. C'est l'**effet chimique** induit par la rhizodéposition qui influe le plus sur les caractéristiques du sol (Grayston et al., 1997 ; Jones, 1998 ; Nguyen, 2003). Nous pouvons distinguer deux types différents de rhizodéposition.

La libération d'ions dans la rhizosphère a pour but de maintenir un équilibre osmotique dans les tissus racinaires suite à l'absorption d'éléments nutritifs (Hinsinger, 2001). En effet, les plantes prélèvent les éléments minéraux (anions ou cations) dont elles ont besoin dans la solution du sol. L'azote minéral, indispensable à la croissance végétale est prélevé en grande quantité. Il peut se trouver dans le sol sous une forme réduite, l'ammonium (NH_4^+) ou sous forme oxydée, le nitrate (NO_3^-). Lors de prélèvement d'ammonium par une plante, le déficit électrique engendré est compensé par une libération de protons (H^+) qui acidifie la rhizosphère (Hinsinger et al., 2003). Au contraire, si la plante prélève plus d'anions comme le nitrate, que de cations, les racines libèrent dans la solution du sol des ions hydroxydes (OH^-). Il y a alors alcalinisation de la rhizosphère. Le flux de protons ou d'ions hydroxydes dépend ainsi de l'état d'oxydation de l'azote et de son mode de prélèvement par la plante. En conditions oxydantes, l'azote se trouve sous forme de nitrate. Sous un couvert de légumineuses, la plante fixatrice d'azote pourvoit à ses besoins en azote en utilisant majoritairement la molécule N_2 atmosphérique, électriquement neutre. Les besoins de la plante en éléments cationiques dépassent ainsi de beaucoup ceux en éléments anioniques, ce qui se traduit par une diminution systématique du pH dans la rhizosphère des légumineuses. De plus, la respiration des racines et des micro-organismes associés, par la production de CO_2 , diminue également temporairement le pH de la rhizosphère.

Les molécules organiques constituent cependant la plus grande partie des rhizodépôts (Rovira, 1969) et ils induisent également un effet chimique dans la rhizosphère. Selon les auteurs, de 5 à 20% du carbone net fixé par la photosynthèse est libéré au niveau des racines (Collins et Reilly, 1968 ; Rittenhouse et Hale, 1971 ; Vancura et Stanek, 1975 ; Nguyen, 2003). Les rhizodépôts englobent un grand nombre de molécules organiques ayant des rôles distincts, les sécrétions de la coiffe ainsi que des exsudats racinaires. Les cellules de la coiffe racinaire sécrètent par un transport vésiculaire des polysaccharides de hauts poids moléculaires. Ces substances forment une couche appelée **mucilage** qui a pour fonction de faciliter la pénétration des racines dans le

sol et d'augmenter les interactions entre le sol et la racine, et ce notamment dans les sols secs (Bertin et al., 2003). Le mucilage sert également de protection contre différentes toxines du sol et fourni un environnement approprié pour la croissance et le développement des micro-organismes.

Les racines libèrent différents composés regroupés sous le terme générique **d'exsudats racinaires** sur toute leur longueur. Il s'agit de composés de faible poids moléculaire incluant des sucres et des polysaccharides simples (arabinose, fructose, maltose, oligosaccharides...), des acides aminés (arginine, cystéine...), des acides organiques (acide malique, citrique...) et des composés phénoliques. Ces molécules servent entre autre de source de carbone et d'énergie pour les micro-organismes de la rhizosphère (Jones, 1998). Des composés de plus hauts poids moléculaires sont également exsudés. Il s'agit de flavonoïdes, d'enzymes, d'acides gras, de régulateurs de croissance, de stéroïdes, d'alcaloïde, de vitamines ainsi que de mucilages polysaccharidiques. La plupart de ces composés sont impliqués dans des processus métaboliques primaires ou secondaires de la plante mais aussi dans des mécanismes de défense de celle-ci.

Parmi les exsudats racinaires, les acides organiques sont particulièrement importants. Ils ont en effet un rôle dans la détoxification des métaux (Morel et al., 1986 ; Mench et al., 1987) et dans la nutrition de la plante *via* l'altération des minéraux (Rovira, 1969). Ces fonctions sont la conséquence de la capacité que possèdent les acides organiques à complexer les cations métalliques. Les acides organiques exsudés par les racines sont des acides mono, di ou tri carboxyliques. La structure des principaux acides organiques observés dans les solutions de sol est présentée Figure 8. Il faut noter que certains d'entre eux, comme l'acide acétique sont excrétés par les micro-organismes et non les racines. Les effets rhizosphériques sont donc une addition d'effets induits par les plantes et par les micro-organismes.

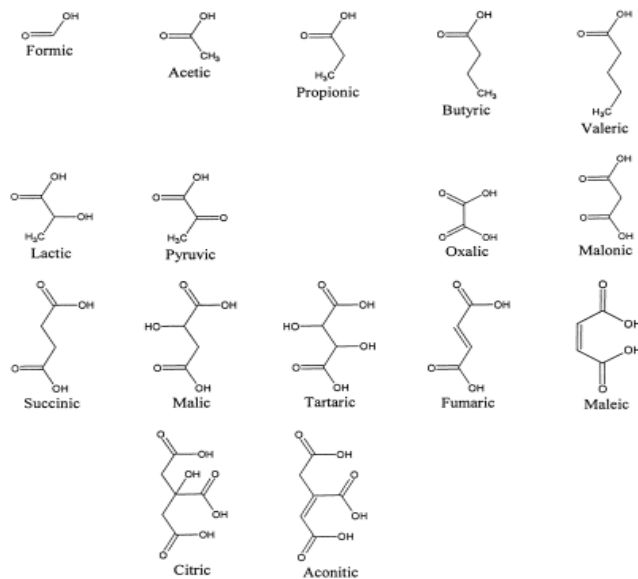


Figure 8 : Principaux acides organiques retrouvés dans la rhizosphère (Strobel, 2001)

Les concentrations en acides organiques dans les racines sont élevées, 10 à 20 mM ce qui représente de 1 à 4% de la masse sèche totale des racines (Jones, 1998). Une fraction de ces acides organiques est exsudée dans la rhizosphère. L'intensité de l'exsudation dépend de nombreux facteurs comme la différence de concentration en acides organiques entre les cellules racinaires et la solution du sol, l'espèce végétale, le stade de développement de la plante et des caractéristiques physico-chimiques du sol. Une fois exsudés, les acides organiques diffusent dans le sol. Ils peuvent alors être adsorbés sur la matrice solide, complexés à des éléments cationiques et biodégradés par la biomasse microbienne du sol. L'intensité de chacun de ces processus dépend des acides organiques considérés. L'adsorption des acides di et tri carboxylique est plus élevée que l'adsorption des acides mono carboxyliques (Jones et al., 2003). La conséquence de ces différents mécanismes est l'installation d'un gradient de concentration, celle-ci devenant plus faible lorsque l'on s'éloigne de la racine. En fonction des sols et des acides organiques, l'exsudation peut influencer la teneur du sol en acides organiques jusqu'à 0,2 à 1 mm de la racine (Jones, 1998). D'une manière générale, on trouve des concentrations en acide di et tri-carboxyliques de 0 à 50 μM et des concentrations en acides mono-carboxyliques de 0 à 1 mM dans des solutions de sols végétalisés (Strobel, 2001). Les concentrations moyennes données ici peuvent être plus élevées dans la rhizosphère de certaines plantes ; les racines de certaines dicotylédones et particulièrement de plantes non mycorrhiziennes comme *Lupinus albus*, *Cicer arietinum*, *Brassica napus* peuvent par exemple libérer dans la rhizosphère d'importantes quantités d'acides organiques en réponse à une carence en phosphore (Hoffland, 1992 ; Neumann et Romheld, 1999 ; Bayon et al., 2006).

2. Effet général des plantes sur le devenir des HAP

L'effet des organismes végétaux sur la dissipation des HAP a beaucoup été étudié dans des sols artificiellement contaminés. Lorsque la pollution n'a pas subi de vieillissement, l'implantation d'un couvert végétal induit souvent un accroissement de la dégradation des HAP par rapport au même sol non végétalisé et ce, quelle que soit leur masse moléculaire (Aprill et Sims, 1990 ; Reilley et al., 1996 ; Banks et al., 1999 ; Liste et Alexander, 2000 ; Johnson et al., 2004 ; Xu et al., 2006). Dans les sols artificiellement contaminés, la disponibilité des HAP n'est pas un facteur limitant leur biodégradation. L'accroissement de la dégradation dans le sol rhizosphérique est donc la conséquence d'une activité microbienne plus élevée. En effet, l'activité biologique et donc le potentiel de biodégradation est d'autant plus élevé que le sol est proche des racines (Corgié et al., 2003 ; Corgié et al., 2004). L'effet du ray grass sur la dissipation des HAP dans un sol militaire anciennement pollué par des HAP a été montré (Olson et al., 2007). Cependant, contrairement aux sols de friches, ce sol militaire ne contient pas de charbons qui adsorbent beaucoup les HAP. Ils présentent donc une disponibilité élevée par rapport aux sols de friche que l'on étudie. La plupart des travaux concernant des sols de friches analogues à ceux que l'on étudie, montrent une absence d'effet des plantes sur la dissipation des HAP. L'eupatoire (*Eupatorium perfoliatum*) n'influence pas la dégradation des HAP dans un sol de cokerie (Ahn et al., 2005). Le ray grass n'est pas efficace pour augmenter la dissipation des HAP dans des sols de cokerie et d'ancienne usine à gaz (Henner, 2000 ; Saison, 2001). Les mêmes conclusions ont été obtenues avec la fétuque (*Festuca arundinacea*) et le panic érigé (*Panicum virgatum*) (Cofield et al., 2008). Les seuls travaux ayant permis de mettre en évidence un effet rhizosphérique sur la dissipation des HAP dans un sol d'ancienne usine à gaz sont ceux de Liste et Prutz (2006) et Parrish et ses co-auteurs (2004). Les premiers ont montré un effet du chanvre (*Cannabis sativa*) et de la moutarde blanche (*Sinapis alba*) (Liste et Prutz, 2006). Cependant le sol étudié se caractérise par une forte disponibilité des HAP par rapport aux sols d'anciennes usines à gaz usuellement rencontrés (15% de dégradation des 16 HAP EPA en 68 jours d'expérience dans les pots témoins). Les seconds travaux ont montré un effet de la fétuque (*Festuca arundinacea*), du ray grass (*Lolium multiflorum*) et du trèfle jaune (*Melilotus officinalis*) (Parrish et al., 2004). Cependant, ces résultats ont été obtenus avec un sol préliminairement traité par "landfarming" et donc contaminé par "seulement" 250 mg kg⁻¹ de HAP. Cette situation n'est donc pas représentative de celle qui nous intéresse.

Cette variabilité des résultats est la conséquence de l'hétérogénéité des protocoles mis en œuvre, que ce soit du point de vue des types de sols ou des plantes utilisées. Cette variabilité met également en évidence la diversité et la complexité des processus intervenant dans l'évolution de la disponibilité des HAP dans les sols. En conséquence, la suite de la revue bibliographique présente l'effet des processus rhizosphériques individualisés sur la disponibilité des HAP.

3. Effet des rhizodépôts sur la dégradation des HAP

Les rhizodépôts libérés par les racines contiennent une grande diversité de composés organiques. Beaucoup de ces composés comme les sucres par exemple sont des substrats facilement assimilables par les micro-organismes du sol. Les rhizodépôts stimulent donc la croissance et l'activité bactérienne dans le sol rhizosphérique (Reilley et al., 1996 ; Banks et al., 1999 ; Corgie et al., 2003 ; Liste et Prutz, 2006). Les rhizodépôts contiennent aussi des composés phénoliques utilisés comme source de carbone pour la croissance des bactéries dégradantes (Hegde et Fletcher, 1996). Les racines sénescentes sont également une source de carbone et notamment de composés phénoliques pour la biomasse microbienne (Leigh et al., 2002). L'augmentation de la croissance des micro-organismes totaux et dégradants a pour effet d'accroître la biodégradation des HAP disponibles. De plus, la stimulation des processus métaboliques induite par les rhizodépôts accélère la minéralisation des HAP et réduit **la formation de résidus liés** (Kastner et al., 1999 ; Richnow et al., 1999). La dégradation accrue dans la rhizosphère ne concerne que la fraction disponible des HAP. Les auteurs travaillant avec un sol artificiellement contaminé et donc peu vieilli observent un effet "plante" car la fraction disponible est importante. Au contraire, les expériences menées avec un sol de friche montrent un impact très réduit de la végétation car dans ce type de sol, ce ne sont pas les micro-organismes qui sont limitants mais la fraction de HAP disponible.

4. Effet des plantes sur le changement de forme des HAP

4.1. Effet de l'action mécanique des racines

Le développement racinaire peut déstructurer les agrégats. La pénétration des racines dans le sol induit une fracture des macroagrégats en de plus petits agrégats (Materchera et al., 1994). Cette désagrégation mécanique est ainsi susceptible d'accroître la surface d'échange entre la solution du sol et la matrice solide (Johnson et al., 2004 ; Parrish et al., 2004). Il est émis l'hypothèse que le développement racinaire est susceptible de faire passer des HAP de la forme non disponible à la forme disponible. Cependant, cette hypothèse n'a pas été vérifiée. D'ailleurs, les études ne montrant pas d'augmentation de la dissipation des HAP par une végétalisation dans un sol où la disponibilité est le facteur limitant leur dissipation vont à l'encontre de cette hypothèse. Les études déjà menées n'ont pas utilisé des plantes à très fort développement racinaire. Le potentiel de désagrégation des plantes et son effet sur l'augmentation de la disponibilité des HAP restent donc à étudier.

4.2. Effet des variations de pH

Nous avons vu précédemment que le fonctionnement de la plante induisait une variation du pH dans la rhizosphère par rapport au reste du sol. Selon la nature du sol, la forme de l'azote et l'espèce végétale considérées, une acidification ou une alcalinisation de la rhizosphère peut être observée. Cette variation de pH modifie de nombreuses interactions chimiques, susceptibles de faire varier la disponibilité des HAP. Tout d'abord, les forces de sorption entre des composés hydrophobes comme les HAP et la matière organique du sol sont dépendantes du pH. En effet, lorsque le pH diminue, le matériel humique subit une protonation, induisant une diminution de sa polarité et inversement (Schlautman et Morgan, 1993 ; Ping et al., 2006). Cette différence de polarité de la matière organique influence la disponibilité des HAP. Tout d'abord, l'affinité du matériel humique pour les molécules hydrophobes tels les HAP est d'autant plus importante que sa polarité est faible et donc que le pH est acide (Schlautman et Morgan, 1993 ; Ping et al., 2006). Il en résulte qu'une diminution du pH induit une augmentation des forces de sorption (Laor et al., 1998 ; Raber et al., 1998 ; Yang et al., 2001 ; Ping et al., 2006) et donc une augmentation de la constante de partage Koc (Schlautman et Morgan, 1993 ; Jones, 1998 ; Jones et Tiller, 1999) . La polarité des matières organiques fait également varier leurs liaisons avec les matières minérales. Pour des pH élevés, les liaisons entre ces deux composantes sont moins intenses que pour des pH faibles (Yang et al., 2001). L'adsorption étant un mécanisme majeur de la diminution de disponibilité des HAP dans les sols, une diminution de pH tend à diminuer la disponibilité des HAP (Yang et al., 2001 ; Ping et al., 2006). Cependant, certains auteurs n'observent pas de corrélation entre le pH du sol et la disponibilité des HAP (Subramaniam et al., 2004). Certains remarquent même que le Koc des HAP augmente avec une augmentation de pH (Jones et Tiller, 1999). Ceci est la conséquence d'autres effets du pH sur la matière organique du sol. Si l'on considère à nouveau les macromolécules organiques comme un enchevêtrement de différents brins composés de molécules organiques, une diminution de pH induit le rapprochement des différents brins et ainsi une condensation de la structure (Piccolo et al., 1996). Cette condensation de la matière organique limite les échanges entre la phase solide et la solution du sol (Piccolo et al., 1996 ; Yang et al., 2001). Dans un contexte de friche industrielle où la pollution est majoritairement séquestrée dans la matière organique, une acidification du milieu induit une diminution du transfert de masse des polluants jusqu'à la solution du sol et diminue ainsi la fraction disponible. Dans ces conditions, une diminution de pH induit une diminution de la déséquestration des HAP et donc de leur disponibilité. L'effet du pH a un effet contraire sur les HAP situés à la surface des matières organiques et des agrégats et ceux ayant diffusés à l'intérieur de celle-ci. Il est donc nécessaire de connaître la localisation des HAP dans le sol pour connaître l'effet du pH sur leur disponibilité. De plus, les effets du pH présentés ici ont été observés sur des matières organiques naturelles et les changements de polarité comme les changements de conformation des matières organiques de type *black carbon* sont méconnues.

4.3. Effet des rhizodépôts

Tout d'abord, l'apport de carbone organique par les racines induit une augmentation du stock de matières organiques du sol, celui-ci étant le puits principal des HAP. De ce fait la rhizodéposition a pour effet d'augmenter la capacité de sorption d'un sol (Cunningham et al., 1996 ; Ouvrard et al., 2006). De plus, la matière organique est connue pour être le principal agent de la stabilisation des agrégats (Bronick et Lal, 2005) Les rhizodépôts formés de matière organique labile jouent cependant leur rôle de liant dans les macroagrégats alors que le matériel liant les microagrégats est plutôt composé d'une matière organique plus récalcitrante (Angers et Caron, 1998). La biomasse microbienne est également responsable du processus d'agrégation du fait des nombreux composés organiques qu'elle libère dans le milieu. La stimulation de la croissance des micro-organismes dans la rhizosphère est donc également à l'origine d'une structuration du sol rhizosphérique (Angers et Caron, 1998). L'agrégation des fines particules du sol en de plus grosses particules a pour conséquence la diminution de la surface de contact entre la phase solide et la phase liquide. Dans un contexte de friches industrielles, nous émettons l'hypothèse que cette diminution de surface d'échange tend à diminuer la fraction disponible de HAP.

Les composés contenus dans les rhizodépôts ont également des effets plus spécifiques sur les HAP et leur sorbant, les macromolécules organiques. Tout d'abord, les exsudats racinaires contiennent des acides gras possédant des propriétés surfactantes. Il s'agit de molécules de type phosphatidylcholine (lécithine) (Read et al., 2003). Ces composés, s'ils se trouvent à une concentration suffisante pour être sous forme de micelles (CMC), peuvent augmenter la solubilité des HAP et ainsi la quantité pouvant être atteinte par les micro-organismes du sol (Fava et Di Gioia, 2001). Les surfactants libérés par les micro-organismes du sol possèdent également ces mêmes propriétés de solubilisation des HAP (Phillips et al., 2000). Ensuite, les exsudats racinaires libérés dans la rhizosphère contiennent des acides organiques en quantité variables en fonction des espèces végétales. Ces acides organiques ont tout d'abord la capacité d'adsorber les HAP (Ouvrard et al., 2006). De plus, ils ont des propriétés chélatantes (Nardi et al., 2000 ; Rockne et al., 2002). En complexant les éléments minéraux servant de liens entre les différents brins de la matière organique, les acides organiques sont capables de modifier la conformation des substances humiques et ainsi altérer la taille des supramolécules (Piccolo et al., 1996 ; Piccolo et al., 1996 ; Cozzolino et al., 2001). Un détachement de composés humiques à partir de molécules organiques soumises à l'action d'acide acétique se produit (Nardi et al., 1991 ; Piccolo et al., 1992). Par conséquent, ces acides contenus dans les exsudats racinaires sont susceptibles d'augmenter la surface d'échange entre la matrice solide et la solution du sol. Certains auteurs ont montré que la décondensation de la matière organique par les acides organiques végétaux ont la capacité d'augmenter la désorption des HAP et donc d'accroître la disponibilité de ces derniers (Eschenbach et al., 1998 ; Yang et al., 2001). Il est mis en évidence que les rhizodépôts ont des effets antagonistes sur la disponibilité des HAP et l'intensité de ces différents processus n'est pas connue. De plus, la décondensation de la matière organique

observée sur des matières organiques naturelles n'a pas été étudiée sur des composés ayant une conformation plus stable comme les matières organiques anthropogéniques.

4.4. Effet du flux d'eau racinaire

Enfin, il est possible qu'un autre mécanisme créé par les conditions rhizosphériques soit à l'origine de l'augmentation de la fraction de HAP disponibles dans ce type de sol. Il s'agit **d'un flux de HAP** qui a lieu du sol global vers la rhizosphère et ce, du fait des mouvements d'eau créés par l'évapotranspiration végétale. Cette hypothèse découle de travaux dans lesquels les auteurs remarquent une dissipation accrue dans un sol nu par rapport à un sol végétalisé et ce, principalement pour les HAP de hauts poids moléculaires (Qiu et al., 1997 ; Liste et Alexander, 2000 ; Saison, 2001 ; Liste et Prutz, 2006). Mais surtout, les auteurs travaillant en conditions stériles ont remarqué des teneurs rhizosphériques en HAP après une culture supérieures aux teneurs initiales (Liste et Alexander, 2000). Les organismes végétaux, par les phénomènes d'absorption racinaire et transpiration, créent un flux d'eau du sol global vers la rhizosphère. Ce flux d'eau induit donc le transport des éléments minéraux ou organiques présents dans la solution du sol. Les HAP, s'ils sont solubles dans la solution du sol, sont donc soumis à ce même flux de masse et peuvent s'accumuler dans le sol rhizosphérique. Il se produit alors une accumulation de HAP disponibles dans la rhizosphère si le flux de masse des HAP du sol global vers la rhizosphère est supérieur à leur vitesse de dégradation. Cependant, ce flux de HAP est suspecté mais pas complètement mis en évidence.

Conclusion : un modèle d'évolution des HAP dans le sol rhizosphérique

Nous avons utilisé cette revue bibliographique pour proposer un schéma explicatif résumant les facteurs pédologiques et plus spécifiquement rhizosphériques agissant sur la partition entre les HAP disponibles et les HAP non disponibles dans les sols (Figure 9). Ce schéma met tout d'abord en évidence que les HAP sont associés à leur puits principal qu'est le stock global de matière organique. La nature de cette matière organique a donc un rôle prépondérant sur la fraction de HAP qui est disponible. Les interactions avec cette matière organique peuvent faire passer des HAP d'une forme disponible à une forme non disponible et inversement. Parmi ces interactions, l'adsorption et la désorption sont des processus physiques qui sont la conséquence des différences de concentration entre la matrice solide et la solution du sol. La diffusion, selon qu'elle a lieu de l'intérieur de la porosité du sol jusqu'à la solution du sol ou dans le sens inverse, induit la séquestration ou la déséquestration des HAP. Enfin, la formation de résidus liés est un processus non réversible qui tend au passage de HAP sous la forme non disponible. Dans ce système matière organique/HAP, la biomasse microbienne du sol a un rôle majeur. Elle assure

notamment l'humification des matières organiques labiles. Les micro-organismes contrôlent donc le cycle de l'adsorbant principal des HAP. Les micro-organismes, par leur capacité de biodégradation, sont également le facteur majeur de la dissipation des HAP, c'est-à-dire de disparition des HAP disponibles. Le fonctionnement végétal et notamment la rhizodéposition de différents composés carbonés, induit la stimulation de la croissance de la biomasse microbienne. Certains rhizodépôts contiennent également des composés particuliers comme des acides minéraux et organiques. Ceux-ci influencent l'état de la matière organique du sol comme son niveau de condensation.

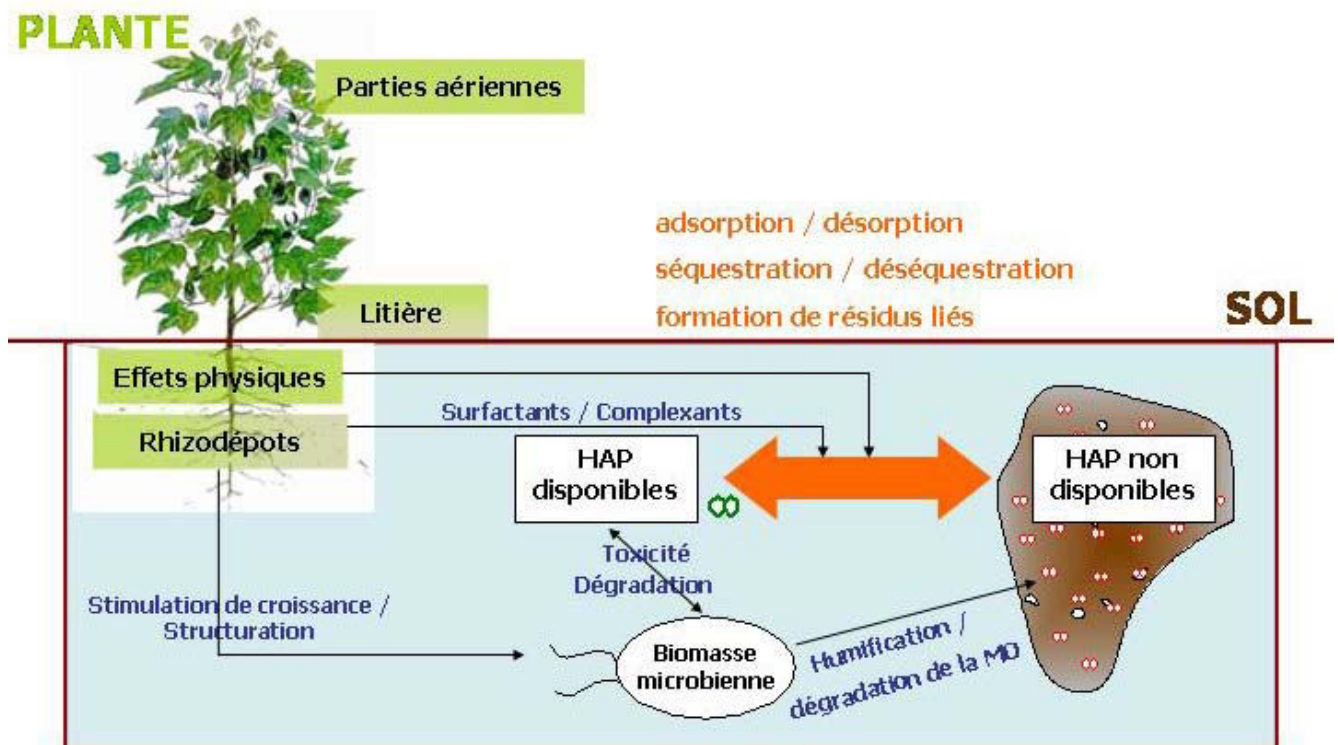


Figure 9 : Représentation conceptuelle des mécanismes rhizosphériques influençant la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle.

Ce schéma met en évidence que des zones d'ombre subsistent pour pouvoir prédire la disponibilité et donc l'évolution des teneurs en HAP. Ces trous de connaissances forment le point de départ de ce travail et les questions de recherches ci-dessous vont permettre de les combler.

- 1/ Comment mesurer la disponibilité des HAP dans le contexte particulier des sols de friche industrielle ?
- 2/ Quels sont les paramètres pédologiques de ce type de sol qui contrôlent la disponibilité des HAP ?
- 3 / Les variations de pH du sol induites par la rhizodéposition modifient-elles la disponibilité des HAP ?
- 4/ Les propriétés complexantes des acides organiques contenus dans les exsudats racinaires influencent-elles la disponibilité des HAP ?

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente les matériels et méthodes communs aux expérimentations réalisées au cours de ce travail. Il décrit successivement les sols étudiés, les dispositifs dans lesquels ils ont été prélevés, les méthodes de mesure permettant de les caractériser et enfin les méthodes statistiques utilisées.

Pour cette étude, nous avons utilisé des sols collectés sur des friches industrielles. Ils sont représentatifs de sols à contaminations vieilles en HAP et d'anciennes activités industrielles particulières. Les principales caractéristiques de ces sols ainsi que les dispositifs à grandes échelles dans lesquels ils sont installés sont présentés.

Nous utilisons tout au long de ce travail le terme de "sol" par souci de simplification. Or, il faut garder à l'esprit qu'un sol est un système complexe constitué d'horizons plus ou moins différenciés et support des écosystèmes terrestres. Le matériau constitutif du sol sur lequel nous réalisons différentes analyses est donc en français de la "terre".

Les sols

1. Sites étudiés

Les échantillons de sol proviennent de trois friches industrielles caractérisées par des contaminations anciennes en HAP. Les friches industrielles choisies sont contaminées par des HAP mais à des niveaux différents. Cette variation est la conséquence de la nature des activités industrielles antérieures.

Le site 1 (**HOM**) a connu une activité de **cokerie** de 1922 à 1980. Le site 2 (**NM**) a abrité des activités industrielles multiples, une **cokerie** ainsi qu'une **usine métallurgique** de 1900 à 1983. Il présente des contaminations multiples. Le site 3 (**AUG**) est une **ancienne usine à gaz** ayant fonctionné de 1903 à 1965.

2. Caractéristiques des sols

Les principales caractéristiques chimiques des trois sols sont présentées dans le Tableau 3. Les concentrations de chacun des 16 HAP EPA sont données en Annexe 1. Le sol HOM contient $1687 \text{ mg HAP kg}^{-1}$. Sa concentration est deux fois plus élevée que dans les deux autres sols. Il présente aussi une très forte teneur en CaCO_3 (384 g kg^{-1}), lui conférant un pH (8,64) plus élevé que pour les deux autres sols qui sont proches de la neutralité. Les trois sols n'ont pas la même texture. Les sols HOM et NM sont des sables limoneux alors que le sol AUG est un limon sablo-argileux. Le sol NM se distingue par des concentrations en Ca, Mg, Na et K échangeables à l'acétate d'ammonium 3 à 5 fois supérieures que dans les autres sols. Ceci est la conséquence d'une importante quantité de laitiers de hauts-fourneaux. Les laitiers ont également introduit des éléments en traces, notamment du zinc (Zn), nickel (Ni), chrome (Cr) et plomb (Pb). Le sol NM

est donc représentatif d'une multi-contamination induite par plusieurs activités industrielles cohabitant sur le même site. Le sol AUG contient également de fortes teneurs en cuivre (Cu), cadmium et plomb (Pb). Le sol HOM est le moins pourvu en métaux.

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des sols de friches utilisés. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA selon les normes (1) XP X 33-012, (2) NF ISO 10390, (3) NF ISO 10693, (4) NF ISO 10694, (5) NF ISO 13878, (6) méthode Olsen NF ISO, (7) NF X 31-10711263, (8) NF X 31-108, (9) NF X 31-130, (10) ICP-MS méth. INRA.

<i>Caractéristiques générales</i>	HOM	NM	AUG
Ancienne activité	cokerie	cokerie + sidérurgie	usine à gaz
16 HAP EPA (mg kg ⁻¹) (1)	1687	809	952
pH (2)	8,64	7,55	7,89
Calcaire total (g kg ⁻¹) (3)	384,0	31,9	70,6
C organique (%) (4)	10	8,3	6,2
N (g kg ⁻¹) (5)	2,16	2,51	2,08
C/N	46,4	33,2	29,7
P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹) (6)	34	116	82
<i>Texture (7)</i>			
Argile (< 2 µm) en %	11,3	11,4	18,3
Limons (2-50 µm) en %	20,7	22,5	40,5
Sables (50-2000 µm) en %	68,0	66,1	41,2
<i>Cations échangeables à l'acétate d'ammonium (g kg⁻¹) (8)</i>			
Capacité d'échange cationique (cmol kg ⁻¹) (9)	12,6	13,3	14,4
Ca	11,0	37,6	10,4
Mg	0,166	0,876	0,248
Na	0,0944	0,349	0,0619
K	0,389	0,699	0,247
<i>Éléments traces totaux (mg kg⁻¹) (11)</i>			
Cu	27,4	85,9	115
Ni	25,1	95,4	52
Zn	359	2750	2110
Cd	5,47	1,77	6,32
Pb	123	709	724
Cr	54,9	233	84,1

Les dispositifs

Les échantillons de sols ont été conservés selon les conditions suivantes : le sol HOM a été stocké à l'état frais dans des sacs plastiques fermés, eux-mêmes placés dans des fûts de 200 L ; le sol NM a été stocké humide en andain couvert d'une bâche ; le sol AUG a été séché et tamisé

à 2 mm puis stocké dans des fûts de 200 L. Nous avons constitué un échantillon homogène de chacun des sols, séché à l'air, tamisé à 2 mm puis congelé. Ces échantillons représentent le sol au moment de leur prélèvement dans les fûts. Ils sont proches des sols prélevés sur le terrain. Suite à leur prélèvement sur le terrain, certains lots de sols n'ont pas été stockés en fûts mais installés dans des dispositifs permettant leur évolution. Les dispositifs ont des tailles différentes ; les grands sont appelés les "parcelles lysimétriques" et les petits "les bacs lysimétriques".

1. Les parcelles lysimétriques

En septembre 2005, des parcelles lysimétriques (l 2m x L 3m x h0,7m) ont été construites avec le sol NM sur le site expérimental du GISFI à Homécourt (54). Le groupement scientifique cherche à comprendre les mécanismes qui contrôlent l'évolution des pollutions et tente de donner des outils de gestion des sols dégradés et contaminés. Lors de leur remplissage, une première couche de 0,3 m de gravier a été déposée avant l'ajout de 0,4 m de sol. Plusieurs modalités de conduite des parcelles ont été mise en place, deux nous intéressent :

a) Sol nu (la végétation est éliminée régulièrement),

b) Sol à végétation spontanée (la végétation qui croît spontanément est laissée sur le sol),



Figure 10 : Photographie des parcelles lysimétriques de grands volumes avec le sol de Neuves-Maisons. Modalités sol nu (a) et végétation spontanée (b).

Quatre bacs par modalité ont été installés en randomisation (Figure 11).

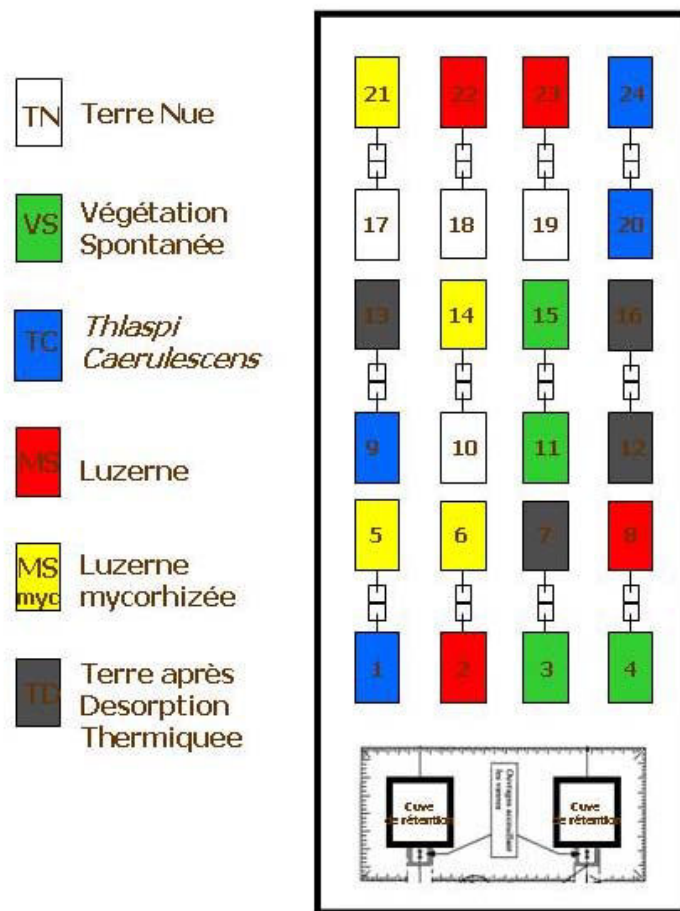


Figure 11 : Répartition du sol des parcelles lysimétriques remplies de sol NM et des différentes modalités sur le site expérimental du GISFI.

2. Les bacs lysimétriques

Les sols étudiés ont également été placés dans des bacs lysimétriques de plus petits volumes mais pendant une plus longue période. Ces bacs, d'une dimension de L 80 x l 60 x h 40 cm ont été installés dans l'enceinte de l'ENSAIA à Vandœuvre-lès-Nancy en 1998 (Henner, 2000).

Deux lots de sols (G1 et G2) prélevés sur le site AUG se distinguent par leur teneur initiale en HAP ainsi que le traitement qu'ils ont subi. Ces deux lots ont été mis en bacs en 1998. Le sol G1 contient environ 800 mg kg^{-1} de HAP (somme des 16 HAP EPA) et le sol G2 1300 mg kg^{-1} . Le sol G2 a préliminairement été chaulé au taux de 2% (w:w).

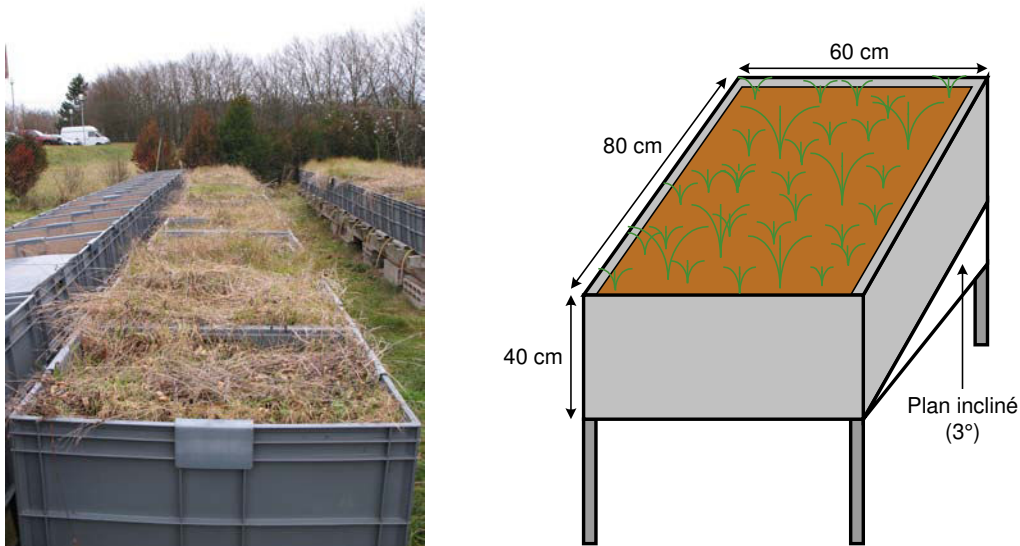


Figure 12 : Photographie et schéma des bacs lysimétriques remplis de sols du site AUG.

De 1998 à 2000, les modalités suivantes ont été testées sur ces deux sols :

- **Sol nu** (modalité SN), la végétation est éliminée régulièrement,
- **Sol planté de ray-grass** (modalité R), 25 kg de semence ha⁻¹,
- **Sol planté de luzerne** (modalité L), 25 kg de semence ha⁻¹,
- **Sol planté de ray-grass et de trèfle violet** (modalité RT), 25 kg de semence ha⁻¹.

Les bacs ont été installés en randomisation comme indiqué dans la Figure 13.

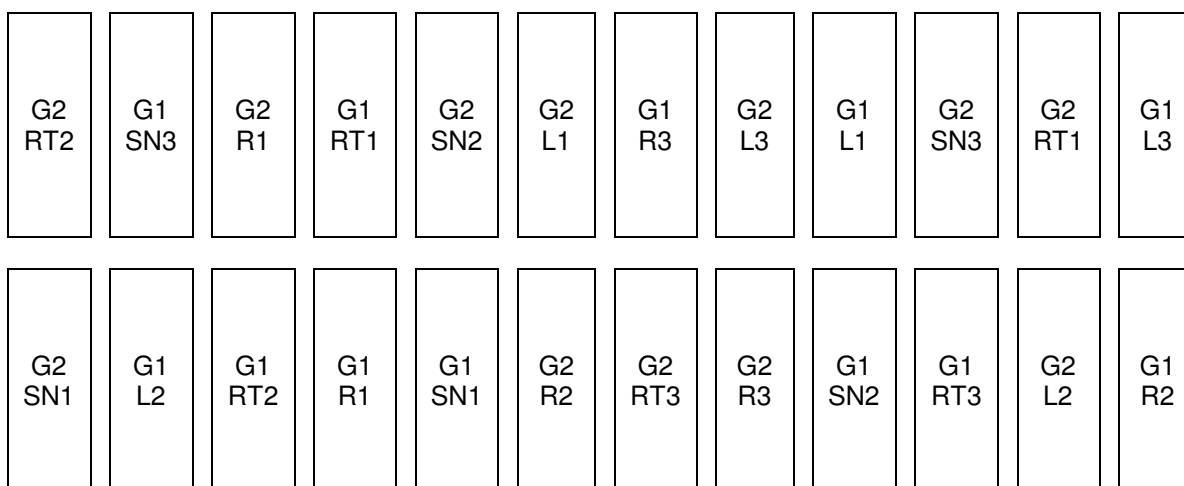


Figure 13 : Plan de répartition des bacs lysimétriques remplis de sol G1 et G2 et gérés en modalités sol nu (SN), luzerne (L), ray-grass (R) et ray-grass+trèfle violet (RT).

De 2000 à 2009, les bacs lysimétriques n'ont plus été suivis et ont été laissés en d'**atténuation naturelle**. Une végétation spontanée s'est alors développée.

3. Culture de *Lupinus albus* en pot

3.1. Test de germination

Nous avons déterminé le taux de germination du lupin blanc (*Lupinus albus*) sur les trois sols étudiés ainsi que sur du coton servant de témoin (Figure 14). Pour cela, 50 g de sol sec sont introduits dans des boîtes de Pétri en verre puis humidifiés à 80% de la capacité au champ. Cinq boîtes de Pétri sont préparées pour chacun des sols. Un lot homogène de graines de lupin blanc est préparé en choisissant des graines ayant une masse comprise entre 0,25 et 0,30 g. Chacune des boîtes reçoit 16 graines (Figure 14). Les boîtes sont fermées et placées à température ambiante (environ 25°C) à l'abri de la lumière. Quotidiennement, les graines germées sont dénombrées et l'humidité ramenée à 80% de la capacité au champ. Des témoins sont préparés où le sol est remplacé par du coton hydrophile.

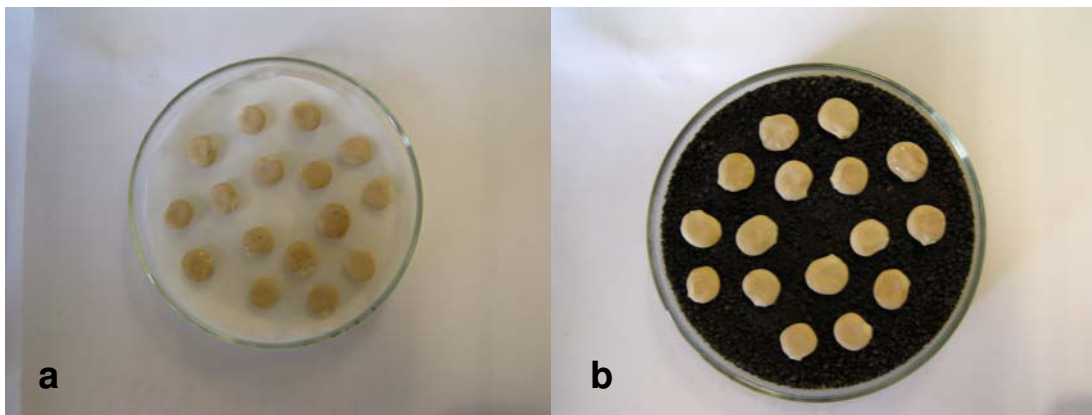


Figure 14 : Photographie du test de germination du lupin blanc (*Lupinus albus*) dans les boîtes de Pétri témoin (a) et avec les boîtes de Pétri remplies de sol contaminé (b).

3.2. Dispositifs de culture

Nous avons fabriqué des dispositifs de culture avec des tubes en PVC fermés à une extrémité, de 45 cm de hauteur et de 15 cm de diamètre (Figure 15). La base de chaque tube est remplie de 200 g de gravier afin d'éviter toute accumulation d'eau. Un sachet plastifié est mis en place dans chaque tube afin de faciliter le dépotage et la séparation du sol rhizosphérique du reste du sol. Deux kg de sol sec sont introduits dans chacun des tubes. Une humidification complète des sols est effectuée par capillarité puis les dispositifs sont mis à ressuyer jusqu'à que le sol atteigne une humidité correspondant à 80% de la capacité au champ, déterminée par pesée des tubes.

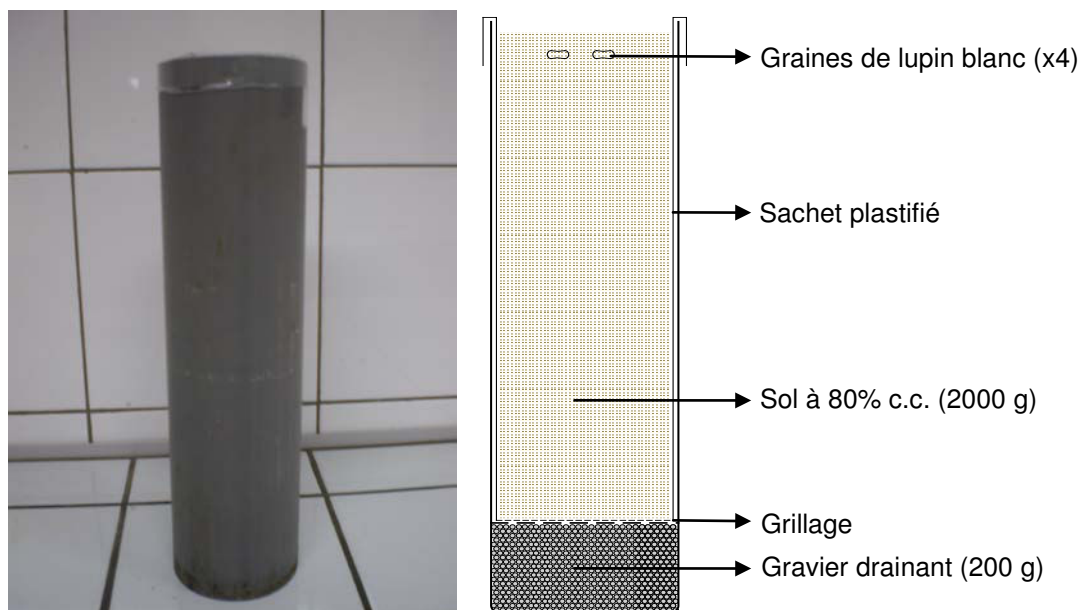


Figure 15 : Photographie et schéma des dispositifs de culture du lupin blanc sur sols.

Huit dispositifs sont préparés pour chacun des sols. Trois tubes témoins sont incubés sans lupin. Cinq autres tubes reçoivent chacun quatre graines. Les tubes sont placés en chambre de culture pendant 5 mois (photopériode jour/nuit, 16h/8h, 24/20°C, humidité 50%). Suite à la levée des graines, seul le plant le plus vigoureux est conservé. L'humidité des sols est maintenue à 80% de la c.c. tout au long de l'expérience. Après 2 mois environ, les plants de lupin ont atteint le stade de floraison et un deuxième cycle de culture est lancé. A la fin du deuxième cycle de culture, le sol des modalités témoin est homogénéisé et une aliquote représentative est prélevée. Cette aliquote est broyée et les HAP sont extraits. Pour la récupération du sol rhizosphérique, les tubes sont préliminairement humidifiés à 80% de la c.c. Ensuite, les sachets contenant le sol sont délicatement ôtés des tubes et découpés sur la hauteur. Les racines ainsi que le sol adhérent aux racines sont séparées du reste du sol. Le sol adhérent est alors récupéré à l'aide d'un pinceau. Un échantillon représentatif de chaque pot est formé avec le sol rhizosphérique. Cet échantillon est alors broyé et les HAP totaux sont extraits.

Les méthodes de mesure

1. Quantification des HAP des sols

La quantification des HAP débute par une extraction totale ou partielle des sols suivie d'un conditionnement de l'extrait avant analyse par HPLC.

1.1. Extraction des HAP totaux

L'extraction des HAP à partir des sols contaminés est réalisée à l'aide d'un extracteur ASE ou "Accelerated Solvent Extractor" (ASE 200, Dionex). Cet appareil permet d'injecter un solvant organique à forte pression et à une température élevée à travers une cellule contenant le sol à extraire. En fonction du niveau de contamination et donc de la masse de sol à extraire, des cellules de 10 ou 30 mL peuvent être utilisées. Dans notre cas, 1 g de sol est extrait dans la cellule de 10 mL. La méthode de remplissage des cellules est décrite Figure 16.

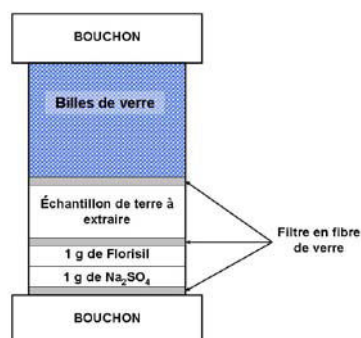


Figure 16 : Schéma de remplissage des cellules d'extraction servant à extraire les HAP des sols par un extracteur ASE (Accelerated Extraction Solvant).

Le sol à extraire est préalablement tamisé à 2 mm et séché à l'air. Le sulfate de sodium capte l'eau résiduelle présente dans l'échantillon de sol afin que celle-ci ne se retrouve pas dans l'extrait organique. Le Florisil[®] est un silicate de magnésium captant des macromolécules organiques autres que les HAP et purifiant ainsi les extraits de sol. Les filtres évitent la dispersion du sol au sein de la cellule et leur composition (fibre de verre) empêche l'adsorption de HAP. Enfin, les billes de verre permettent de réduire le volume mort des cellules et ainsi de diminuer la consommation de solvant. Les sols contenus dans les cellules sont ainsi extraits par un mélange d'acétone et de dichlorométhane (50:50 v:v) à une température de 100°C et une pression de 138 bars. Les HAP extraits du sol sont contenus dans un mélange acétone/dichlorométhane.

1.2. Extraction des HAP disponibles

L'extraction des HAP disponibles nécessite de comparer plusieurs protocoles afin d'appliquer celui qui est le plus adapté au contexte des friches industrielles. La comparaison des protocoles d'extraction des HAP ainsi que les modifications apportées à celui le plus approprié sont présentés dans le chapitre 3. Quel que soit le protocole choisi, les HAP disponibles doivent, comme les HAP totaux, être repris dans de l'acétonitrile et conditionnés en flacons HPLC pour être analysés.

1.3. Conditionnement avant analyse

La reprise commence par une première évaporation de l'extrait réalisée dans un TurboVap LV (Caliper sciences). Les tubes contenant les extraits sont placés dans un bain thermostaté à 24°C et soumis à un flux d'azote à 1 bar avec effet vortex pour induire l'évaporation. La première évaporation est réalisée pour ne laisser que 3 mL environ dans le tube. Le volume d'acétonitrile adéquat est ajouté et une deuxième évaporation est pratiquée pour éliminer le solvant indésirable restant. Les extraits dissous dans l'acétonitrile sont filtrés à 0,22 µm avec des filtres à membrane en PES (polyéthersulfurone), conditionnés dans des flacons HPLC et conservés au congélateur.

1.4. Dosage des HAP

Les HAP sont analysés sur une ligne HPLC (High Performance Liquid Chromatography) Varian composée d'une pompe, d'un passeur d'échantillon, d'un four, d'un détecteur à barrette de diode PDA et d'un détecteur à fluorescence. La colonne de séparation utilisée ainsi que les paramètres de détection varient selon la gamme de concentration de l'échantillon. Les HAP totaux étant beaucoup plus concentrés dans les échantillons que les HAP disponibles, leur passage dans une colonne différente permet d'éviter toute contamination inter-échantillon. De plus, la détection des HAP disponibles en faibles concentrations nécessite une sensibilité très supérieure à celle des HAP totaux.

1.4.1. HAP totaux

Les HAP totaux sont séparés avec une colonne Prosphere (Alltech). Il s'agit d'une colonne constituée de grain de silices greffées en C18, de granulométrie de 5 µm et de porosité 300 Å. La colonne a une longueur de 250 mm et un diamètre intérieur de 4,6 mm. Un chromatogramme type montrant la séparation des HAP par la colonne est présenté Figure 17.

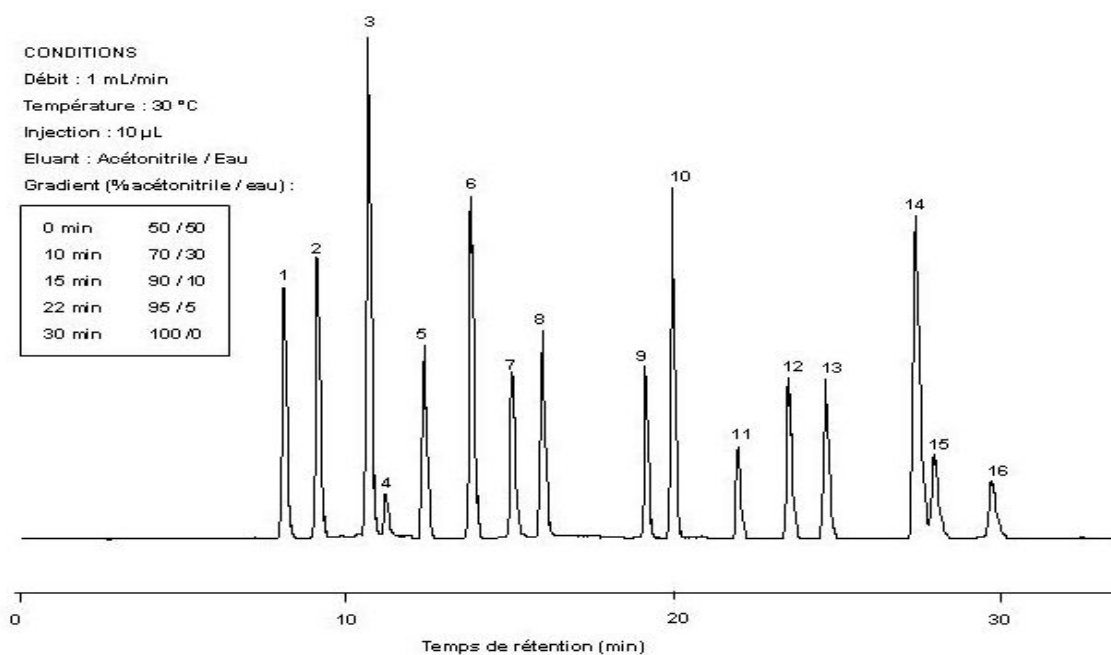


Figure 17 : Chromatogramme et paramètres de séparation des HAP totaux avec la colonne Prosphère.

Les échantillons de HAP totaux sont relativement concentrés et leur quantification est faite avec le détecteur UV. Le détecteur à barrette de diode est moins sensible que le détecteur à fluorescence mais il permet la visualisation à chaque temps du spectre "intensité signal = f(longueur d'onde)". Chaque molécule absorbant les UV possède un spectre particulier. Il est donc très appréciable de valider la correspondance entre les pics et les HAP dans un extrait de sol contenant de nombreux autres composés que ces HAP. La détection en UV est faite par une succession de longueurs d'ondes. De cette manière, chacun des HAP est détecté par une longueur d'onde permettant un signal optimal en intensité et sans interférence avec des composés co-élués. Les longueurs d'onde sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Temps de rétention et longueurs d'ondes utilisées pour l'analyse des HAP totaux avec la colonne Prosphère.

	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde UV (nm)
Naphtalène (1)	7,9	224
Acénaphthylène (2)	8,9	224
Acénaphthène (3)	10,5	224
Fluorène (4)	11,0	224
Phénanthrène (5)	12,1	254
Anthracène (6)	13,5	254
Fluoranthène (7)	14,8	236
Pyrène (8)	15,7	236
Benzo(a)Anthracène (9)	18,9	255
Chrysène (10)	19,7	255
Benzo(b)fluoranthène (11)	21,6	294
Benzo(k)fluoranthène (12)	23,1	294
Benzo(a)pyrène (13)	24,2	294
Dibenzo(a,h)anthracène (14)	26,9	294
Benzo[g,h,i]pérylène (15)	27,4	294
Indéno (1,2,3,c,d)pyrène (16)	29,2	294

1.4.2. HAP disponibles

Les HAP disponibles sont également repris dans l'acétonitrile et présents dans ce solvant à de très faibles concentrations. Ces faibles concentrations induisent une difficulté de vérification des pics à l'aide du détecteur à barrette de diode. Cet état de fait induit la nécessité d'utiliser une colonne dévolue à cette seule utilisation pour éviter toute contamination croisée. De plus, le besoin d'une sensibilité de détection supérieure a induit l'utilisation d'un détecteur à fluorescence. La colonne utilisée pour les HAP disponible est une Stability HPA (Cluzeau), de taille 250 x 4 mm, 5 µm. Un chromatogramme type montrant la séparation des HAP par la colonne est présenté Figure 17.

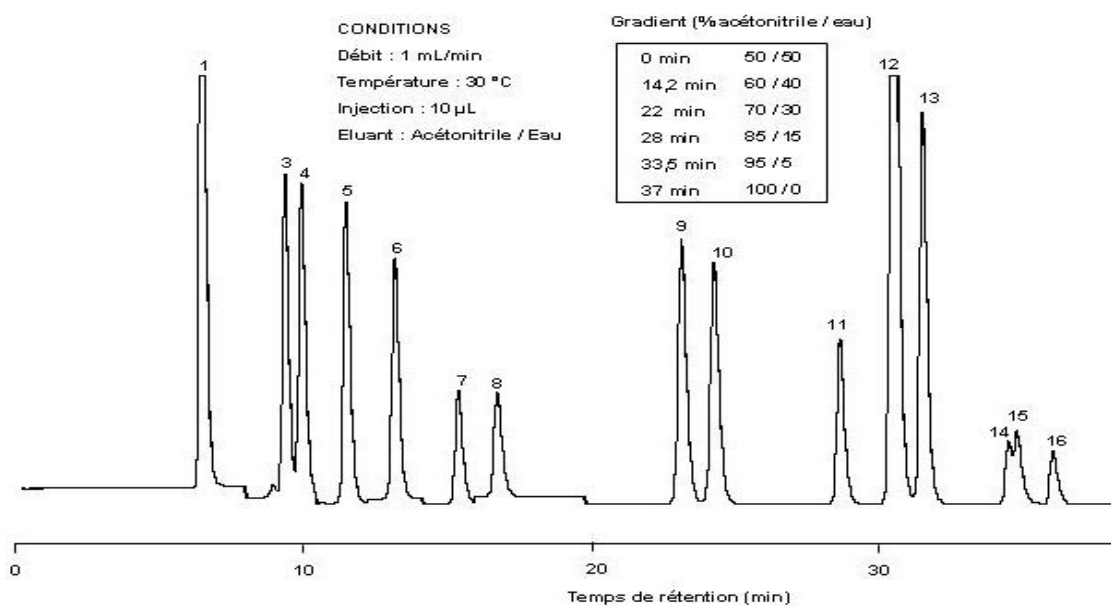


Figure 18 : Chromatogramme et paramètres de séparation des HAP disponibles avec la colonne Stability.

Nous avons analysé les HAP disponibles en UV et en fluorescence. En fonction des cas, la quantification est réalisée avec l'un ou l'autre canal. Le Tableau 5 présente les longueurs d'onde utilisées sur chacun de ces deux canaux.

Tableau 5 : Temps de rétention et longueurs d'ondes utilisés pour l'analyse des HAP disponibles avec la colonne Stability.

	Temps de rétention (min)	Fluorescence (nm) Excitation/Emission	UV (nm)
Naphtalène (1)	6,5	213 / 329	219
Acénaphthylène (2)	7,5	213 / 329	219
Acénaphène (3)	9,2	280 / 330	226
Fluorène (4)	10,0	280 / 330	226
Phénanthrène (5)	11,6	246 / 370	250
Anthracène (6)	13,4	240 / 450	250
Fluoranthène (7)	15,7	280 / 450	236
Pyrène (8)	17,1	333 / 382	236
Benzo(a)Anthracène (9)	23,9	254 / 390	265
Chrysène (10)	24,7	254 / 390	265
Benzo(b)fluoranthène (11)	29,2	290 / 430	294
Benzo(k)fluoranthène (12)	31,1	290 / 430	294
Benzo(a)pyrène (13)	32,0	290 / 430	294
Dibenzo(a,h)anthracène (14)	35,3	260 / 420	297
Benzo[g,h,i]pérylène (15)	35,6	260 / 420	297
Indéno (1,2,3,c,d)pyrène (16)	36,6	293 / 498	297

2. Fractionnement granulo-densimétrique

Le fractionnement granulo-densimétrique des sols permet de connaître la distribution des agrégats stables à l'eau. La séparation des agrégats se fait suite à une désagrégation légère lors d'une agitation des sols dans une phase aqueuse et ce, sans destruction des liants qui sont la matière organique du sol et les carbonates. Cette distribution permet de quantifier les agrégats stables du sol. Elle est à différencier de la **texture** des sols qui correspond à la distribution des particules minérales effectuée suite à une désagrégation totale du sol en détruisant les différents liens énumérés précédemment.

Le fractionnement granulo-densimétrique est réalisé sur les trois sols afin de connaître la distribution des agrégats stables à l'eau des tailles suivantes :

- Sables grossiers = agrégats de 200 μm à 2 mm (SG)
- Sables fins = agrégats de 50 μm à 200 μm (SF)
- Limons grossiers = agrégats de 20 μm à 50 μm (LG)
- Limons fins = agrégats de 2 μm à 20 μm (LF)
- Argiles = agrégats de 0 à 2 μm (A)

Le protocole expérimental employé pour la réalisation du fractionnement granulo-densimétrique est présenté Figure 19. Il comporte trois étapes. Lors d'une première phase, les fractions les plus grossières (sables grossiers et sables fins) sont récupérées par tamisage à l'eau. Dans un deuxième temps, les fractions plus fines sont laissées à sédimenter dans des allonges et sont ensuite récupérées à l'aide d'une pipette de Robinson. Le temps de sédimentation des particules diffère en effet en fonction de leur taille. Enfin, durant la troisième phase, le fractionnement des agrégats en allonge est répété une dizaine de fois afin d'obtenir des quantités de fraction suffisantes pour la réalisation des analyses ultérieures. Dans notre cas, la distribution de chacune des fractions a été déterminée. Par contre, pour la récupération de fraction, les argiles et les limons fins ont été regroupés du fait des très petites quantités d'argiles récupérées.

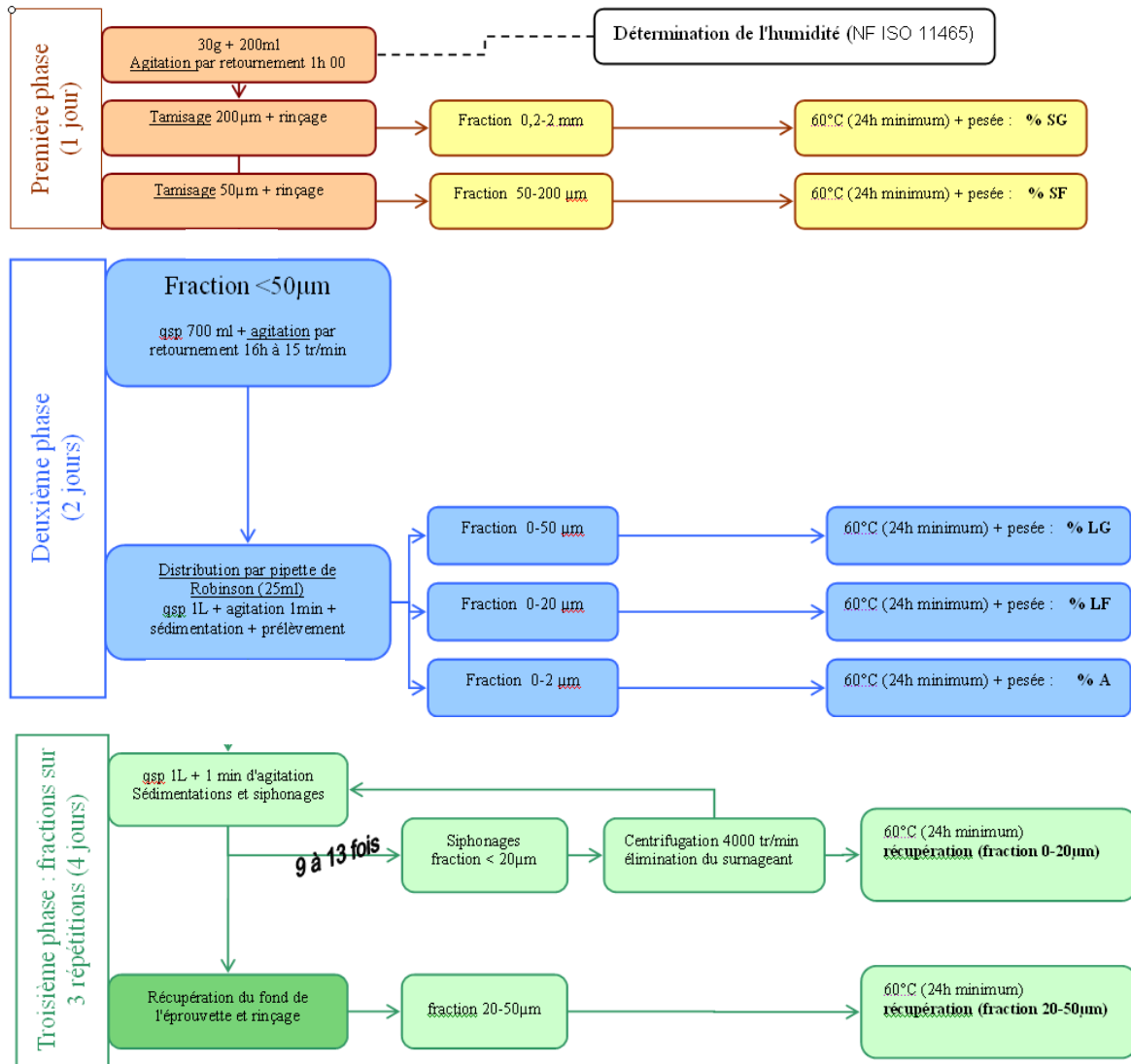


Figure 19 : Protocole expérimental du fractionnement granulo-densimétrique suivi au LSE.

3. Mesure du pH des sols

Nous avons mesuré le pH à l'eau des sols à l'aide d'un pH-mètre (SCHOTT), selon la norme ISO 10390 (1994).

4. Dosage du carbone des sols

Nous analysons le carbone selon deux méthodes, l'analyse élémentaire et l'analyse Rockeval. L'analyse élémentaire, en fonction des prétraitements appliqués aux sols, permet de distinguer le carbone total, le carbone organique et le carbone organique très stable assimilé au *black carbon*. L'analyse Rockeval permet différencier les différents types de carbone organique et notamment le carbone labile (carbone naturel) du carbone récalcitrant (*black carbon*). Les types de *black carbon* analysés par les deux méthodes sont différents (Figure 20). En effet, en fonction de sa

stabilité thermique, le charbon peut être analysé comme *black carbon* ou non par l'analyse élémentaire.

DEFINITION	Carbone naturel		Black carbon			
	MATERIEL	Peptides	Acides humiques	Biomasse calcinée	Charbon	Goudron
METHODE					
CTO-375					
Rockeval					

Figure 20 : Types de carbones organiques déterminés par les deux analyses testés : l'analyse élémentaire après une oxydation chimiothermique à 375°C (CTO-375), et l'analyse Rockeval (adapté de (Poot et al., 2009)).

4.1. Dosage du carbone par analyse élémentaire

Le carbone dans les sols est analysé avec un analyseur élémentaire CHN Flash EA 1112 (Thermo-Finnigan). Cet appareil d'analyse élémentaire permet le dosage du carbone, de l'hydrogène, et de l'azote suite à une combustion "flash" des échantillons (température temporaire de 1800°C). En fonction du prétraitement appliqué aux échantillons de sol, différentes classes de carbone peuvent être quantifiées.

4.1.1. Carbone total

Le carbone total (CT) des sols est mesuré sans prétraitement par l'analyseur Flash EA 1112. Les sols sont préalablement broyés dans un broyeur à bille. Vingt mg de ce sol sont introduits dans une nacelle en étain. La nacelle fermée est disposée dans le passeur d'échantillon.

4.1.2. Carbone organique

Le carbone organique (CO) est mesuré sur le même analyseur élémentaire après élimination du carbone inorganique des sols. La décarbonatation des sols est indispensable dans un contexte de friches industrielles, compte tenu de leur forte teneur en carbonates. La décarbonatation est réalisée par acidification *in situ* des échantillons. Pour cela 20 mg de sol sont introduits dans une nacelle en argent. Dans ce cas, l'argent est préféré à l'étain pour sa résistance aux acides.

Quelques gouttes de HCl 1 M sont ajoutées dans la nacelle afin de décarbonater les sols jusqu'à l'arrêt de l'effervescence. Le sol décarbonaté est ensuite passé dans l'analyseur Flash EA 1112.

4.1.3. "Black Carbon"

Le *black carbon* (BC) est mesuré par la méthode "chemothermal oxydation" (CTO) (Gustafsson et al., 1997). La distinction entre le *black carbon* et le reste de la matière organique est fondée sur leur stabilité à haute température et en conditions oxydantes. Un prétraitement par oxydation thermique à 375°C pendant 18 h dans un flux d'air actif est conduit afin d'éliminer les matières organiques non récalcitrantes. Ensuite, 20 mg de sol prétraité sont introduits dans une nacelle en argent, décarbonatés à HCl et analysés avec l'analyseur Flash EA 1112.

4.2. Caractérisation de la matière organique par l'analyse Rockeval®

Une caractérisation de la matière organique naturelle a été effectuée à l'aide d'un pyrolyseur Rockeval® 6 modèle Turbo (Vinci Technologies, Rueil-Malmaison, France) au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. Cent mg de sol broyé sont passés dans l'analyseur, dans lequel il subit une phase de pyrolyse par une augmentation de la température de 30°C minute⁻¹ jusqu'à 650°C sous atmosphère inerte (N₂). Les effluents produits durant ce craquage sont quantifiés en continu. Les effluents hydrocarbonés sont mesurés par un détecteur à ionisation de flamme (FID) et deux cellules infrarouges enregistrent le CO et le CO₂. L'échantillon est ensuite soumis à une oxydation dans un flux d'oxygène jusqu'à 850°C. Le CO et le CO₂ dégagés durant cette phase sont enregistrés par des cellules infrarouges. L'interprétation des résultats s'appuie sur les courbes suivantes :

- **Courbes S1 et S2** : Elles correspondent à la quantité de composés hydrocarbonés produits en continu pendant la pyrolyse, respectivement avant et après 200°C.
- **Courbes S3CO et S3CO₂** : Elles sont les quantités de CO et CO₂ produites par la matière organique en phase de pyrolyse.
- **Courbes S4CO et S4CO₂** : Elles sont les quantités de CO et CO₂ produites par la matière organique en phase d'oxydation.
- **T_{max}** : Il s'agit de la température de pyrolyse à laquelle un maximum d'hydrocarbures sont produits. A cette température, un pic est visualisable sur la courbe S2.
- **IH** : L'indice d'hydrogène (IH) est la proportion d'hydrocarbures générés pendant la pyrolyse par rapport au carbone organique total.
- **IO** : L'indice d'oxygène (IO) est la quantité d'oxygène provenant de la matière organique par rapport au carbone organique total.

- **PC** : Le carbone pyrolysé (PC) mesure la quantité de carbone produite lors de la pyrolyse. Il est la somme du carbone mesuré par les courbes S2, le S3CO et le S3CO₂.
- **RC** : Le carbone résiduel (RC) mesure la quantité de carbone produite lors de la phase d'oxydation. Il est la somme du carbone mesuré par les courbes S4CO et le S4CO₂.
- **COT** : Le carbone organique total (COT) est la somme du carbone émis en pyrolyse et du carbone émis en phase d'oxydation (PC + RC).

5. Capacité au champ

La capacité au champ des sols est déterminée à pF 2 à l'aide d'une presse membrane. Les sols sont d'abord saturés d'eau puis placés dans des anneaux métalliques sur une plaque poreuse basse pression. La plaque est alors introduite dans une enceinte fermée hermétiquement dans laquelle est appliquée une pression de 0,1 bar pendant 24 h. L'eau retenue est déterminée par la mesure de l'humidité du sol à la sortie de l'extracteur.

6. Analyses des solutions

6.1. Dosage du carbone en solution

Le carbone présent dans des solutions de sol est dosé dans un analyseur TOC-V CSH (Total Organic Carbon analyzer, Shimadzu). La détermination du carbone total (CT) repose sur l'oxydation des échantillons à 680°C, puis la mesure du CO₂ par un détecteur infra-rouge non dispersif (NDIR). Pour la détermination du carbone inorganique (CI), l'échantillon est acidifié par H₃PO₄ et le CO₂ dégagé mesuré. La concentration en carbone organique total (COT) est calculée par la différence $COT = CT - CI$.

6.2. Dosage des cations majeurs en solutions

La composition élémentaire en magnésium (Mg) et calcium (Ca) des solutions de sol est mesurée avec un appareil ICP AES (Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif), modèle Liberty RL de Varian.

6.3. Dosage des acides organiques

Les concentrations des acides organiques en solution (acide acétique et citrique) sont mesurées en chromatographie ionique (Dionex). Les composés sont séparés dans une colonne d'échange anionique Ion Pac AS 4x 250 mm11 par élution dans un gradient de KOH.

Traitement des données

1. Corrélation entre deux paramètres

La corrélation entre deux paramètres est testée par un test de corrélation linéaire paramétrique dans le cas d'une distribution normale des valeurs de chacun des paramètres ou non paramétrique dans le cas contraire. Les tests de corrélation sont effectués avec le logiciel Kyplot[®] (version 2.0 beta 15). Ce test évalue la probabilité p que le coefficient de corrélation R liant les deux groupes de données appariées soit égal à 0. On considère qu'il existe une corrélation entre deux paramètres lorsque cette probabilité p est inférieure à 0,05.

2. Comparaison de deux données

Dans ce travail, nous comparons souvent des moyennes deux à deux afin de voir s'il existe une différence significative entre ces deux valeurs. Les données que l'on doit comparer sont la plupart du temps la moyenne d'au moins trois répétitions. Deux cas se présentent à nous. Si les données sont distribuées de façon normale, des tests paramétriques peuvent être utilisés. Pour comparer deux groupes de données non appariées, un test t est pratiqué. Ce test t va dépendre de l'égalité ou non des variances des deux groupes de données. Pour comparer plusieurs groupes de données non appariées, une comparaison multiple paramétrique est pratiquée. La comparaison deux à deux des groupes de données se fait alors par un test de Tukey.

Si les données ne sont pas distribuées de façon normale, des tests non paramétriques sont employés. La comparaison de deux groupes de données non appariés est alors faite avec un test de Mann-Whitney. La comparaison multiple de plusieurs groupes de données deux par deux est réalisée avec un test de Steel-Dwass (équivalent non paramétrique du test de Tukey). Nous avons réalisé tous ces tests de comparaison avec le logiciel Kyplot[®] (version 2.0 beta 15).

Les résultats des tests statistiques apparaissent sous forme d'astérisque (*) ou de lettre (a,b,c). Un astérisque signifie que la donnée en question est significativement différente de la valeur témoin et ce, au seuil de 5%. Si un seuil de 10% est exceptionnellement utilisé, il sera indiqué dans le tableau en question. Une même lettre appliquée à deux données signifie que celles-ci sont statistiquement identiques. Deux lettres différentes montrent une différence significative au seuil de 5%.

CHAPITRE 3 :

METHODE DE MESURE DE LA DISPONIBILITE DES HAP

Introduction

L'objectif de la thèse est de comprendre les facteurs intervenant dans l'évolution des HAP dans un sol de friche industrielle. Parmi ces facteurs, nous cherchons à connaître l'influence de ceux qui sont modifiés par les conditions rhizosphériques. La revue bibliographique a montré que l'évolution des HAP dans les sols était dépendante d'une propriété prépondérante qu'est leur **disponibilité**. La disponibilité des HAP désigne la forme sous laquelle ceux-ci peuvent potentiellement subir des processus biologiques, chimiques et physiques. Ces processus peuvent conduire à la dissipation des HAP et donc à l'évolution dans le temps des teneurs en HAP des sols. Le compartiment des HAP disponibles correspond à la fraction des HAP les moins intensément liés à la matrice solide du sol, notamment la matière organique qui est la phase adsorbante principale des composés hydrophobes.

La revue bibliographique a mis en évidence la nécessité de mesurer la disponibilité des HAP pour atteindre notre objectif mais elle a également permis de rendre compte de la difficulté de cette opération. En effet, il existe de nombreuses méthodes de mesure de la disponibilité des HAP. Cependant, ces méthodes intéressent généralement des fractions variées des HAP, qui ne correspondent pas toujours au concept de disponibilité. C'est la raison pour laquelle la mesure de la disponibilité avec ces différentes méthodes abouti à des résultats généralement très variables. De plus, la grande majorité des méthodes n'a été validée que sur des sols artificiellement contaminés. Or, dans ces conditions, la disponibilité est très supérieure à celle de sols dans lesquels les HAP ont été introduits depuis une longue période.

Il n'existe donc pas de protocole de mesure de la disponibilité des HAP adapté à l'étude de l'évolution des HAP dans le contexte particulier des sols de friches industrielles. L'objectif de ce chapitre est d'établir un protocole de mesure de la disponibilité adapté aux pollutions anciennes. Le protocole choisi sera utilisé dans l'ensemble du travail pour comprendre les différents paramètres pédologiques et rhizosphériques contrôlant la disponibilité. Dans ce but, nous comparons trois méthodes de détermination de la fraction disponible en HAP et validons celle qui convient le mieux au contexte particulier et à l'objectif de notre travail.

Ces méthodes relèvent i) d'une approche biologique, ii) d'extractions par solvants et iii) d'extractions en phase solide. L'approche biologique repose sur la mesure d'une minéralisation des HAP lors d'une incubation des sols. L'extraction par solvants est évaluée en testant le solvant ayant donné auparavant les résultats les plus prometteurs à savoir le butanol. Enfin, l'extraction en phase solide des HAP utilise une résine adsorbante, le Tenax®.

Le choix sera fait selon deux critères principaux :

- i) La fraction déterminée comme disponible doit réellement correspondre à une fraction de HAP susceptible d'être dissipée à court terme dans les sols,
- ii) Le protocole choisi doit être **sensible, répétable et facile** à mettre en œuvre.

Matériels et méthodes

1. Matériel

Les différents essais de mesure de la disponibilité en HAP sont réalisés sur les trois sols de friches industrielles HOM, NM et AUG.

2. Méthode à cible biologique : la minéralisation des HAP disponibles

Cette méthode repose sur le suivi de la minéralisation des HAP disponibles lors de l'incubation des sols pollués. Lors de cette expérience, les conditions optimales de dégradation sont indispensables afin que la disponibilité des HAP soit le paramètre limitant et que tout HAP disponible soit effectivement dégradé. Il est donc nécessaire qu'une biomasse microbienne dégradante active et non limitante soit présente dans le sol et que des conditions de croissance et de dégradation favorisent la dégradation des HAP. Les conditions de croissance optimales sont une quantité suffisante de nutriments (N, P, K) et d'oxygène. Pour la minéralisation des HAP dans les trois sols de friches étudiés, nous faisons l'hypothèse que la biomasse microbienne dégradante indigène est présente en quantité suffisante pour ne pas représenter un facteur limitant la biodégradation des HAP. Le LIMOS (Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols) de Nancy, partenaire du LSE au sein du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique pour l'étude des Friches Industrielles) réalise des comptages de gène codant pour les dioxygénase à l'origine de la dégradation des HAP (PAH-RHD_α). Il a été montré notamment que la biomasse dégradante des sols de friches que l'on étudie représente au moins 1% de la biomasse microbienne totale (Cebron et al., 2008). Les communautés dégradantes ne représentant pas un facteur limitant la biodégradation de HAP, nous avons décidé de ne pas rajouter d'inoculum bactérien dans les sols. Cependant, les conditions optimales de biodégradation sont créées au sein du sol afin que les communautés dégradantes indigènes puissent effectivement dégrader les HAP. L'activité de minéralisation est déterminée en mesurant le flux de dioxyde de carbone dégagé.

L'expérience de minéralisation des HAP est réalisée sur les trois sols de friches industrielles tamisés à 2 mm. Leur incubation est faite dans des piluliers de 12 mL pendant 78 jours. La teneur en HAP est mesurée à 5 dates durant cette période. Trois piluliers sont donc préparés pour chaque date de prélèvement (0, 3, 16, 31 et 78 jours). Avant la mise en pilulier, un lot homogène (400 g) de chacun des sols est préparé, humidifié à 80% de la capacité au champ (c.c.) et fertilisé, avec NO₃NH₄ et KH₂PO₄ pour obtenir un C:N:P de 100:10:1. Ce ratio est connu pour favoriser l'activité biologique des sols (Sabate et al., 2006). Les nutriments sont apportés dans l'eau d'humidification des sols.

Pour chacun des sols, 10 g de sol équivalent sec sont disposés dans 15 piluliers (5 dates x 3 répétitions). Ces piluliers sont pesés afin de suivre la teneur en eau du sol et maintenir son

humidité à 80% de la c.c. au cours de l'incubation. Trente g de chacun des sols sont directement congelés. Ils représentent les t_0 sur lesquels les paramètres du sol avant l'incubation sont mesurés.

Au cours de l'incubation, les sols sont placés dans des incubateurs. Un incubateur est préparé pour chaque sol et chaque date de prélèvement. Au total, 15 incubateurs sont préparés. Ceux-ci sont composés de :

- Trois piluliers contenant chacun 10 g de sol fertilisé et humidifié à 80% de la c.c.,
- Un flacon de 10 mL d'eau distillée pour maintenir l'humidité ambiante,
- Un flacon de 20 mL de soude à 0,5 M afin de piéger le CO_2 dégagé des sols.

Trois incubateurs témoins supplémentaires sont préparés afin d'évaluer l'incorporation de CO_2 dans la soude sans la présence de sol dans les incubateurs. La Figure 21 montre la préparation des incubateurs ainsi que leur disposition dans la chambre d'incubation.



Figure 21 : Préparation des incubateurs des sols. (a : échantillons de sol, b : flacon de soude, c : eau)

Les incubateurs sont fermés et incubés à l'obscurité dans une pièce thermostatée à 28°C. Après la durée d'incubation, les incubateurs correspondant au temps d'incubation sont retirés de la salle thermostatée et les sols sont congelés afin de stopper leur évolution jusqu'à l'analyse des HAP. Tous les incubateurs sont également ouverts. Cette ouverture permet de rétablir l'humidité à 80% de la capacité au champ des sols par pesée, l'ajout d'eau dans les flacons ; elle assure aussi l'oxygénation des enceintes. Enfin, le CO_2 piégé dans NaOH est dosé par HCl en présence de BaCl_2 (3 mL à 20%) de façon à piéger les carbonates (formation d'un précipité blanc BaCO_3 plus stable que Na_2CO_3). Ensuite, un indicateur coloré (le thymol phtaléine) est ajouté à la solution et la quantité d'acide chlorhydrique (HCl 0,2 M) nécessaire pour neutraliser la solution (lors du virage de couleur) est déterminée à l'aide d'une burette automatique. La quantité de CO_2

piégé dans un flacon de soude d'un incubateur contenant des sols est déduite de la différence de volume d'acide à ajouter dans le flacon de l'incubateur témoin et dans cet incubateur à caractériser. En effet, le CO₂ piégé a pour effet de diminuer l'alcalinité de la solution de soude. Ainsi, les flacons de soude 0,5 M sont remplacés à chaque temps de prélèvement. La mesure du dégagement de CO₂ est effectuée pendant les 60 premiers jours de l'incubation.

Les teneurs en HAP totaux des sols après leur incubation entre 0 et 78 jours sont analysées par une extraction ASE et une analyse HPLC (voir le paragraphe 1 Quantification des HAP des sols du chapitre 2, p 56).

3. Extraction des HAP disponibles par solvant : le butanol

L'extraction des HAP disponibles par un solvant est faite avec du butanol. Celle-ci est pratiquée sur chacun des sols étudiés. Les sols sont au préalable séchés à l'air et tamisés à 2 mm. Dix g de sol sont ensuite placés dans des tubes à centrifuger en verre de 30 mL et 15 mL de butan-1-ol (*Fisher Scientific*) sont ajoutés (rapport solide : liquide 10 :15). Cette suspension est agitée manuellement pendant 2 min. Les suspensions de sol sont alors laissées à décanter pendant environ 3 h. Le surnageant est filtré à 0,22 µm (filtre en PES-*Milipore*) pour l'analyse HPLC des 16 HAP EPA.

4. Extraction des HAP disponibles en phase solide : cinétique de désorption sur Tenax

4.1. Protocole expérimental

Nous avons réalisé des cinétiques de désorption des HAP sur résine Tenax sur les trois sols étudiés. Une suspension est préparée en mettant dans un flacon en verre, 2 g de sol et 300 mL d'une solution contenant 0,01M de CaCl₂ et 200 mg kg⁻¹ de NaN₃ pour inhiber toute activité biologique. Deux g de Tenax TA (177-250 µm) sont ajoutés à la suspension et les flacons sont mis à agiter sur un agitateur rotatif à une vitesse de 15 rpm dans une pièce thermostatée à 20°C. Après des temps d'agitation définis (11 temps compris entre 4 et 300 h), l'agitation est stoppée et les flacons sont laissés à décanter pendant 1 h. Ce temps permet une décantation des particules de sols et la flottation du Tenax. La Figure 22 montre la séparation des deux phases suite à l'étape de décantation.

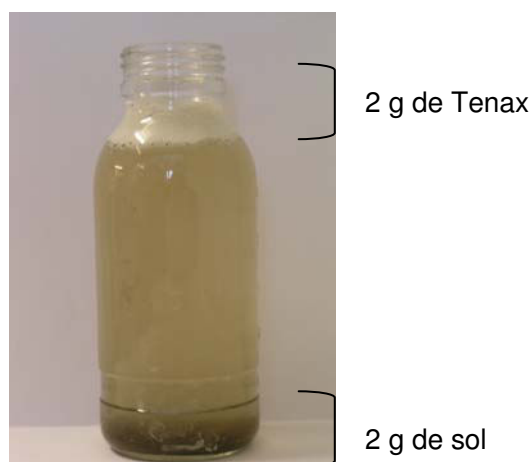


Figure 22 : Photographie du flacon sérum permettant la mise en contact entre une suspension de sol et la résine adsorbante.

Après séparation des phases sol et Tenax, la résine adsorbante est aspirée par un système sous vide (Figure 23).



Figure 23 : Système d'aspiration sous vide du Tenax flottant à la surface de la suspension.

Le Tenax temporairement repris dans un erlemeyer est alors transféré sur un tamis de maille 50 μm où il est rincé à l'eau. Le Tenax est séché à l'air pendant 30 min à l'aide de papier absorbant aspirant l'eau à travers le tamis. Le Tenax est ensuite transféré dans un tube à centrifuger de 30 mL à l'aide de 25 mL d'un mélange acétone/hexane 50/50 v/v. Les HAP sont extraits deux fois par ce mélange de solvant lors d'une sonication des tubes pendant 1 h (Bain à ultrasons Branson 5210). Le solvant est alors transféré dans un flacon à évaporation de 60 mL (Figure 24).



Figure 24 : Dispositif de récupération de l'hexane chargé de HAP.

Le solvant est évaporé dans le TurboVap LV et les HAP sont repris dans de l'acétonitrile pour l'analyse des HAP. Les flacons contenant les suspensions de sol sont complétés à 300 mL de solution afin de compenser les faibles pertes induites par l'aspiration du Tenax. Deux g de Tenax sont ajoutés à la suspension qui est remise à agitation pour le temps de prélèvement suivant.

4.2. Modélisation des cinétiques

Nous avons utilisé deux modèles pour décrire les données expérimentales de désorption. Le premier, appelé "modèle à deux compartiments", est défini par deux compartiments de désorption du premier ordre. Il a été proposé par Cornelissen et ses co-auteurs (Cornelissen et al., 1997):

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{rapide} e^{-k_{rapide}t} + F_{lent} e^{-k_{lent}t}$$

Où S_t et S_0 (mg kg^{-1}) sont respectivement les teneurs en HAP au temps t (h) et au temps initial ; F_{rapide} et F_{lent} (-) sont les fractions de HAP présents dans les compartiments rapidement et lentement désorbables ; k_{rapide} et k_{lent} (h^{-1}) sont les constantes de désorption des compartiments de HAP à désorption rapide et lente. Nous avons déterminé ces quatre paramètres par ajustement de courbe avec le logiciel Kyplot. Les ajustements sont conduits en minimisant le carré des différences entre les valeurs expérimentales et calculées de S_t/S_0 , et en imposant une somme de deux fractions F_{rapide} et F_{lent} égale à 1 (absence d'autres compartiments). Ce même modèle a été testé en y ajoutant un troisième compartiment dont la fraction $F_{très\ lent}$ est caractérisée par une constante de désorption $k_{très\ lent}$.

Le second modèle considère un continuum de compartiments définis par leurs constantes de désorption décroissantes (Connaughton et al., 1993). Dans ce cas, la distribution des constantes de désorption est décrite par une distribution gamma. Ce modèle est donc appelé le "modèle de distribution de site". Il est défini par deux paramètres, α et β qui représentent respectivement la forme et l'étendue de la distribution.

$$\frac{S_t}{S_0} = \left(\frac{\beta}{\beta + t} \right)^\alpha$$

Résultats et discussion

1. Minéralisation des HAP

1.1.1. Fonctionnement biologique des incubations

Les cinétiques de production de CO₂ dans les trois sols étudiés sont présentées dans la Figure 25. Le flux de CO₂ est maximal au début de l'incubation et il diminue ensuite. Après 20 jours d'incubation, la production de CO₂ devient très faible et non variable. La courbe de production instantanée de CO₂ devient alors quasi linéaire.

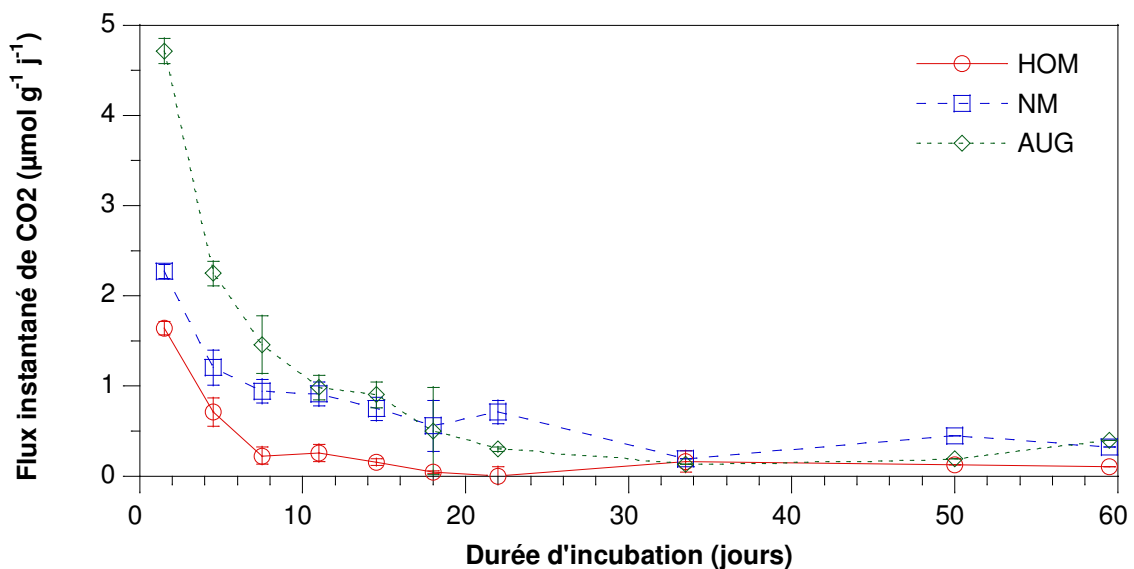


Figure 25 : Dégagement instantané de CO₂ (µmol g⁻¹ j⁻¹) dans les trois sols incubés.

La Figure 26 montre la production cumulée de CO₂ dans les sols incubés. Après 60 jours d'incubation, la quantité cumulée de CO₂ dégagée est de 14, 35 et 42 µmol g⁻¹ dans respectivement les sols HOM, NM et AUG.

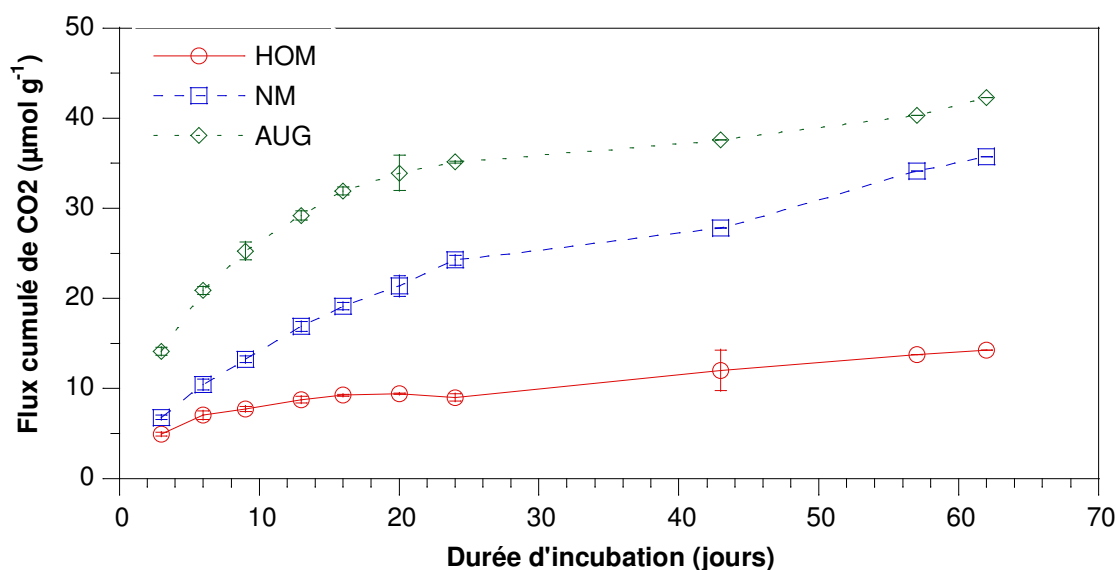


Figure 26 : Dégagement cumulé de CO₂ depuis les sols HOM, NM et AUG incubés.

Lors de l'incubation des sols dans des conditions favorisant l'activité des micro-organismes, un dégagement de CO₂ est observé et mesuré après piégeage dans la soude. Ce dégagement de CO₂ est un indicateur de l'activité biologique des sols. Il est en effet produit par les micro-organismes lors de l'oxydation de substrats organiques. Ce substrat peut être de la matière organique simple comme des sucres, des matières organiques humifiées ou même des composés organiques complexes tels les HAP.

Le dégagement de CO₂ étant maximal pendant les trois premiers jours d'incubation, le temps de latence est très court dans les trois sols étudiés. Le temps de latence se définit comme étant le temps nécessaire pour qu'une communauté bactérienne non active à cause d'une absence d'eau et/ou d'une faible température redevienne active lorsqu'on la replace dans des conditions favorables. Pendant cette phase, les micro-organismes se multiplient et remettent en place leurs systèmes métaboliques. Pendant les 20 premiers jours, le carbone facilement disponible est assimilé par les micro-organismes organotrophes et hétérotrophes. Après 20 jours d'incubation, la quantité de carbone disponible pour les micro-organismes diminue. Les 16 HAP ne représentent que 1 à 1,5% du stock total de CO des trois sols étudiés. Les conclusions faites sur la matière organique en général ne peuvent donc pas être généralisées au stock très spécifique de matière organique que sont les HAP. Après 60 jours d'incubation, les quantités cumulées de CO₂ dégagé (14 à 42 µmol g⁻¹) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans un sol agricole non contaminé de texture proche de celle des sols que nous étudions. En effet, dans un sol sablo-limoneux, un dégagement de CO₂ compris entre 25 et 35 µmol g⁻¹ a été observé après 60 jours d'incubation (Amellal, 2004). Cependant, nous aurions pu nous attendre à un dégagement de CO₂ supérieur dans les sols de friche par rapport au sol agricole. En effet,

l'incubation du sol agricole, contrairement à l'incubation des sols de friche, a été réalisée sans fertilisation préalable c'est-à-dire dans des conditions défavorables à la biodégradation des matières organiques. De plus, le sol agricole contient une teneur en CO (0,83%) très inférieure à celle des sols de friche étudiés (6,2 à 10%). Le fait que la quantité de carbone minéralisé dans les sols de friche ne soit pas supérieure à la quantité de carbone dans le sol agricole peut s'expliquer de la manière suivante. Tout d'abord, les sols industriels présentent une toxicité du fait de la présence de HAP mais aussi de nombreux autres contaminants organiques et métalliques. Cette toxicité est susceptible d'affecter l'activité microbienne et ainsi de réduire les vitesses de minéralisation de la matière organique. Nous ne pouvons pas vérifier cette toxicité car nous n'avons pas effectué de dénombrement de micro-organismes dans les sols. De plus, la nature de la matière organique d'un sol de friche est différente de celle d'un sol agricole. Nous avons vu dans la revue bibliographique que les sols de friches contenaient de la matière organique anthropogénique étant beaucoup plus récalcitrante c'est-à-dire beaucoup moins sensible à la dégradation microbienne que les matières organiques naturelles. Ensuite, la dégradation des matières organiques est plus faible dans le sol HOM par rapport aux deux autres sols de friche. Encore une fois la toxicité des matrices peut expliquer une partie de cette observation car le sol HOM est celui qui contient la plus forte concentration en HAP. Mais ce sol contient également une teneur très élevée en calcaire. L'ion Ca^{2+} induit la précipitation des acides humiques à la surfaces des minéraux (Duchaufour, 1983), réduisant ainsi leur dégradation par les micro-organismes du sol.

Une fraction du CO_2 dégagé provient de la minéralisation des HAP. Il semble difficile de différencier expérimentalement cette fraction. Nous avons envisagé l'utilisation de la signature isotopique des HAP pour différencier le carbone provenant de leur minéralisation dans le CO_2 libéré (Lichtfouse et al., 1997). Le $\delta^{13}\text{C}$ des HAP est compris entre -24 ‰ et -31 ‰ (Lichtfouse et al., 1997 ; McRae et al., 1999 ; Bugna et al., 2004). Le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique des sols sous plantes en C3, ce qui est très majoritairement le cas sous nos latitudes, est de -24 ‰. Compte tenu de la proportion de HAP par rapport à la matière organique totale des sols étudiés, de la vitesse de dégradation de la matière organique du sol et de la vitesse de dégradation des HAP (théoriquement inférieure à celle de la matière organique totale), la signature isotopique des HAP ne permet d'induire une variation significative et quantifiable du $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 dégagé. Dans notre expérience il n'est donc pas possible de différencier l'origine du dioxyde de carbone. Pour permettre cette mesure, deux méthodes seraient possibles : la contamination artificielle en HAP d'un sol sous plante C4 ($\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique = -13 ‰) ou la contamination d'un sol avec des HAP marqués ^{14}C . Cependant ces méthodes ne permettent pas d'étudier le contexte qui nous intéresse c'est-à-dire les contaminations vieilles en HAP. La mesure des HAP minéralisés ne peut donc se faire que par la différence entre la teneur initiale et la teneur totale.

Les 16 HAP EPA atteignent une concentration représentant de 1 à 1,6% de la teneur totale en carbone organique. La quantité de carbone organique dégradée et minéralisée sous forme de

CO₂ correspond à respectivement 0,17, 0,50 et 0,82% de la quantité totale de carbone présent dans les sols HOM, NM et AUG. Dans le cas où la vitesse de dégradation des HAP est identique à celle des autres matières organiques, nous pouvons attendre un pourcentage de dégradation des HAP proche du pourcentage de dégradation du COT c'est à dire inférieur à 1%. Si la dégradation des HAP est défavorisée au profit de matières organiques plus facilement assimilables, ce pourcentage sera encore plus faible. Ces premières estimations tendent à faire penser que la variation des teneurs en HAP sera très faible et donc difficilement quantifiable. Nous allons vérifier cette hypothèse par le suivi des teneurs en HAP au cours de l'expérience d'incubation.

1.1.2. Evolution de la concentration en HAP

La Figure 27 représente la variation de la teneur en la somme des 16 HAP EPA durant les 78 jours d'incubation. Comme, il a été montré lors de la présentation des trois sols et des analyses par le laboratoire d'Arras dans le chapitre 2, les trois sols présentent des teneurs en HAP différentes. Dans le sol le plus contaminé, le sol HOM, la somme des 16 HAP EPA atteint environ 2000 mg kg⁻¹. Dans les deux autres sols, NM et AUG, cette teneur se trouve aux alentours de 700 mg kg⁻¹. Ce graphique montre une faible évolution des teneurs en HAP totaux au cours d'une incubation de 78 jours.

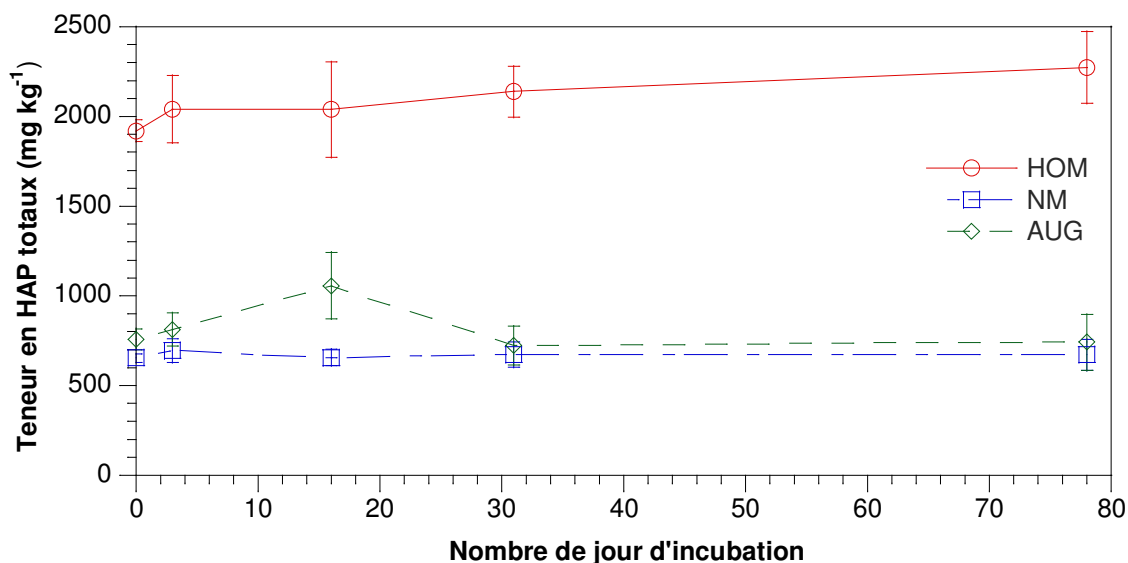


Figure 27 : Teneurs en HAP totaux (somme des 16 HAP EPA) en mg kg⁻¹ au cours de l'incubation des trois sols Homécourt (HOM, Neuves-Maisons (NM) et ancienne usine à gaz (AUG).

Dans le sol HOM, la teneur en HAP augmente faiblement au cours de l'incubation. Cependant les écarts types sur chacune des valeurs sont très élevés. Dans le sol AUG, la tendance de la courbe est très linéaire sans aucune variation visible au cours de l'incubation. Dans le sol de NM, les teneurs en HAP totaux sont proches à chacun des points de prélèvement sauf après 16 jours

où on observe une teneur supérieure aux autres temps de prélèvement.

La Figure 28 présente l'évolution des teneurs en HAP en fonction des classes de HAP. Dans les trois sols, la teneur en HAP à 2 cycles benzéniques est très faible, comprise entre 10 et 30 mg kg^{-1} . Cette concentration varie beaucoup au cours d'une incubation de 78 jours et ce, sans suivre de tendance linéaire. De plus, les écarts types sur ces valeurs sont très élevés. L'évolution des HAP possédant 3, 4 et 5 cycles benzéniques au cours de l'incubation est proche et donc semblable à l'évolution observée pour la somme des 16 HAP EPA. On peut donc observer pour chacune de ces classes de HAP, une stabilité des teneurs du sol NM, une teneur en HAP après 16 jours un peu plus élevée que pour les autres points de prélèvement dans le sol AUG, et une tendance à l'augmentation des teneurs en HAP dans HOM ainsi que de forts écarts types qui ne permettent pas de valider statistiquement les tendances observées.

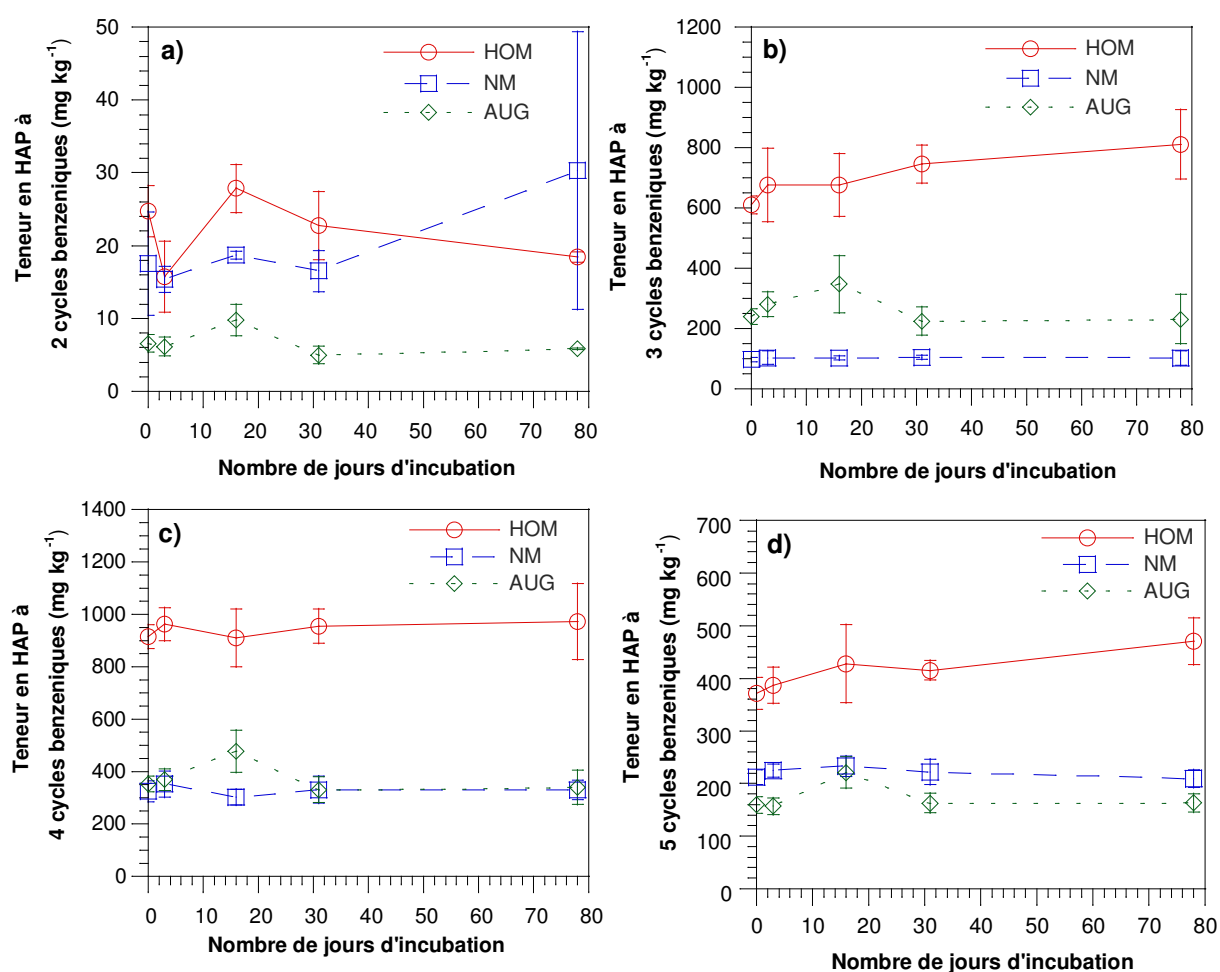


Figure 28 : Evolution des teneurs en HAP au cours de l'incubation trois sols Homécourt (HOM, Neuves-Maisons (NM) et ancienne usine à gaz (AUG). pour les HAP à 2 cycles benzéniques (a), 3 cycles benzéniques (b), 4 cycles benzéniques (c) et 5 cycles benzéniques (d).

Le Tableau 6 présente le pourcentage d'évolution des teneurs de chacun des HAP après 78 jours d'incubation et ce, par rapport à la teneur initiale, avant la mise en place dans les

microcosmes. Ces données permettent de juger de l'intensité de l'évolution ainsi que de la variation des résultats d'évolution sur les trois répétitions réalisées. On observe tout d'abord une augmentation non significative (à $p=0,05$) de 18 % de la teneur en les 16 HAP EPA dans le sol HOM. Dans les sols NM et AUG l'évolution moyenne est quasi nulle. Pour les trois sols, les écarts types sont très élevés et aucune des évolutions n'est statistiquement significative ($p = 0,05$). Les évolutions de chacun des HAP témoignent également de comportements contrastés allant d'une diminution de 27% (DahA sur NM) à une augmentation de 108% (Ant sur HOM). Les écarts types sont encore une fois très élevés et les différences entre les teneurs initiales et après 78 jours d'incubation sont rarement significatives. Seuls cinq HAP dans le sol HOM voient leur concentration augmenter de manière statistiquement significative ($p = 0,05$).

Tableau 6 : Pourcentage de variation \pm écart type, entre les concentrations en HAP au temps initial et après 78 jours d'incubation. * La concentration après 78 jours est significativement différente que la teneur initiale au seuil $p=0,05$.

	HOM	NM	AUG
Naphtalène	-24,7 \pm 5,9	63,4 \pm 30,9	-10,1 \pm 11,4
Phénanthrène	26,6 \pm 12,1 *	3,6 \pm 16,5	14,6 \pm 51,4
Anthracène	108,7 \pm 64,1	36,1 \pm 60,3	-11,5 \pm 55,4
Fluoranthène	15 \pm 12,2	-0,5 \pm 11,1	-3,8 \pm 25,7
Pyrène	-14,9 \pm 24,1	20,7 \pm 46,3	-3,6 \pm 8,1
Benzo(a)Anthracène	18,3 \pm 9,5	-11,1 \pm 11,9	-5,6 \pm 17,8
Chrysène	20,9 \pm 11,5	-4,5 \pm 6,2	-6,6 \pm 15,8
Benzo(b)fluoranthène	12,1 \pm 7,5 *	-5,2 \pm 4,3	-2,7 \pm 13,2
Benzo(k)fluoranthène	35,6 \pm 19,8 *	18 \pm 12,9	26,5 \pm 18,7
Benzo(a)pyrène	19,1 \pm 7,7 *	-5,4 \pm 10,1	-3,8 \pm 14,7
Dibenzo(a,h)anthracène	16 \pm 12,7	-27,6 \pm 6,1	-1,9 \pm 23,7
Benzo[g,h,i]pérylène	23,5 \pm 5,5 *	2,1 \pm 8,5	6,1 \pm 13,5
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	46,9 \pm 19,5	5,9 \pm 8,6	15 \pm 11,9
Somme	18,4 \pm 9,1	3,1 \pm 12,1	-0,7 \pm 23,6

Plusieurs raisons permettent d'expliquer la variabilité des teneurs en HAP mesurées :

- i) La **pollution** dans un sol de friche industrielle est **distribuée de façon très hétérogène**. Malgré les précautions prises pour diminuer cette hétérogénéité (tamisage, quartage, mélange), il est probablement impossible de fabriquer deux lots de sols identiques. Or, nous travaillons avec des échantillons sacrifiés à chaque temps de prélèvement. Ceci signifie que chaque point est issu de l'évolution indépendante d'un échantillon de sol qui n'est pas strictement identique aux autres échantillons de sol.
- ii) Du fait de l'hétérogénéité de la pollution, l'**activité biologique** dans les sols peut être variable d'un pilulier à l'autre. La variabilité de l'activité biologique ne peut pas être constatée car les trois répétitions d'un même sol et d'un même temps de prélèvement sont

installées dans un même incubateur. Le dégagement de CO₂ mesuré est donc une moyenne des trois répétitions.

- iii) La **méthode d'extraction** peut être faillible et des erreurs peuvent être commises au cours de cette étape. Elle a été mise au point pour extraire 100 % des HAP mais nous avons peu de recul sur l'extraction des HAP piégé dans du *black carbon* par exemple. De plus, l'étape de reprise dans l'acétonitrile comporte de nombreuses manipulations pouvant être à l'origine d'un biais.
- iv) **L'analyse des HAP par HPLC** est une méthode fiable et sensible. Cependant, les sols contiennent de nombreux autres composés organiques que les HAP, ce qui induit des phénomènes de co-élutions. La co-élution est le principal phénomène diminuant la sensibilité de l'analyse HPLC.

Les erreurs exposées ici sont à l'origine d'un coefficient de variation des données d'analyses des HAP moyen de 15% lors de la réalisation des analyses en triplicat. Ceci signifie que dans les conditions de l'expérience et avec un nombre de trois répétitions, un abattement approximatif d'au moins 15% des teneurs en HAP est nécessaire pour observer une variation significative des teneurs et ainsi pouvoir déterminer une concentration disponible. Des travaux sur les friches industrielles ont mis en évidence une disponibilité des HAP dans un contexte de contaminations anciennes pouvant être inférieure à 15% (Hawthorne et al., 2002). Dans ce cas, le test de minéralisation des HAP n'est pas adapté à la mesure de la disponibilité des HAP. Cette conclusion est en accord avec l'hypothèse que nous avons faite suite au suivi du dégagement de CO₂ selon laquelle la minéralisation des HAP en 78 jours serait inférieure à 1% et par conséquent indécélable. Quelques changements dans les conditions de l'expérience auraient peut être permis de diminuer la variabilité des résultats et d'observer une variation significative des teneurs en HAP. L'hétérogénéité des matériaux ne peut être encore diminuée que par le broyage des sols. Celui-ci n'est pas souhaitable car pouvant affecter la disponibilité des HAP. L'incubation de sols broyés conduirait très probablement à la surestimation de la fraction disponible de HAP. La variabilité induite par l'hétérogénéité des matériaux pourrait donc être outrepassée par l'augmentation du nombre de répétitions. Nous avons également fait l'hypothèse que la variabilité de l'activité biologique dans les différents piluliers était en cause dans la variabilité de l'évolution des teneurs en HAP. En effet, le dégagement de CO₂ ne permet que de suivre l'activité biologique globale c'est-à-dire de la totalité des micro-organismes du sol. Cependant, nous avons vu en introduction que les micro-organismes dégradants représentaient environ 1% de la microflore totale. Nous avons mis en évidence un temps de latence très court pour la biomasse microbienne totale suite à la réhumidification des sols. Ceci signifie que les fonctions métaboliques se remettent en place très rapidement pour la plupart des micro-organismes. Cependant, nous ne pouvons pas vérifier si c'est le cas pour le pool particulier des micro-organismes dégradants. Afin d'uniformiser l'activité dégradante dans chacun des piluliers, il

serait envisageable d'ajouter un inoculum bactérien dégradant dans chacun des sols. Enfin, malgré tout ces facteurs de variabilité, la disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles reste faible. Ce facteur limitant ne peut être dépassé que par l'allongement de la durée de l'incubation. Cette augmentation de la durée de l'expérience permettrait en effet de mettre en évidence une fraction biodégradée qui serait plus ou moins corrélée avec la fraction disponible. Rappelons que la fraction disponible est la fraction qui est susceptible à un temps donné, de subir des processus induisant leur dissipation telle la biodégradation. Cette fraction n'est pas détectable en 78 jours alors qu'une activité biologique est présente dans les sols. Si nous laissons incuber plus longtemps, de nouveaux processus vont se mettre en place dans les sols, ceux-ci faussant ainsi la fraction simplement disponible. Ces processus sont par exemple la recharge de la fraction disponible, les cinétiques de recharge étant indépendantes de la simple disponibilité des HAP. De plus, l'incubation de longue durée induit des processus microbien tels la sécrétion de surfactants pouvant induire la désorption de HAP et la surestimation de la fraction disponible (Phillips et al., 2000 ; Holman et al., 2002 ; Qiu et al., 2004) .

Dans le contexte des sols de friches industrielles, il apparaît donc qu'une extraction des HAP soit plus adaptée qu'une expérience de minéralisation. En effet, l'extraction est susceptible de passer outre certains biais observés lors d'une analyse des teneurs totales en HAP.

2. Extraction au butanol

Les quantités de HAP extraites par le butanol pour chacun des trois sols sont présentées dans la Figure 29. L'extraction a abouti à des résultats très reproductibles. La quantité de HAP extraite au butanol est variable en fonction de nombre de cycles benzéniques. Dans chacun des trois sols, les quantités de HAP légers (naphtalène, acénaphène, acénaphylène et fluorène) extraites au butanol sont les plus faibles. Elles sont inférieures à 25 mg kg^{-1} de sol. Les quantités de dibenzo(a,h)anthracène extraites au butanol sont du même ordre de grandeur que celles des HAP légers. Le sol NM se distingue par la très faible teneur en phénanthrène et anthracène extractibles (environ 5 mg kg^{-1} de sol). Enfin, les teneurs extractibles sont d'autant plus élevées que les teneurs totales sont élevées.

Le Tableau 7 présente pour chacune des classes de HAP, la proportion de HAP extractibles au butanol par rapport au HAP totaux.

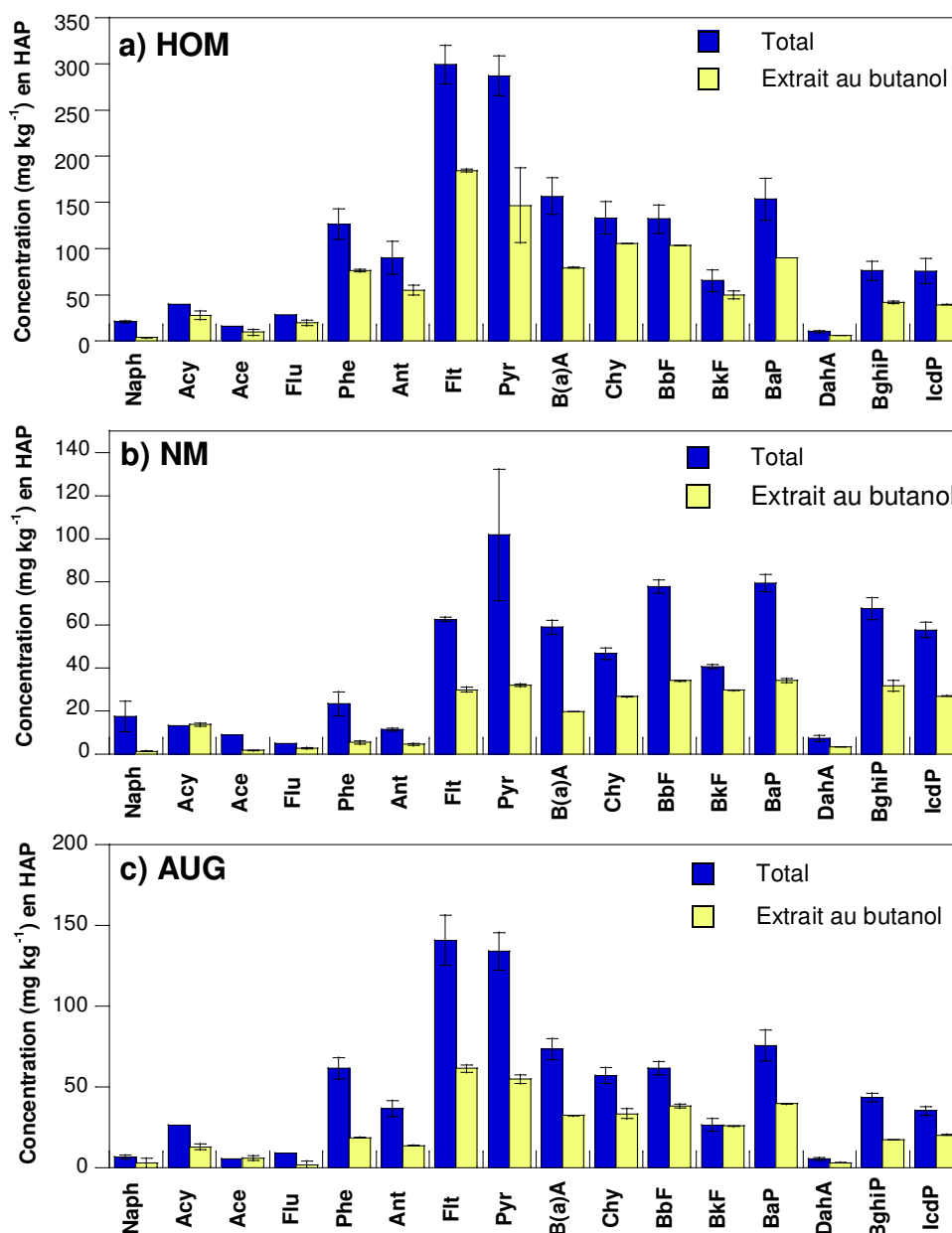


Figure 29 : Teneurs en HAP totaux et extraits au butanol pour les trois sols étudiés a) HOM, b) NM et c) AUG.

Tableau 7 : Pourcentage (%) de HAP extractibles au butanol en fonction du nombre de cycle benzéniques dans les sols HOM, NM et AUG.

	HOM	NM	AUG
2 cycles benzéniques	57,7 ± 4,4	44,3 ± 2,6	50,1 ± 8,0
3 cycles benzéniques	61,1 ± 1,6	41,1 ± 1,6	39,3 ± 0,9
4 cycles benzéniques	62,6 ± 4,6	43,7 ± 0,3	52,4 ± 0,4
5 cycles benzéniques	56,1 ± 0,4	45,5 ± 1,7	50,3 ± 0,1
Somme des 16 HAP EPA	60,7 ± 1,4	43,9 ± 0,6	47,9 ± 0,9

La fraction de HAP extractible varie en fonction des sols. Pour la somme des 16 HAP EPA, l'extractibilité des HAP est de 60% dans le sol HOM alors qu'elle est significativement plus faible dans les deux autres sols soit 44 et 48% dans respectivement les sols NM et AUG. L'extractibilité de la somme des 16 HAP EPA reflète l'extractibilité de chacune des classes de HAP. En effet, sauf pour les HAP à trois cycles dans le sol AUG, la fraction extractible de chacune des classes varie très peu en comparaison de la fraction extractible de la somme des HAP. L'extractibilité des HAP d'un sol par du butanol n'est donc pas dépendante de leur nombre de cycles benzéniques et ce, dans les trois sols de friches industrielles testés.

Ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux réalisés sur des sols d'anciennes usines à gaz et d'anciennes cokeries sur lesquels l'extractibilité moyenne des HAP par le butanol est de 66% (Thiele-Bruhn et Brümmer, 2004). Les proportions extractibles au butanol sont très élevées. Elles ne représentent donc pas directement les proportions de HAP disponibles mais peuvent être corrélées avec elles. Le fait qu'il n'existe pas de relation entre la masse moléculaire des HAP et leur extractibilité ne correspond *a priori* pas au concept de la disponibilité découlant de la revue de littérature. En effet, la disponibilité des HAP est contrôlée par des processus d'adsorption et de diffusion dont l'intensité dépend de la masse moléculaire des HAP (Sims et Overcash, 1983). Il est donc probable que cette méthode différencie les HAP en fonction de leur degré de séquestration mais pas en fonction de leur degré de liaison avec la matrice solide.

3. Cinétique de désorption sur la résine Tenax

3.1. Description des cinétiques

Lors de la mise en contact d'une suspension de sol contaminé et de la résine adsorbante Tenax, la quantité de HAP désorbée du sol et adsorbée sur la résine augmente avec le temps (Figure 30). Tout d'abord, les quantités de HAP désorbées en 300 h sont très supérieures dans le sol HOM que dans les deux autres sols. Les résultats offrent peu de variation. Pour les trois sols, les cinétiques de désorption présentent deux phases distinctes : i) de 0 à environ 50 h, la désorption des HAP est rapide et atteint de 40 à 60% de la quantité totale désorbée pendant l'ensemble de la durée de l'expérience ; la quantité de HAP (somme des 16 HAP EPA) désorbée atteint environ 5 mg kg⁻¹ dans NM et AUG et 60 mg kg⁻¹ dans HOM. ii) de 50 à 300 h d'agitation, les vitesses de désorption sont plus faibles et les cinétiques de désorption suivent une tendance quasi linéaire. Le temps nécessaire pour atteindre la transition entre la phase rapidement désorbable et la phase lentement désorbable dépend des sols. Ce temps est proche de 60 h dans le sol HOM alors qu'il se situe entre 30 et 40 h dans les deux autres.

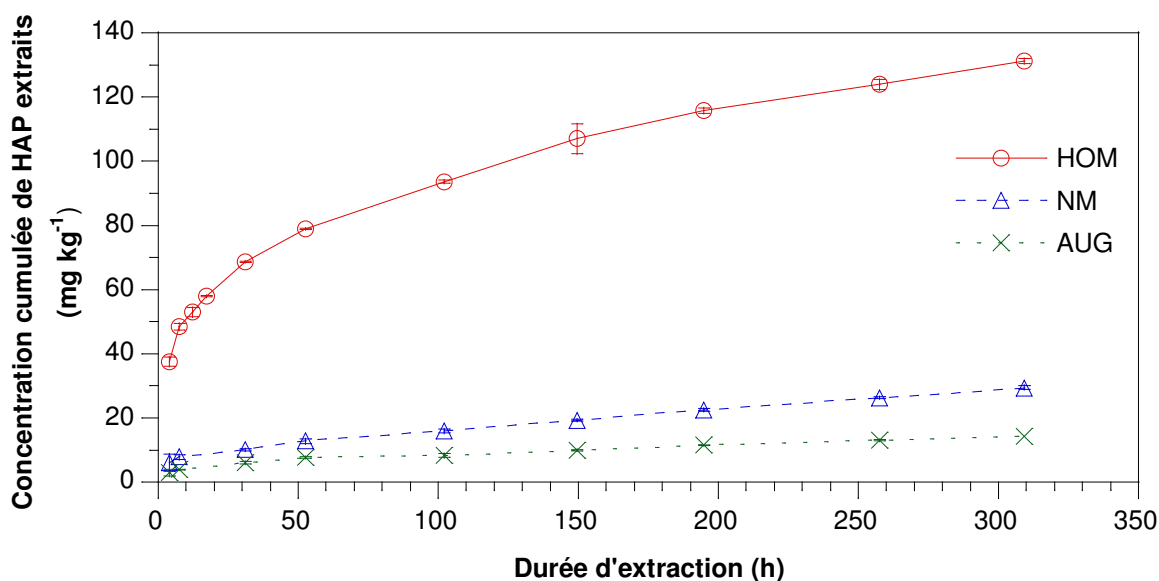


Figure 30 : Teneurs cumulées en HAP (Somme des 16 HAP EPA) désorbés des trois sols étudiés par extraction avec une résine Tenax.

Les faibles écarts-types observés sur le graphique montrent la sensibilité et la reproductibilité de cette méthode malgré les très faibles quantités de HAP extraites. La forme des cinétiques de désorption obtenues avec les sols de friches industrielles est proche de celle observée par Cornelissen et ses co-auteurs (Cornelissen et al., 1998) avec des sédiments contaminés. Dans ce travail, une relation entre la fraction rapidement désorbable et la fraction disponible a été mise en évidence. La même forme de cinétique de désorption a été observée sur des sols artificiellement contaminés aux HAP mais le temps de transition entre les deux fractions est atteint plus rapidement que dans les sols de friches industrielles (Cornelissen et al., 1997 ; Cornelissen et al., 1997). En effet, seulement 20 h sont nécessaires pour désorber la fraction rapidement désorbable. Comme dans les sols que nous avons étudiés, environ 50 h sont nécessaires dans un sédiment anciennement contaminé. Des cinétiques de désorption sur la résine XAD des HAP de sols d'anciennes usines à gaz ont été étudiées par (Hawthorne et al., 2002) : le temps nécessaire à la désorption des HAP rapidement désorbables est compris entre 30 et 40 h.

La forme des cinétiques de désorption des HAP dans les trois sols étudiés est proche de celle observée dans des sédiments contaminés ou des sols artificiellement contaminés. Il en est de même pour le temps d'agitation nécessaire pour désorber la totalité de la fraction de HAP rapidement désorbable. Pour ces raisons, la fraction rapidement désorbable sur une résine Tenax peut être utilisée pour estimer la fraction disponible de HAP dans des sols de friches industrielles. De plus, la sensibilité et la reproductibilité de la méthode sont indispensables dans un contexte de friches industrielles où les quantités disponibles sont théoriquement faibles.

3.2. Modélisation des cinétiques

Il est nécessaire de vérifier la justesse de cette méthode par rapport au concept de disponibilité. La très faible minéralisation observée au cours du test d'incubation ne permet pas d'établir une corrélation entre une fraction biodégradée et la fraction extraite par le Tenax. Par contre, une description plus précise des cinétiques de désorption obtenues pour chacun des sols peut permettre de déterminer les caractéristiques des fractions désorbées et de vérifier ainsi si ces caractéristiques sont cohérentes avec celles des HAP disponibles. La description des cinétiques de désorption nécessite leur modélisation. Pour modéliser les cinétiques de désorption, nous avons transformé les données de quantités de HAP désorbés en quantités relatives de HAP toujours adsorbés au sol durant l'agitation (S_t/S_0). Nous avons testé deux modèles pour décrire ces données. La Figure 31 présente les résultats obtenus pour trois des HAP, les plus représentatifs.

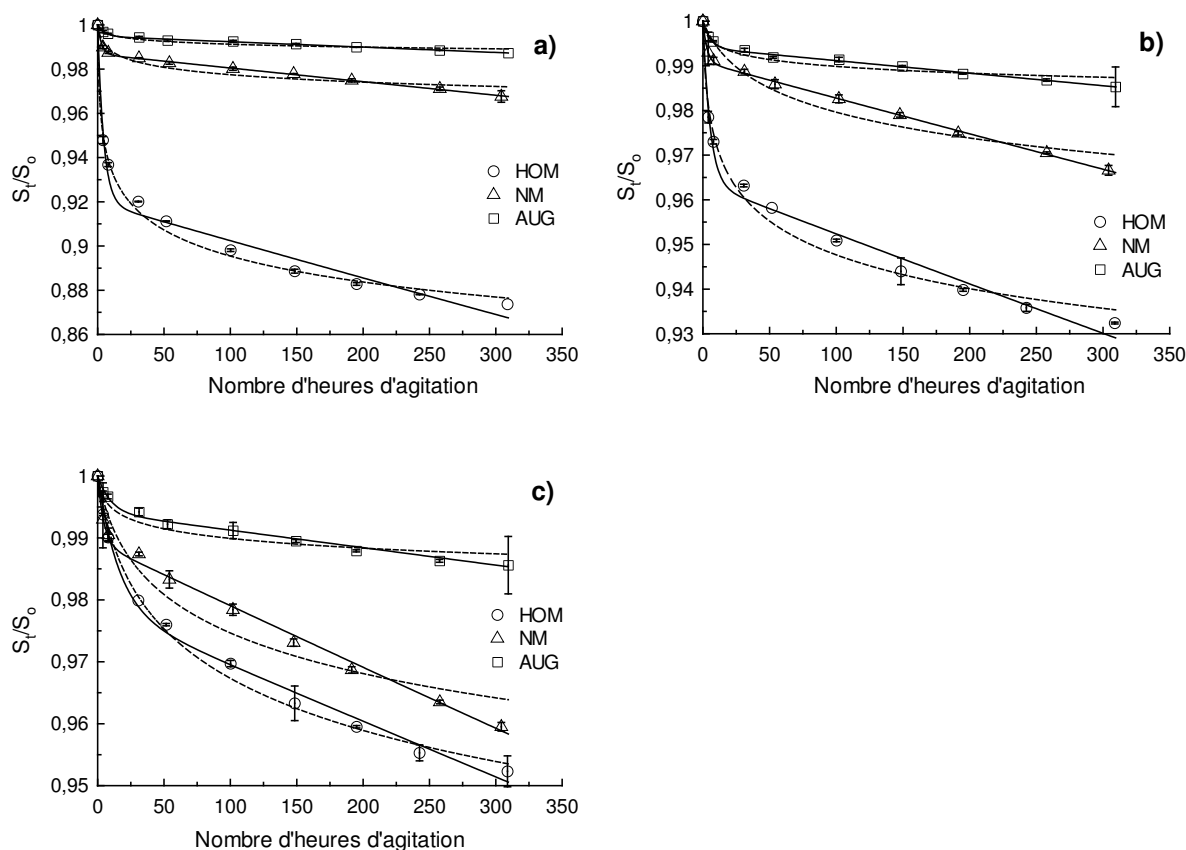


Figure 31 : Cinétiques de désorption du phénanthrène (a), pyrène (b) et benzo(a)pyrène (c) dans les sols trois sols. S_t/S_0 représente le pourcentage de HAP encore adsorbé au sol au temps t . Les cinétiques sont modélisées par un modèle à deux fractions (—) et un modèle à distribution de sites (---).

Les courbes et les résultats d'ajustements sont similaires avec tous les autres HAP (voir Annexe

2). Même si la forme des courbes obtenues par la modélisation des cinétiques de désorption est similaire pour tous les HAP dans les trois sols, l'intensité de la désorption varie. La diminution de S_t/S_0 , qui représente la fraction de HAP toujours adsorbée au sol au temps t , est la plus rapide dans le sol HOM. Ensuite, la désorption est la plus rapide dans le sol NM et enfin dans le sol AUG. Pour tous les HAP, le modèle à deux fractions décrit bien les cinétiques de désorption dans les trois sols. Les ajustements sont meilleurs avec ce modèle comparé aux ajustements obtenus avec le modèle de distribution de sites (voir Annexe 3). Ceci est mis en évidence par la comparaison des coefficients de détermination (r^2). Il existe cependant une exception ; dans le sol HOM, pour 4 HAP (acénaphthène, fluorène, phénanthrène et anthracène), le modèle de distribution de sites s'ajuste mieux aux données expérimentales (r^2 supérieur) que le modèle à deux fractions. Pour ces HAP légers, une troisième fraction de HAP ayant une vitesse de désorption distincte commence avant les 300 heures de contact entre le Tenax et le sol. En effet, la désorption est d'une manière générale plus rapide dans le sol HOM et 300 h d'agitation permettent d'atteindre une fraction ayant une constante de désorption inférieure. Dans ce cas particulier, un modèle à trois compartiments serait plus adapté qu'un modèle à deux fractions. Nous avons amélioré l'ajustement avec un tel modèle (voir Annexe 3). Mais l'ajout de deux nouveaux paramètres à la description des cinétiques de désorption ($F_{\text{très lent}}$ et $K_{\text{très lent}}$) rend ceux-ci la plupart du temps non sensibles et donc difficiles à interpréter.

La modélisation des cinétiques de désorption montre donc que dans un sol de friche industrielle, les HAP se désorbant en 300 h ne sont pas distribués selon un continuum de compartiments ayant des vitesses de désorption décroissantes comme cela a été proposé par Connaughton et ses co-auteurs (Connaughton et al., 1993). Il y a, à la surface des agrégats, une fraction rapidement désorbable possédant une vitesse de désorption unique. C'est la raison pour laquelle un modèle considérant deux compartiments est le plus approprié pour décrire les cinétiques de désorption des HAP durant 300 h. De plus, la fraction rapidement désorbable définie par ce modèle à deux compartiments est cohérente avec la définition théorique de la fraction disponible si l'on admet, en effet, que la fraction disponible est faiblement liée à la matrice solide du sol, ce qui lui permet de passer facilement et donc rapidement dans la solution du sol pour subir des processus physico-chimiques ou biologiques entraînant leur dissipation.

3.3. Description des paramètres du modèle de désorption à deux compartiments

3.3.1. Description des vitesses de désorption

Le Tableau 8 présente deux paramètres obtenus à partir de l'ajustement des cinétiques de désorption des HAP avec le modèle à deux compartiments. Il s'agit des vitesses de désorption des deux compartiments de HAP induits par une agitation en suspension de 300 h, le rapidement

et le lentement désorbable. Ces paramètres donnent des informations sur les processus qui contrôlent la désorption de chacun des deux compartiments.

Tableau 8 : Constantes cinétiques de désorption des compartiments de HAP rapidement et lentement désorbables obtenues avec le modèle à deux compartiments de Cornelissen (deux valeurs affectées de la même lettre pour deux classes de HAP dans un même sol ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%).

	$k_{\text{rapide}} (\text{h}^{-1})$			$k_{\text{lent}} (10^{-4} \text{ h}^{-1})$		
	HOM	NM	AUG	HOM	NM	AUG
2 cycles	$0,20 \pm 0,01^a$	$0,25 \pm 0,01^{ab}$	$0,21 \pm 0,02^a$	$2,07 \pm 0,10^a$	$1,06 \pm 0,05^a$	$0,76 \pm 0,06^a$
3 cycles	$0,21 \pm 0,01^a$	$0,33 \pm 0,01^a$	$0,19 \pm 0,01^a$	$1,74 \pm 0,19^{ab}$	$0,81 \pm 0,10^b$	$0,35 \pm 0,06^b$
4 cycles	$0,15 \pm 0,00^b$	$0,30 \pm 0,05^{ab}$	$0,14 \pm 0,02^{ab}$	$1,26 \pm 0,20^{bc}$	$0,97 \pm 0,03^{ac}$	$0,35 \pm 0,06^b$
5 cycles	$0,06 \pm 0,01^c$	$0,21 \pm 0,04^b$	$0,05 \pm 0,00^b$	$1,17 \pm 0,25^c$	$1,35 \pm 0,03^d$	$0,38 \pm 0,06^b$
16 HAP EPA	$0,17 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,00$	$1,48 \pm 0,20$	$1,10 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,07$

La constante de désorption des HAP du compartiment rapidement désorbable (K_{rapide}) représente une vitesse de transfert des HAP rapidement désorbables du sol vers le Tenax. Cette valeur varie en fonction des sols et des classes de HAP, entre 0,05 et 0,33 h^{-1} . Dans chacun des trois sols, k_{rapide} est identique pour les HAP à deux et trois cycles benzéniques. Pour les HAP possédant plus de cycles benzéniques, K_{rapide} diminue lorsque la masse moléculaire augmente. Pour chaque classe de HAP, les valeurs obtenues pour les sols HOM et AUG sont identiques. Le K_{rapide} moyen (obtenu par l'ajustement des cinétiques de désorption de la somme des 16 HAP EPA) dans le sol NM est de 1,7 fois supérieur que dans les deux autres sols. Cette différence est plus élevée pour les HAP lourds que pour les HAP légers. Les constantes de désorption des HAP du compartiment lentement désorbable sont 400 à 7000 fois inférieures au compartiment rapidement désorbable. Il n'existe pas de relation nette entre la masse moléculaire des HAP et la valeur de K_{lent} . Le K_{lent} global des HAP dans le sol HOM est 1,4 fois supérieur que dans NM et 3 fois supérieur que dans AUG.

Pour une classe de HAP donnée, la vitesse de désorption de la fraction rapidement désorbable (assimilée à la fraction disponible) est proche dans les trois sols étudiés. Cette vitesse varie en fonction de la masse moléculaire des HAP et donc des caractéristiques chimiques des molécules. La constante de partage des HAP entre la matière organique et la solution du sol reflète l'intensité du processus d'adsorption. Cette constante augmente avec la masse moléculaire des HAP. La désorption physique de la surface des agrégats jusqu'à l'eau et le Tenax est un des processus contrôlant la vitesse de désorption de la fraction disponible dans les

3 sols. La vitesse de désorption fonction de la masse moléculaire est la conséquence d'une solubilité décroissante et d'un Koc croissant avec une augmentation du nombre de cycles benzéniques. La différence de Koc entre les HAP n'explique pas totalement les variations de vitesse de désorption. En effet, la différence entre les vitesses de désorption de chacune des classes de HAP est faible par rapport aux différences de Koc existant entre elles. Il y a donc d'autres processus que la simple désorption qui permettent aux HAP d'être transférés du sol vers le Tenax et donc d'être comptabilisés comme disponibles. Le premier de ces processus est la diffusion des HAP de l'intérieur de la porosité jusqu'à la solution. La séquestration des HAP à l'intérieur des agrégats dépend de leurs encombrements stériques respectifs. Les HAP lourds, du fait de leur grande taille migrent peu à l'intérieur des agrégats durant le vieillissement de la contamination. Donc, ces molécules peuvent être désorbées sans avoir à diffuser de l'intérieur jusqu'à la surface des agrégats. Au contraire, les HAP légers ont diffusés à l'intérieur des agrégats au cours du vieillissement de la pollution. Il leur faut donc plus de temps pour migrer jusqu'à la solution. La fraction de HAP rapidement désorbables est donc composée de :

- i) une fraction passant en phase aqueuse par simple désorption à partir de la matrice solide,
- ii) une fraction nécessitant une diffusion rapide (moins de 30 heures) pour atteindre la solution,

Les HAP les plus lourds rapidement désorbables subissent le premier processus alors que les HAP les plus légers subissent les deux c'est-à-dire la désorption et/ou la diffusion.

En ce qui concerne les HAP lentement désorbables, nous observons des variations des vitesses de désorption plus élevées que pour le compartiment rapidement désorbable. De plus, nous n'observons pas de dépendance entre leur vitesse de désorption et la masse moléculaire des HAP. Ceci signifie que tous les HAP du compartiment lentement désorbable ont atteint la solution et donc le Tenax suite à une diffusion et donc une déséquestration de la porosité du sol. L'absence de mise en solution après une simple désorption explique l'absence de relation entre la masse moléculaire et la vitesse de désorption.

3.3.2. Description de la fraction rapidement désorbable

Le Tableau 9 présente brièvement les valeurs de F_{rapide} obtenus par ajustement des cinétiques de désorption avec le modèle à deux compartiments. Nous ne discuterons pas les données ici, ce tableau a pour seul objectif de montrer l'ordre de grandeur des fractions de HAP rapidement désorbées. Ces valeurs sont comprises entre 0,7 et 6,5% en fonction des classes de HAP et des sols.

Tableau 9 : Fractions de HAP rapidement désorbables (%) obtenus avec le modèle à deux compartiments de Cornelissen.

	F_{rap} (%)		
	HOM	NM	AUG
2 cycles benzéniques	6,51 ± 0,17	2,97 ± 0,05	2,28 ± 0,28
3 cycles benzéniques	6,05 ± 0,16	1,20 ± 0,02	0,71 ± 0,20
4 cycles benzéniques	3,45 ± 0,11	1,13 ± 0,06	0,71 ± 0,19
5 cycles benzéniques	2,03 ± 0,15	1,27 ± 0,09	0,67 ± 0,15
Somme des 16 HAP EPA	4,17 ± 0,12	1,29 ± 0,06	0,74 ± 0,22

En conclusion, les HAP rapidement désorbables mesurés par cette méthode définissent une très faible fraction de HAP présents à la surface des agrégats, la surface des molécules organiques ou dans une porosité très proche de ces surfaces. Ils sont faiblement liés à la matrice solide et facilement transférés dans la solution du sol. Ces HAP représentent moins de 5% de la totalité des HAP. Ceci est en accord avec le concept de la disponibilité. Les HAP rapidement désorbables peuvent donc être considérés comme disponibles. La modélisation des cinétiques de désorption, en plus d'être utilisée pour caractériser précisément les fractions désorbées, peut servir à évaluer la possibilité d'utiliser un protocole simplifié d'extraction de la fraction rapidement désorbable de HAP.

3.4. Définition d'un protocole simplifié

Une cinétique de désorption des HAP durant l'agitation d'une suspension de sol contaminé permet la détermination d'une fraction rapidement désorbable. Cette fraction correspond à une fraction disponible de HAP. Cependant cette technique ne remplit pas une des exigences de définition d'un protocole de détermination de la fraction disponible de HAP d'un sol, c'est-à-dire la facilité de mise en œuvre. En effet, la réalisation d'une seule cinétique de désorption nécessite beaucoup de temps de manipulation. Nous vérifions dans ce paragraphe la possibilité d'utiliser le modèle décrivant le mieux les cinétiques de désorption pour déterminer un protocole simplifié d'extraction de la fraction disponible. Pour cela l'objectif est de déterminer, grâce au modèle à deux compartiments, un temps de contact entre le sol et le Tenax permettant d'extraire la fraction de HAP rapidement désorbable, celle qui nous intéresse. La difficulté réside dans le fait que ce temps varie beaucoup entre les sols et les HAP. Ce temps nécessaire pour atteindre la fin de la désorption des HAP rapidement désorbables est défini par les paramètres du modèle à deux fractions. Il s'agit du temps caractéristique défini par $1/K_{rapide}$. Ce temps varie de 2,5 heures (anthracène dans le sol NM) à 32 heures (indeno(1,2,3-c,d)pyrene dans le sol HOM) avec une moyenne de 6,6 heures. Si l'on considère seulement la fraction rapidement désorbée, au temps caractéristique $t=1/k_{rapide}$, le modèle de désorption devient :

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{rapide} e^{-t}$$

Au temps caractéristique, 37% de la fraction rapidement désorbable est encore adsorbée au sol et 63% ont été désorbés. Avec le même raisonnement, au temps $t = 3 \times (1/k_{rapide})$, 95% de la fraction rapidement désorbable sont passés du sol vers le Tenax. L'objectif est de choisir un temps d'agitation permettant de mesurer la fraction rapidement désorbable dans les trois sols de friches et ce, en minimisant l'erreur commise. Ceci signifie qu'il faut trouver le meilleur compromis entre une désorption maximum de la fraction rapidement désorbable et une désorption minimum de la fraction lentement désorbable. Ce compromis est le meilleur pour un temps d'agitation de 30 heures. Le Tableau 10 montre qu'un temps de contact de 30 heures induit une désorption de 93 à 100 % de la fraction rapidement désorbable. Le taux de désorption après 30 heures de la fraction de HAP rapidement désorbable est plus faible dans le sol HOM que dans les deux autres. Ceci est induit par les HAP lourds dans ce sol qui ont un long temps caractéristique par rapport aux autres HAP et aux autres sols. En moyenne, entre 0,15 et 0,48 % de la fraction lentement désorbable sont désorbés après 30 heures d'agitation. Cette désorption induit donc une surestimation de la fraction rapidement désorbable comprise entre 5 et 33 % en fonction des HAP et des sols (F_{lent}/F_{rapide}). Ce pourcentage semble acceptable et une extraction après 30 heures d'agitation d'une suspension de sol permet une bonne estimation de la fraction disponible de HAP. De plus, ce résultat est en accord avec ceux de deux autres travaux précédents (Cornelissen et al., 2001 ; Schwab et Brack, 2007) qui ont proposé une extraction de la fraction disponible après respectivement 24 et 30 heures d'agitation.

Tableau 10 : Quantité de HAP de la fraction rapidement désorbable et de la fraction lentement désorbable transférés sur le Tenax après 30h d'agitation.

	% de la fraction rapide à t=30h			% de la fraction lente à t=30h			Proportion de lent/rapide à t=30h		
	HOM	NM	AUG	HOM	NM	AUG	HOM	NM	AUG
Naphtalène	98,5	100	100	1,03	0,38	0,38	15,57	10,07	7,37
acenaphtène	100	100	100	0,41	0,22	0,16	6,70	10,64	13,73
Fluorène	100	100	100	0,44	0,28	0,16	5,77	11,62	15,30
Phenanthrène	100	100	100	0,56	0,19	0,07	6,51	14,05	13,87
Anthracène	100	100	100	0,43	0,16	0,08	5,65	17,49	8,76
Fluoranthène	100	100	100	0,53	0,29	0,12	10,28	23,78	17,31
Pyrène	100	100	100	0,36	0,25	0,09	9,44	27,44	14,97
Chrysène	97	100	98	0,60	0,25	0,11	13,90	16,22	13,29
Benzo(b)fluoranthène	93	100	98	0,41	0,36	0,11	14,38	28,80	16,02
Benzo(k)fluoranthène	94	100	96	0,54	0,42	0,20	12,56	32,77	17,74
Benzo(a)pyrène	85	100	96	0,28	0,31	0,09	13,06	27,87	15,26
Dibenzo(a,h)anthracène	86	100	99	0,39	0,37	0,16	26,99	33,49	32,56
Benzo(g,h,i) pérylène	90	99	99	0,31	0,38	0,13	21,43	31,40	27,00
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	61	100	95	0,49	0,57	0,18	17,99	33,07	21,92

Conclusion

Les trois protocoles de mesure de la disponibilité des HAP dans un sol présentés dans ce chapitre ont le même objectif mais ils aboutissent à des résultats très différents.

i) Le test minéralisation est le plus en accord avec le concept de la disponibilité. En effet, cette méthode mesure la différence de concentration avant et après l'incubation des sols. Cette méthode mesure donc un compartiment de HAP effectivement disponibles pour les micro-organismes du sol. Cependant, la faible disponibilité des HAP ainsi que l'hétérogénéité des matériaux n'ont pas permis d'observer une évolution significative des concentrations en HAP durant l'incubation des sols. Cette méthode n'est donc pas adaptée aux friches industrielles caractérisées par de très faibles disponibilités en HAP.

ii) La méthode d'extraction par le butanol extrait une forte proportion de HAP. Cette proportion n'est pas dépendante des caractéristiques chimiques des HAP. Or, la fraction disponible étant contrôlée par des processus de désorption et de diffusion, celle-ci doit être dépendante de l'affinité des HAP pour les matières organiques du sol mais également dépendante de la taille et donc l'encombrement stérique des composés. Cette méthode doit donc être rejetée car ne correspondant pas au concept de la disponibilité des HAP ; elle n'est pas adaptée à la mesure des contaminations anciennes telles que celles rencontrées sur les friches industrielles.

iii) L'extraction par la résine Tenax a mis en évidence des fractions rapidement désorbables comprises entre 0,7 et 6,5% de la teneur totale en HAP. Ces données sont cohérentes avec l'expérience de minéralisation car de telles fractions disponibles et donc de telles diminutions de

teneurs totales ne peuvent pas être détectées suite à une incubation des sols. De plus, les fractions rapidement désorbables sont cohérentes avec le concept de disponibilité car le pourcentage de HAP désorbables comme la vitesse de désorption sont dépendants des propriétés chimiques des sols. Les HAP les plus légers sont désorbés plus rapidement et en plus grande proportion que les HAP lourds. Par la suite, nous pourrions considérer que la fraction de HAP rapidement désorbable sur Tenax est corrélée à la fraction disponible de HAP.

En ce qui concerne le protocole à utiliser, la cinétique complète de désorption peut être remplacée par une extraction unique après 30 h de contact entre la solution de sol et la résine adsorbante Tenax (Figure 32).

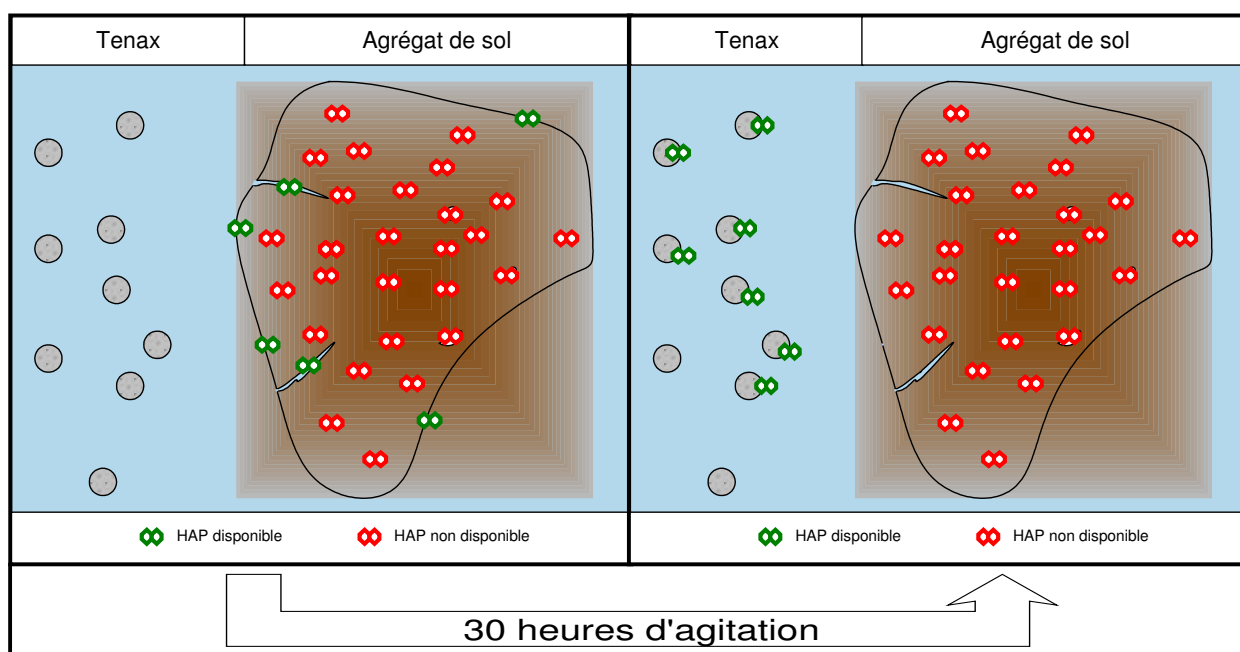


Figure 32 : Schéma conceptuel de la mesure de la fraction disponible de HAP par extraction sur résine Tenax.

Le prochain chapitre a pour objectif la description de cette disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles, cette disponibilité étant mesurée avec le protocole proposé ici.

CHAPITRE 4 :
FACTEURS DE CONTRÔLE DE LA DISPONIBILITÉ DES HAP DANS
LES SOLS DE FRICHES INDUSTRIELLES

Introduction

Nous venons de choisir un protocole de mesure de la disponibilité des HAP pouvant être utilisé pour la caractérisation des sols de friches industrielles. Ce protocole consiste en l'adsorption sur une résine des HAP rapidement libérés de sols de friches industrielles mis en suspension. A l'aide de ce protocole, nous avons montré que la disponibilité des HAP varie d'un sol de friche industrielle à l'autre. Les raisons de cette variabilité restent incertaines et, à ce stade, les données de la littérature s'appuyant sur ce type de méthode sont rares et concernent des sols artificiellement contaminés.

L'objectif de ce chapitre est la compréhension des facteurs de contrôle de la disponibilité des HAP dans les trois sols de friches industrielles caractérisés par une pollution ancienne. Il s'agit de prévoir le comportement des HAP, modéliser leur évolution et identifier les paramètres susceptibles de faire varier la disponibilité des HAP.

La disponibilité représente une fraction de la quantité totale des HAP susceptible de passer de la phase solide à la phase liquide. Il est donc nécessaire de caractériser d'abord la fraction totale de HAP et sa distribution actuelle. Ensuite, il s'agit de présenter les facteurs contrôlant la disponibilité.

Deux voies ont été suivies dans notre travail. La première a consisté en l'acquisition de connaissances sur la nature de la matière organique des sols. Ensuite, nous nous sommes attachés à l'organisation structurale des sols, considérant que la disponibilité est contrôlée par i) l'interaction chimique HAP avec la matière organique et ii) le transfert diffusif physique. Nous avons étudié les trois questions suivantes :

- i)* Quelles sont les caractéristiques de la matière organique des sols anciennement contaminés en regard de la disponibilité des HAP ?
- ii)* Quelle est la localisation et la nature du stock de HAP ?
- iii)* Quels sont les facteurs contrôlant la distribution des HAP, la disponibilité des HAP dans chacune des fractions du sol et, par conséquent, la disponibilité globale des HAP dans un sol de friche industrielle.

Les méthodes de caractérisation de la matière organique et de fractionnement granulométrique utilisées sont décrites dans le chapitre matériels et méthodes.

Résultats et discussion

1. Caractérisation de la matrice solide

1.1. Distribution de la taille des particules et des agrégats

Les sols HOM et NM ont des textures très proches (Figure 33). Ils sont constitués d'une forte proportion de sables grossiers, supérieure à 50%. Les fractions plus fines représentent 8 à 15% de la masse du sol. La répartition de chacune des fractions granulométriques dans le sol AUG est plus homogène. Dans ce sol, les sables grossiers sont également majoritaires mais ils ne constituent que 26% de la masse du sol. Les autres fractions représentent de 15 à 23% du sol.

La différence entre la distribution des particules minérales et des agrégats stables à l'eau permet de définir la présence et la quantité d'agrégats organo-minéraux formés dans le sol. Dans les sols HOM et AUG, la proportion d'agrégats stables à l'eau de la taille des argiles est faible par rapport à la proportion d'argiles dans la texture. La différence entre la texture et la structure est de respectivement 10 et 17% pour cette fraction. Dans le sol NM, cette différence n'est que de 3%. La proportion de limons fins est plus élevée dans la structure que la texture pour les sols HOM et AUG alors que l'inverse est observé dans le sol NM. Une différence élevée est aussi enregistrée entre la structure et la texture des limons grossiers dans les sols HOM et NM alors que ce n'est pas le cas dans le sol AUG. Pour les fractions sableuses, fines et grossières, la proportion d'agrégats stables à l'eau est plus forte que celle des particules minérales. Cependant, la différence entre la texture et la structure dans le sol HOM est plus élevée pour les sables grossiers que pour les sables fins (8% contre 1%), alors que cette différence est du même ordre de grandeur dans les deux fractions sableuses dans les sols NM et AUG.

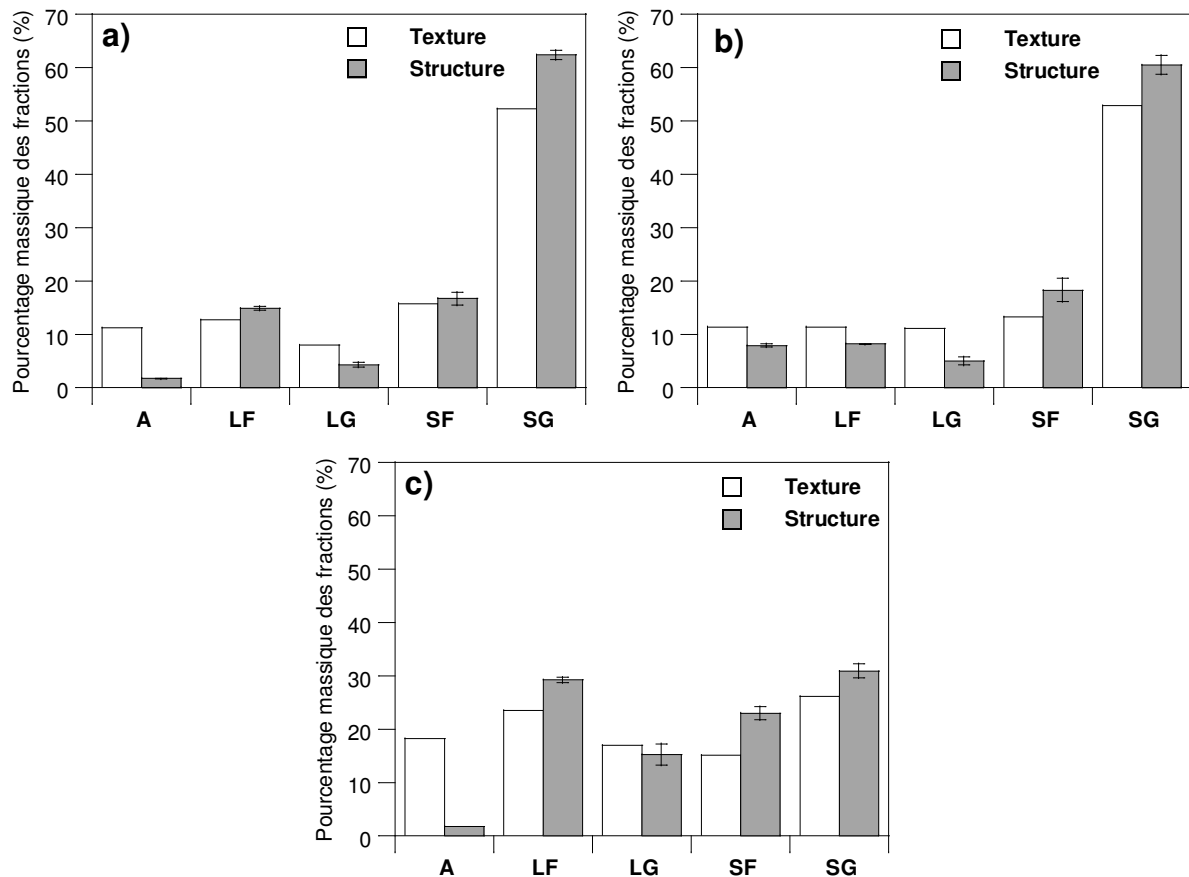


Figure 33 : Distributions des particules minérales (texture) et des agrégats stables à l'eau (structure) dans les sols a) HOM, b) NM et c) AUG.

Les sols HOM et NM ont des textures identiques, ce sont des sables limoneux. Le sol AUG, moins sableux, est un limon sablo-argileux. La comparaison de la distribution des particules minérales et des agrégats stables à l'eau donne des indications sur le niveau d'agrégation dans les sols étudiés. Le mode d'association des particules entre elles diffère dans les sols. Dans les sols HOM et AUG, les argiles s'agrègent sous forme de fractions plus grossières et seulement une faible proportion d'argiles reste dans le sol sous une forme non agrégée. Dans le sol NM, soit le processus d'agrégation des argiles est peu intense, soit les agrégats formés ne sont pas stables à l'eau. Cette association des argiles forme notamment des sables fins et grossiers. L'étude de la structure des sols n'est pas suffisante pour comprendre entièrement le mode d'agrégation des particules dans les trois sols. Pour cela, il serait nécessaire d'effectuer une détermination de la distribution texturale des particules de chacune des fractions granulodensimétriques.

1.2. La matière organique des sols

1.2.1. Nature de la matière organique des sols

a. Analyse élémentaire après prétraitement

L'analyse élémentaire permet de différencier trois stocks de carbone en fonction des prétraitements appliqués aux sols ; le carbone total (CT), le carbone organique (CO) et le *black carbon* (BC) (Tableau 11). Le sol HOM présente les plus fortes teneurs de chacune des trois formes de carbone. Dans le sol HOM, elles sont en moyenne deux fois supérieures à celles dans les deux autres sols. Ces derniers présentent des teneurs en CT, CO et BC très proches. La teneur en carbone inorganique (différence entre CT et CO) est très élevée dans le sol HOM alors qu'elle est faible dans les sols NM et AUG. Le BC présenté ici est le carbone ayant résisté aux deux prétraitements. Ce BC est présent en plus grande quantité dans le sol HOM où il constitue 3,5% de la masse du sol. Le BC représente 39, 27 et 37% du CO dans respectivement les sols HOM, NM et AUG.

Tableau 11 : Teneurs en $g\ kg^{-1}$ (\pm écarts type) en carbone total, organique et black carbon mesurées par analyse élémentaire après prétraitements.

	HOM	NM	AUG
Carbone total ($g\ kg^{-1}$)	$135,1 \pm 20,1$	$64,9 \pm 0,1$	$51,6 \pm 5$
Carbone organique ($g\ kg^{-1}$)	$91,2 \pm 20,6$	$59,1 \pm 5,1$	$51,3 \pm 2,6$
Black carbon ($g\ kg^{-1}$)	$35,6 \pm 13,0$	$16,1 \pm 0,2$	$19,2 \pm 3,9$

b. Analyse Rockeval®

L'analyse Rockeval donne des informations sur la matière organique des sols. (Tableau 12). La teneur en CO est supérieure d'un rapport 1,5 à 2 dans le sol HOM par rapport aux sols NM et AUG. La quantité de carbone pyrolysé, assimilée au stock de carbone labile du sol, est 5 fois supérieure dans le sol HOM à celle dans les deux autres. Ce carbone labile représente donc 23% du CO dans le sol HOM alors qu'il représente moins de 10% du CO dans les deux autres sols. La majorité du CO des trois sols de friches industrielles est donc composé de carbone résiduel (77 à 92%). Ce carbone résiduel résiste à une pyrolyse à 600°C. Il est donc récalcitrant et peut être assimilé au BC.

Tableau 12 : Résultats d'analyse Rockeval® des trois sols.

	HOM	NM	AUG
Somme des 16 HAP (mg kg ⁻¹)	1687	653	757
Carbone organique total (g kg ⁻¹)	57,5	36,1	30,7
Carbone pyrolysé (g kg ⁻¹)	13,4	2,9	2,9
T _{max} (°C)	302	456	474
Carbone résiduel (g kg ⁻¹)	44,1	33,3	27,8
Indice d'hydrogène (IH)	236,58	60,14	80,56
Indice d'oxygène (IO)	33,23	88,19	93,73

Les trois autres paramètres donnant des informations sur la nature de la matière organique sont T_{max}, température à laquelle le maximum de matière organique est pyrolysé, l'indice d'hydrogène (IH) et l'indice d'oxygène (IO) définis durant la phase de pyrolyse. Ces trois paramètres montrent également une différence entre le sol HOM et les deux autres qui affichent des paramètres proches. Dans le sol HOM, T_{max} (302°C) est beaucoup plus faible que dans les sols NM et AUG (respectivement 456 et 474°C). Cette différence est visible sur la courbe S2 qui représente la quantité d'hydrocarbures émise lors de la phase de pyrolyse du sol (Figure 34). L'indice d'hydrogène est un indicateur de l'aliphatité de la matière organique pyrolysée. Cet indice est plus élevé dans le sol HOM par rapport aux deux autres (236 contre 60 et 80). L'indice d'oxygène qui représente le degré d'oxydation de la matière organique est plus faible dans le sol HOM (33 contre 88 et 93 dans les sols NM et AUG).

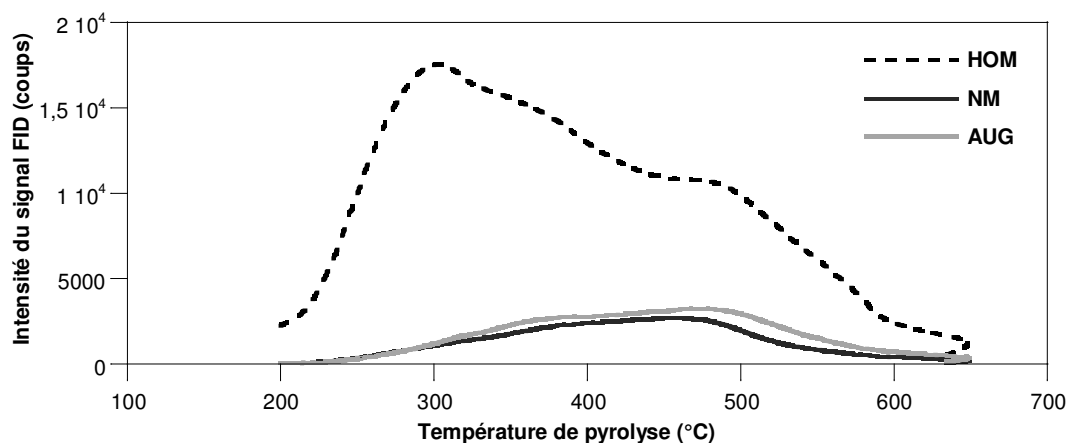


Figure 34 : Quantité de composés hydrocarbonés (courbe S2) produits durant la phase de pyrolyse de l'analyse Rockeval® des trois sols.

Les courbes S4CO₂ donnent la quantité de CO₂ libéré au cours de la phase d'oxydation (Figure 35). D'un point de vue qualitatif, nous observons que la forme des courbes varie en fonction des sols considérés. Ceci signifie que, en fonction des sols, les matières organiques ne sont pas oxydées aux mêmes températures. Les courbes des sols HOM et AUG sont d'intensités variables

mais de formes similaires. En effet, les matières organiques sont majoritairement oxydées à 470 et 600°C. Dans le sol NM, les matières organiques sont oxydées à des températures supérieures et la majorité de CO₂ est dégagé à 700°C.

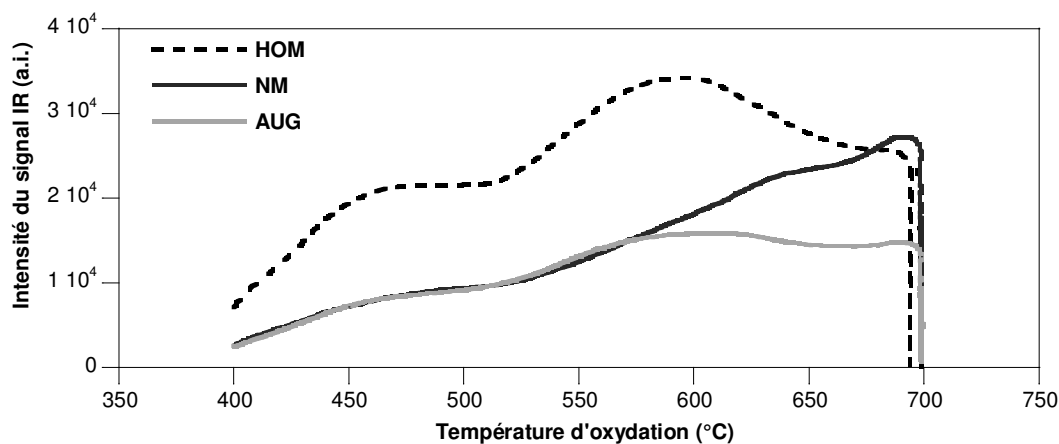


Figure 35 : Quantité de CO₂ (courbe S4) produit durant la phase de d'oxydation de l'analyse Rockeval® des sols.

c. Comparaison des méthodes et discussion

Les deux méthodes d'analyses du carbone produisent des résultats différents et ce, pour le CO comme pour le BC. Or, les analyses ont été réalisées sur des échantillons provenant de mêmes lots de sol homogénéisés. Les teneurs en CO mesurées par le Rockeval® sont de 21 à 34 g kg⁻¹ inférieures à celles mesurées par analyse élémentaire. Par contre, celles en BC mesurées par le Rockeval sont de 8 à 17 g kg⁻¹ supérieures au BC mesuré par analyse élémentaire. La plus grande différence entre les deux méthodes est liée à l'analyse du carbone labile. Ces variations des résultats ont déjà été mises en évidence dans la littérature (Poot et al., 2009). Elles ont été expliquées par le fait que certains types de BC sont dégradés durant le prétraitement par oxydation chimiothermique. La résistance des composés à ce traitement dépend de leur niveau de maturité et de condensation. Certains charbons peuvent donc être oxydés par ce prétraitement et ainsi être comptabilisés comme carbone labile au lieu de BC (Figure 36). Les suies sont les composés organiques les plus résistants au prétraitement CTO.

La comparaison des deux méthodes met donc en évidence la présence dans les trois sols, de matières organiques très stables (suies et/ou goudrons de houille) ainsi que des charbons plus sensibles à une oxydation.

DEFINITION	Carbone naturel		Black carbon			
	MATERIEL	Peptides	Acides humiques	Biomasse calcinée	Charbon	Goudron
METHODE						
CTO-375				—————	
Rockeval	—————					

Figure 36 : Types de carbones organiques déterminés par les deux analyses testés : l'analyse élémentaire après une oxydation chimiothermique (CTO-375), et l'analyse Rockeval (adapté de (Poot et al., 2009)).

L'analyse des résultats Rockeval® donne également des informations qualitatives sur les types de matières organiques présentes dans les trois sols de friches étudiés. Les courbes S2 mettent en évidence une plus grande quantité de carbone pyrolysé et donc labile dans le sol HOM mais également une T_{max} très inférieure. La température à laquelle le maximum d'hydrocarbures est dégagé est d'environ 300°C dans le sol HOM alors qu'elle est d'environ 470°C dans les sols NM et AUG. Cette T_{max} est un indicateur de la maturité des matières organiques pyrolysées. Les composés biologiques simples comme les sucres sont pyrolysés à une température comprise entre 300 et 320°C. Entre 320 et 390°C, les composés plus complexes tels les polysaccharides, la lignine ou la cellulose sont dégradés. Enfin, de 420 à 470°C les substances humiques sont détectées (Sebag et al., 2006). La matière organique labile du sol HOM est donc dominée par des composés biologiques simples composés de chaînes aliphatiques peu stables. Au contraire, dans les sols NM et AUG, sont présentes très majoritairement des substances très humifiées composées de noyaux aromatiques qui présentent donc une stabilité supérieure. Les indices d'hydrogène et d'oxygène aboutissent aux mêmes conclusions. En effet, la matière organique pyrolysée du sol HOM est plus aliphatique et moins oxydée que les matières organiques des sols NM et AUG. La matière organique du sol HOM est donc moins humifiée. Les données bibliographiques concernant l'étude de la courbe S4 sont encore très rares car les processus de dégagement de CO_2 lors de l'oxydation sont méconnus. Cependant, les courbes S4 CO_2 très différentes dans les trois sols sont la conséquence de la présence dans ceux-ci de différents types de BC. La courbe S4 met en évidence la présence dans le sol NM d'une quantité élevée de matière organique très stable, probablement très condensée et donc créée à très haute température, ayant une forte résistance à un processus d'oxydation.

Les deux méthodes d'analyses sont finalement complémentaires. Elles permettent de connaître la distribution dans les sols en trois types de carbone (Figure 37). Le premier type est le CO labile

c'est-à-dire le carbone naturel. Il est toujours minoritaire dans les sols de friches industrielles. Le second type est le *BC* sensible à une oxydation à 375°C. Il s'agit des charbons les moins évolués et donc les moins stables. Enfin, le *BC* résistant à 375°C correspond aux charbons les plus stables, le goudron de houille ainsi que les suies. Nous observons que le sol NM se caractérise par une proportion en *BC* sensible plus élevée que dans les deux autres sols. Ce sol NM a été prélevé sur un site qui abritait entre autre un haut fourneau. Ce sol a donc surtout été contaminé par les résidus de sidérurgie comme les laitiers. L'activité sidérurgique contrairement aux cokeries et aux usines à gaz n'apporte pas de goudron de houille dans les sols. En effet, le goudron provient de la transformation de la houille en coke. Or, c'est du coke qui était utilisé dans les hauts fourneaux. La différence entre les proportions de *BC* résistants dans les trois sols peut donc être la conséquence d'une contamination ou non par du goudron de houille.

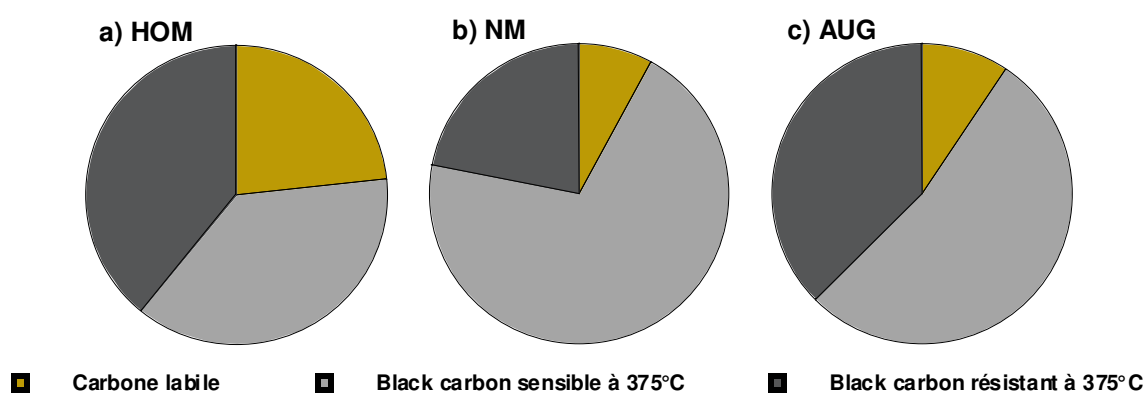


Figure 37 : Proportion (%) de carbone labile, de black carbon sensible à une oxydation à 375°C et de black carbon résistant à une oxydation à 375 °C dans les sols a) HOM, b) NM et c) AUG.

En conclusion, la matière organique des sols de friches industrielles est composée d'une majorité de carbone très stable assimilé au *BC* (70 à 90%). Ce *BC* provient des activités industrielles antérieures. Les matériaux assimilés à du *BC* issus de ces activités sont par exemple le charbon, le coke, goudron de houille ou les suies comme l'analyse Rockeval[®] l'a mis en évidence. Le sol HOM est caractérisé par une teneur supérieure en carbone labile et en *BC*. De plus, sa matière organique labile est moins humifiée que dans les deux autres sols. En ce qui concerne le *BC*, il est de nature proche dans les sols HOM et AUG alors qu'il semble plus stable et plus résistant à l'oxydation dans le sol NM.

Les résultats obtenus ici confirment ceux issus de l'expérience d'incubation (chapitre 3). Tout d'abord, la faible minéralisation de la matière organique dans ces sols par rapport à un sol agricole s'explique par son caractère récalcitrant. De plus, la possible précipitation des acides fulviques sur les argiles induite par la forte teneur en calcaire dans le sol HOM, explique la présence de substances organiques peu évoluées en grande quantité dans ce sol. Enfin, il est important de pouvoir réaliser une caractérisation plus poussée des différents types de *BC* qui

composent les sols de friches industrielles.

1.2.2. Taille des particules organiques

Nous avons vu que le *BC* était la matière organique majoritaire des sols de friches industrielles. Nous cherchons ici à déterminer la taille des particules de *BC* afin d'étudier leur influence dans chacune des fractions granulo-densimétriques des sols. Nous avons déterminé les teneurs en carbone dans les différentes fractions du sol par analyse élémentaire (Figure 38). La différence entre le *CO* et le *BC* résistant donne la teneur en carbone naturel et en *BC* sensible c'est-à-dire oxydé durant le prétraitement CTO. En général, les concentrations en *CT* et *CO* sont toujours plus élevées dans les agrégats de la taille des sables fins que dans les autres fractions. De plus, les teneurs en *BC* dans la plus petite fraction (*LF+A*) sont faibles par rapport aux autres fractions.

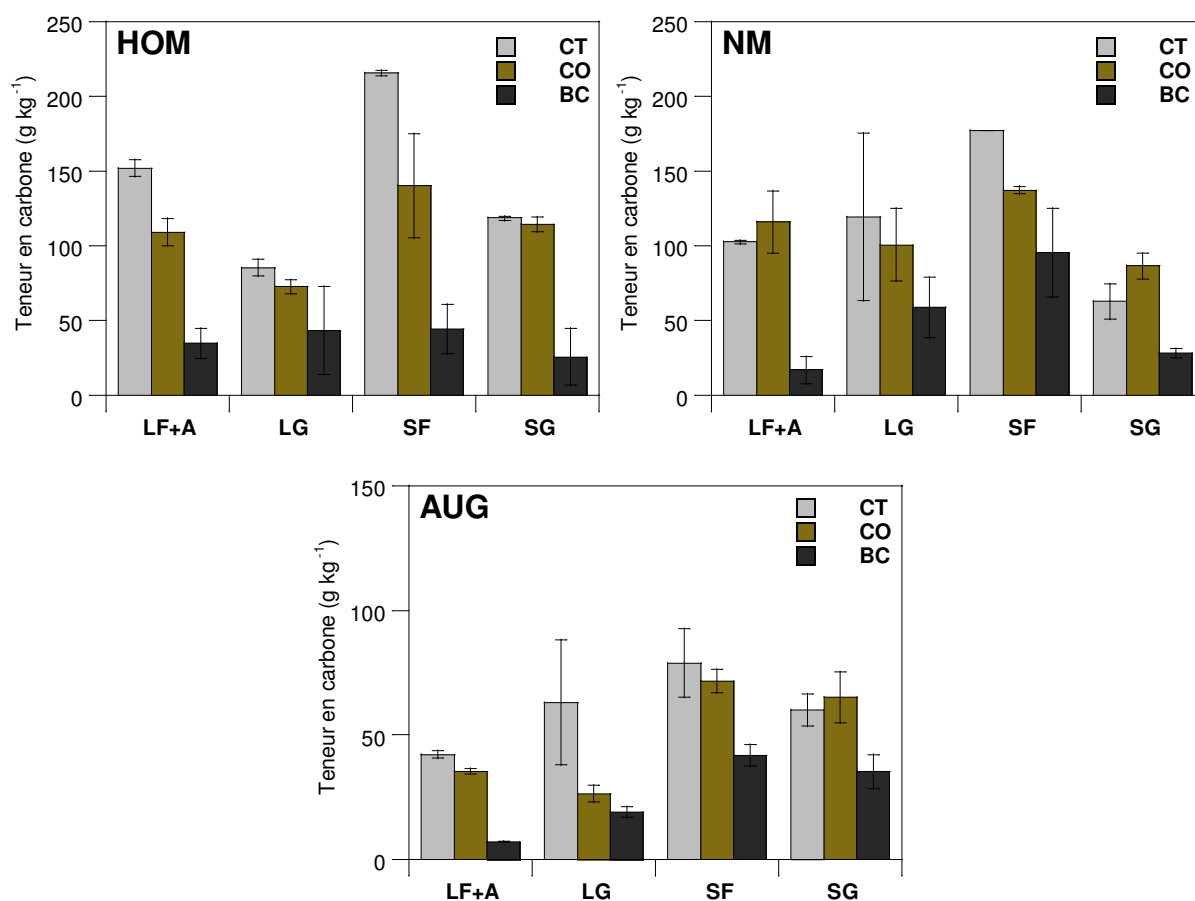


Figure 38 : Teneurs en carbone total (*CT*), carbone organique (*CO*) et black carbon (*BC*) dans les fractions granulométriques des trois sols de friche a) *HOM*, b) *NM* et c) *AUG*.

Le rapport BC/CO indique l'effet de la matière anthropogénique apportée sur le taux de CO de chacune des fractions granulodensimétriques (Tableau 13). Compte tenu de la structure des sols et des teneurs en CO naturel, l'apport de *BC* dans les sols a eu l'influence la plus élevée sur le taux de CO dans la fraction de la taille des limons grossiers. En effet, le rapport BC/CO est le plus élevé dans cette fraction pour les trois sols étudiés. Le taux de *BC* ramené au sol global, c'est-à-dire tenant compte de la structure du sol, donne des informations sur le diamètre de particules de *BC* émises par les activités industrielles. Les fractions les plus fines (LF+A et LG) contiennent les quantités relatives de *BC* (en g kg⁻¹ de sol total) les plus faibles. Celles-ci sont de 3 à 6 fois plus élevées dans les fractions grossières (SF et SG).

Tableau 13 : Paramètres issus de l'analyse élémentaire : teneur en carbone inorganique, teneur en *BC* ramenée à la masse totale du sol (tenant donc compte de la structure) et rapport BC/CO. ^a les teneurs en carbone inorganique sont la somme des teneurs en carbone total et organique, les valeurs négatives peuvent être considérées comme nulles.

	Carbone inorganique ^a (g kg ⁻¹)	Black carbon (g kg ⁻¹ de sol total)	BC/CO (%)
HOM			
LF+A	42,6 ± 12,9	5,76 ± 0,09	31,8 ± 10,0
LG	12,8 ± 4,5	1,87 ± 0,01	59,8 ± 37,1
SF	75,2 ± 34,8	7,41 ± 0,12	31,5 ± 4,5
SG	4,1 ± 5,0	15,97 ± 0,99	22,3 ± 9,7
NM			
LF+A	-13,4 ± 20,9	2,71 ± 0,04	14,5 ± 10,8
LG	18,7 ± 24,2	2,93 ± 0,01	58,3 ± 32,9
SF	10,1 ± 2,4	17,44 ± 0,32	57,0 ± 25,4
SG	-23,6 ± 8,7	17,11 ± 1,03	32,6 ± 6,9
AUG			
LF+A	6,7 ± 1,0	2,18 ± 0,06	19,9 ± 1,1
LG	36,7 ± 3,3	2,89 ± 0,04	72,3 ± 17,3
SF	7,1 ± 4,8	9,63 ± 0,22	58,4 ± 10,0
SG	-25,0 ± 10,2	10,89 ± 0,33	41,4 ± 12,2

Trois hypothèses sur les modes d'apport du *BC* dans les sols permettent d'expliquer cette constatation :

- i) Toutes les particules émises par les activités industrielles ont une taille comprise entre 50 et 2000 µm de diamètre. L'érosion forme des particules de plus petite taille qui contaminent alors les fractions LF+A et LG des sols.
- ii) La majeure partie des particules émises par les activités industrielles a une taille comprise entre 50 et 2000 µm de diamètre. Une plus faible quantité de particules de diamètre de 2 à 50 µm est également produite.
- iii) Les particules émises par les activités industrielles ont un diamètre compris entre 50 et 200

μm . Ces particules participent à l'agrégation et sont présentes massivement dans les agrégats les plus grossiers.

Dans une partie ultérieure, l'analyse des HAP dans les différentes fractions du sol permettra de déterminer quelle hypothèse est la plus réaliste.

2. Eléments de compréhension de la disponibilité des HAP

2.1. Nature et localisation des HAP

2.1.1. Teneurs et origine des HAP dans les trois sols de friche

Les trois sols étudiés présentent des teneurs en HAP totaux variables. Elles sont de 1625 dans le sol HOM, 653 dans NM et 758 mg kg^{-1} dans AUG (Tableau 14). Les spectres de HAP, c'est-à-dire ici la proportion de chacune des classes de HAP par rapport à la somme des 16 HAP, sont donnés Figure 39. Les différentes classes de HAP sont les composés à 2 (Naph, Ace, Flu), 3 (Phe, Ant, Flt), 4 (Pyr, BaA, Chy, BbF, BkF) et 5 (BaP, DahA, BghiP, IndP) cycles benzéniques. Les spectres de HAP totaux sont proches pour les trois sols. Les HAP à 4 cycles représentent près de la moitié des HAP alors que les HAP légers, à deux cycles, sont minoritaires et représentent moins de 10%. Les HAP à 3 et 5 cycles sont présents dans des proportions intermédiaires et représentent entre 15 et 30% de la teneur totale en HAP. Dans le sol NM, contrairement aux deux autres, la proportion de HAP à 5 cycles est supérieure à celle des HAP à 3 cycles.

Tableau 14 : Teneurs en HAP totaux en fonction du nombre de cycles benzéniques dans les sols HOM, NM et AUG.

	HOM	NM	AUG
Somme des 16 HAP EPA (mg kg^{-1})	1625	653	758
HAP à 2 cycles benzéniques (mg kg^{-1})	65	32	21
HAP à 3 cycles benzéniques (mg kg^{-1})	516	98	239
HAP à 4 cycles benzéniques (mg kg^{-1})	774	326	353
HAP à 5 cycles benzéniques (mg kg^{-1})	315	212	160

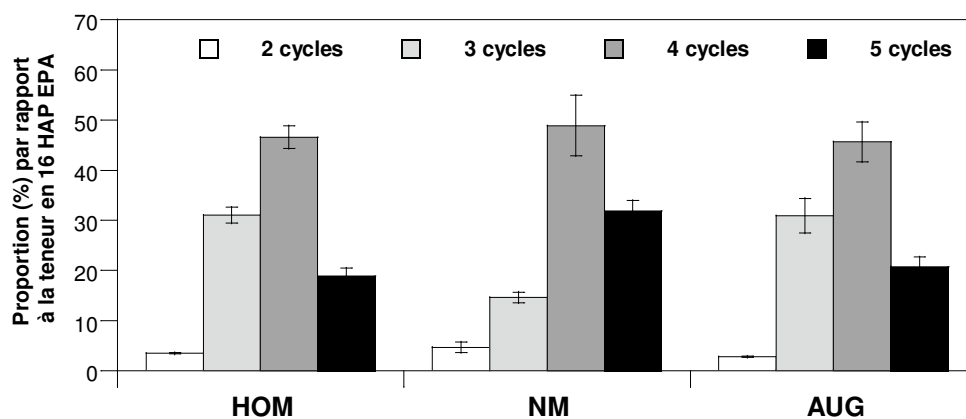


Figure 39 : Proportion (%) des HAP à 2, 3, 4 et 5 cycles benzéniques parmi les 16 HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA.

La corrélation entre les teneurs en HAP totaux et les différents stocks de carbone permet de donner une indication sur les facteurs pouvant être à l'origine des teneurs en HAP. Les teneurs en HAP dans les trois sols sont significativement corrélées avec les teneurs en *BC* mesurées par l'analyse élémentaire après prétraitement CTO (Tableau 15).

Tableau 15 : Corrélation entre la teneur en HAP totaux et les différents stocks de carbone des sols. *p* indique la probabilité que la somme des HAP ne soit pas corrélée à ce type de carbone.

	HOM	NM	AUG	<i>p</i>
Somme des 16 HAP (mg kg⁻¹)	1625	653	757	
Carbone total (g kg ⁻¹)	135,1 ± 20,1	64,9 ± 0,1	51,6 ± 5	0,15
Carbone organique (g kg ⁻¹)	91,2 ± 20,6	59,1 ± 5,1	51,3 ± 2,6	0,18
Black carbon (g kg ⁻¹)	35,6 ± 13,0	16,1 ± 0,2	19,2 ± 3,9	0,03

Nous avons vu que le sol HOM était deux fois plus concentré en HAP que les sols NM et AUG. Le niveau de contamination d'un sol reflète le type et l'intensité des activités industrielles qui avaient lieu sur le site. Cependant, malgré des niveaux de contamination différents, les spectres en HAP totaux des trois sols sont proches. Cette constatation est la conséquence d'une origine identique et d'une évolution de la pollution de manière analogue. En effet, une prédominance des HAP lourds (3, 4 et 5 cycles) est l'indicateur de HAP d'origine pétrogénique (Neff et al., 2005). L'origine pétrogénique fait référence aux composés formés durant des processus géologiques. Ces HAP sont à différencier des HAP d'origine pyrogénique c'est-à-dire formés lors d'une phase de combustion incomplète de matière organique. La quasi absence de composés légers est la conséquence de l'évolution et du vieillissement de la pollution. En effet, ce sont les composés les plus facilement volatilisés, transportés par lessivage et biodégradés. La relation entre la teneur en HAP et le *BC* est un élément confirmant l'origine pétrogénique des HAP et leur apport dans le

sol au sein d'un matériel anthropogénique stable comme du charbon ou du goudron de houille. La littérature indique que les goudrons de houille contiennent des teneurs en HAP (16 HAP EPA) comprises entre 30 et 170 g kg⁻¹ (Groshal et al., 1996 ; Brown et al., 2006 ; Afanasov et al., 2009). Dans l'hypothèse où la totalité des HAP présents dans les trois sols ait été amenée par du goudron de houille dosé en tant que *BC*, ce goudron apporterait environ 50 g de HAP kg⁻¹ dans les trois sols. Ce résultat est cohérent avec les teneurs retrouvées dans la littérature. Le charbon contient de beaucoup plus faibles concentrations en HAP. Elles sont comprises entre 1 et 100 mg kg⁻¹ en fonction des charbons considérés (anthracite, charbon bitumineux ou houille) (Pies et al., 2008). Le charbon ne peut donc pas être à l'origine des teneurs en HAP retrouvées dans les sols, même si l'on considère les teneurs en *BC* données par l'analyse Rockeval. Ces observations nous permettent donc de considérer ces trois exemples comme à la fois similaires du point de vue de la contamination en HAP mais aussi représentatifs d'une certaine diversité de contextes industriels. De plus, l'origine de la pollution étant identique dans les trois sols étudiés, celle-ci ne permet pas d'expliquer les différences de disponibilité des HAP.

2.1.2. Distribution des HAP dans les fractions granulodensimétriques

La quantification des teneurs en HAP dans chacune des fractions a nécessité un regroupement de deux fractions lors de la phase de récupération des matériaux. Les argiles ont été mélangées aux limons fins en raison de leur très faible proportion massique dans les sols et de la difficulté à les récupérer individuellement. La distribution des teneurs en HAP en fonction de la taille des agrégats est différente dans les trois sols (Figure 40). Dans les sols HOM et NM, la fraction composée des argiles et des limons fins est la plus chargée en HAP. Dans le sol AUG, ce sont les sables grossiers qui sont les plus contaminés. Pour les limons grossiers, les sables fins et les sables grossiers, nous observons une augmentation significative des teneurs en HAP avec une augmentation de la taille des particules dans les sols HOM et AUG. Dans le sol NM, cette tendance est trop faible pour être significative. Le spectre des HAP est très proche dans chacune des fractions (Annexe 4) et similaire à celui observé dans le sol global non fractionné (voir le paragraphe précédent).

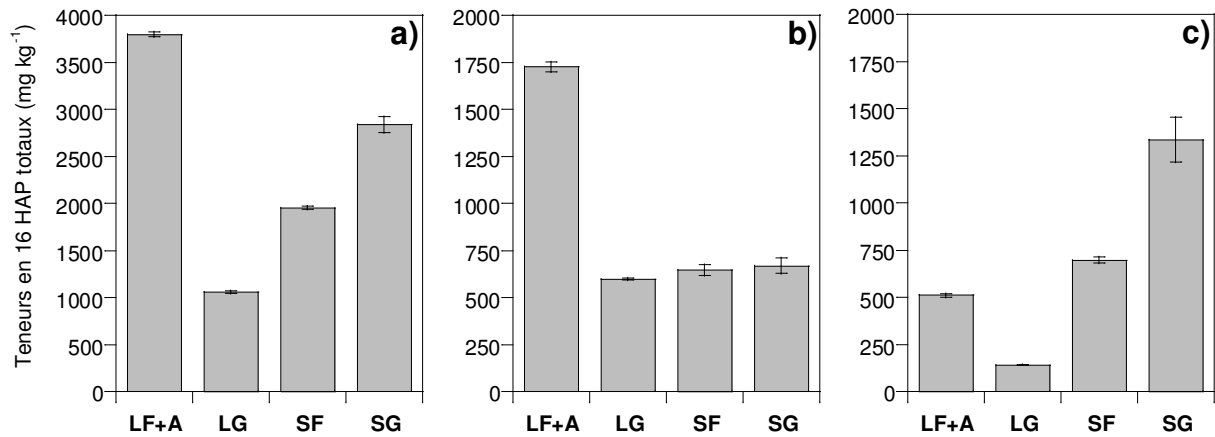


Figure 40 : Teneurs totales en HAP dans les fractions granulodensimétriques des sols a) HOM, b) NM et c) AUG.

Nous avons testé la corrélation entre la teneur en HAP dans chacune des fractions granulodensimétrique et leurs teneurs respectives en BC. Nous observons que ces deux paramètres sont totalement indépendants (Figure 41). Dans les sols NM et AUG, les teneurs en BC varient beaucoup dans les fractions alors que ce n'est pas le cas pour les teneurs en HAP. Dans le sol HOM, l'inverse est observé. En effet, ce sont les teneurs en HAP qui varient beaucoup plus que les teneurs en BC.

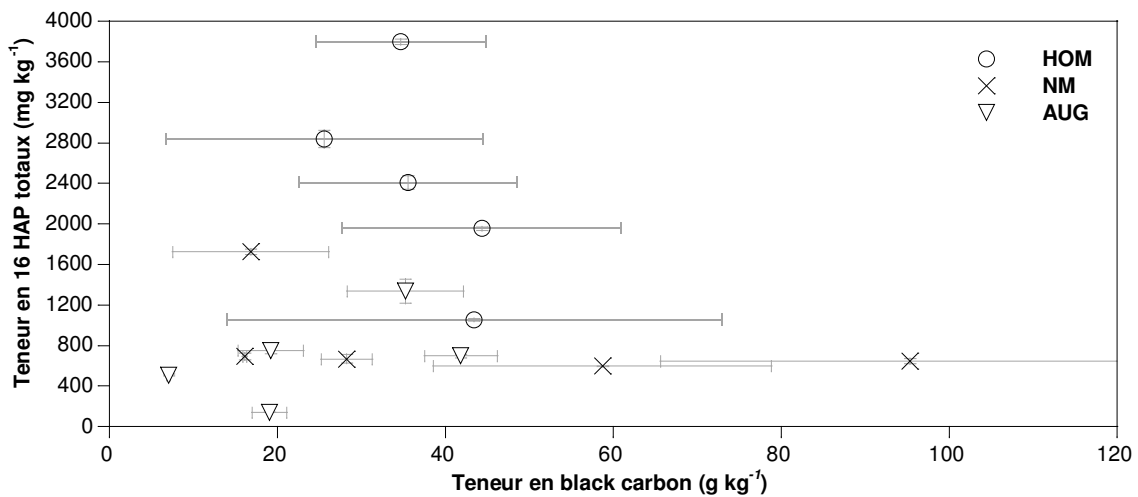


Figure 41 : Teneurs en HAP dans chacune des fractions granulométriques en fonction de leur teneur en black carbon pour les sols HOM, NM et AUG.

L'absence de dépendance entre les teneurs en HAP et en BC est visible lorsque l'on visualise le rapport de ces deux paramètres dans chacune des fractions (Tableau 16). Ce rapport est généralement le plus élevé dans la fraction la plus fine, composée des limons fins et des argiles. Les sables grossiers présentent un rapport intermédiaire. Les plus faibles rapports sont retrouvés dans les limons grossiers et les limons fins.

Tableau 16 : Rapport entre les teneurs en HAP et les teneurs en black carbon ($g \text{ HAP kg}^{-1}$ de BC) dans les fractions granulodensimétriques des trois sols de friche.

	LF+A	LG	SF	SG	Global
HOM	109	24	44	111	68
NM	103	10	7	24	43
AUG	72	7	17	38	39

Afin de comprendre la distribution des HAP dans les trois sols de friches étudiés, il serait utile de connaître les teneurs en HAP respectives dans les argiles et dans les limons fins. D'autres travaux menés avec le sol NM ont montré que les limons fins étaient les plus concentrés en HAP alors que les argiles présentaient la plus faible concentration (248 mg kg^{-1}) (Monserie et al., 2009). Dans le sol NM au moins, la forte teneur de la fraction LF+A est donc la conséquence des limons fins très chargés. Nous ne l'avons pas vérifié par des méthodes analytiques, mais nous pouvons faire l'hypothèse que les argiles sont également très peu chargées dans les sols HOM et AUG. En effet, l'observation à la loupe binoculaire des fractions argileuses permet d'identifier des matériaux similaires, de couleur claire analogue à celle des argiles minérales. De plus, comme les activités de la cokerie n'ont pas introduit de particules chargées de la taille des argiles pour le sol NM et si la matrice portant les HAP dans le sol NM ne s'est pas fractionnée en particules de la taille des argiles, il est probable qu'il en est de même dans les sols HOM et AUG.

Le spectre des HAP est identique dans chacune des fractions granulométriques. Les différents types de BC contaminant les fractions des sols sont donc bien d'origine pétrogénique. De plus, durant le vieillissement de la contamination, les HAP ne se sont pas redistribués dans les autres compartiments du sol. En effet, la redistribution aurait été dépendante des caractéristiques chimiques des HAP et donc de leur nombre de cycles benzéniques. On aurait alors assisté à une variation du spectre des HAP dans les fractions. Les HAP des sols de friche sont donc encore aujourd'hui associés à la matrice organique sur laquelle ils ont été apportés. Ce résultat est en accord avec ceux de Khalil et ses co-auteurs (Khalil et al., 2006). Il montre que 70 à 95% des HAP d'un sol d'ancienne usine à gaz se trouvent dans la fraction légère du sol (densité $<1,8$). Cette fraction légère contient le BC du sol.

Le BC a encore aujourd'hui un rôle de source de la contamination et non de puits. Pourtant, aucune corrélation entre les teneurs en HAP et les teneurs en BC n'a été observée au niveau des fractions granulodensimétriques alors que celle-ci avait été auparavant observée au niveau des sols non fractionnés. Ceci indique que les sols sont composés de différents types de BC comme nous l'avons montré dans le paragraphe dédié à la description de la matière organique des sols. Ces différents BC contiennent des teneurs variables en HAP, ce qui se traduit par des rapports HAP/BC différents dans chaque fraction. Nous faisons l'hypothèse que

les *BC* les plus contaminés ont un diamètre inférieur à 20 μm . Ils se retrouvent donc dans les limons fins des sols. Il est possible que ce *BC* soit composé de suies très chargées en HAP. Le rapport HAP/BC identique dans les LF+A des deux sols ayant abrités une cokerie (HOM et NM) tend à confirmer cette hypothèse. Les autres fractions seraient alors contaminées par l'intermédiaire de matières anthropogéniques plus grossières tel le goudron de houille, moins chargés en HAP. De plus, il est probable qu'une fraction des fines particules très chargées se retrouve intégrée aux agrégats les plus grossiers (SG), leur octroyant un rapport HAP/BC intermédiaire entre celui des particules les moins chargées retrouvées dans les fractions LG et les particules les plus chargées.

Malgré la similitude des particules de BC apportées sur les sols de friche, la distribution des HAP totaux varie en fonction des sols étudiés. Dans les sols HOM et NM, la fraction la plus contaminée est la fraction la plus fine et notamment celle des limons fins. Dans le sol AUG, c'est la fraction la plus grossière qui est la plus contaminée. Ce constat est la conséquence des structures différentes des trois sols. Les sols HOM et NM contiennent environ 15% d'agrégats de la taille des argiles et des limons fins et 60% d'agrégats de la taille des sables grossiers. Dans le sol AUG, la quantité de fractions fines est deux fois supérieure alors que la quantité de sables grossiers est deux fois moindre. Dans ce sol AUG, les HAP des fractions fines sont donc dilués dans une matrice solide deux fois plus massique par rapport aux deux autres sols. Inversement, les HAP des sables grossiers sont dilués dans une matrice solide d'un poids deux fois moindre par rapport au sol HOM et NM. En d'autres termes, si le sol AUG présentait une texture identique à celle des deux autres sols, la distribution des HAP totaux serait très similaire à celle observée dans le sol HOM. De plus, les sols HOM et NM proviennent de sites abritant une activité commune qu'est la cokerie. Il est possible que cette activité particulière, contrairement à l'ancienne usine à gaz d'où provient le troisième sol, produisent en plus grande quantité des particules très fines comprises entre 2 et 20 μm de diamètre comme des suies par exemple.

2.2. Facteurs explicatifs de la disponibilité des HAP

2.2.1. Comparaison de la disponibilité dans les sols non fractionnés

Après avoir caractérisé la nature de la matière organique du sol et la distribution des HAP, nous présentons ici les interactions entre ces deux pools. Ces interactions sont mesurées par l'intermédiaire du paramètre "disponibilité des HAP", lui-même mesuré suivant le protocole Tenax proposé au chapitre 3. Le terme de disponibilité désigne bien tout au long de ce travail le pourcentage de HAP disponibles par rapport à la quantité totale de HAP.

La disponibilité varie en fonction des composés et des sols considérés (Tableau 17). Nous observons tout d'abord une très faible disponibilité des HAP. La plus forte disponibilité de la somme des 16 HAP est obtenue pour le sol le plus contaminé, HOM (4,17%). La disponibilité dans les sols NM et AUG est plus faible avec respectivement 1,29 et 0,74%. Les valeurs de

disponibilité pour des HAP d'une même classe c'est-à-dire possédant le même nombre de cycles benzéniques sont proches. Les disponibilités peuvent donc être présentées par classes de HAP (Figure 42). Pour les trois sols, les HAP à deux cycles benzéniques présentent la disponibilité la plus élevée. Pour le sol HOM, la disponibilité diminue de manière significative avec l'augmentation du nombre de cycles benzéniques. La classe des HAP les plus lourds présente une disponibilité environ 3 fois moindre que la classe des HAP les plus légers. Dans les sols NM et AUG, la disponibilité des HAP à 2 cycles est 2 à 3 fois supérieure à celle des autres HAP. Cette forte disponibilité est attribuable au seul naphtalène dont la disponibilité est significativement supérieure à celle de l'acénaphène et du fluorène. La différence de disponibilité au sein de cette classe de HAP légers est plus marquée dans le sol AUG. Aucune différence de disponibilité n'est observée entre les HAP à 3, 4 et 5 cycles benzéniques pour ces deux sols.

Tableau 17 : Fraction disponible des 16 HAP US EPA déterminée pour les trois sols étudiés.

	Disponibilité (%)		
	HOM	NM	AUG
Naphtalène	6,18 ± 0,17	3,65 ± 0,05	4,95 ± 0,32
Acénaphène	5,80 ± 0,14	2,03 ± 0,05	1,16 ± 0,37
Fluorène	7,08 ± 0,14	2,35 ± 0,05	1,04 ± 0,22
Phénanthrène	7,96 ± 0,14	1,33 ± 0,02	0,52 ± 0,20
Anthracène	7,01 ± 0,09	0,90 ± 0,02	0,96 ± 0,30
Fluoranthène	4,90 ± 0,20	1,19 ± 0,02	0,71 ± 0,2
Pyrène	3,62 ± 0,13	0,90 ± 0,07	0,58 ± 0,14
Chrysène	4,14 ± 0,12	1,53 ± 0,05	0,80 ± 0,25
Benzo(b)fluoranthène	2,76 ± 0,15	1,23 ± 0,08	0,70 ± 0,19
Benzo(k)fluoranthène	4,11 ± 0,15	1,28 ± 0,08	1,14 ± 0,21
Benzo(a)pyrène	2,13 ± 0,08	1,10 ± 0,09	0,58 ± 0,15
Dibenzo(a,h)anthracène	1,43 ± 0,17	1,10 ± 0,08	0,50 ± 0,15
Benzo(g,h,i) pérylène	1,44 ± 0,17	1,19 ± 0,09	0,47 ± 0,17
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	2,68 ± 0,13	1,70 ± 0,07	0,84 ± 0,13
Somme des 16 HAP EPA	4,17 ± 0,12	1,29 ± 0,06	0,74 ± 0,22

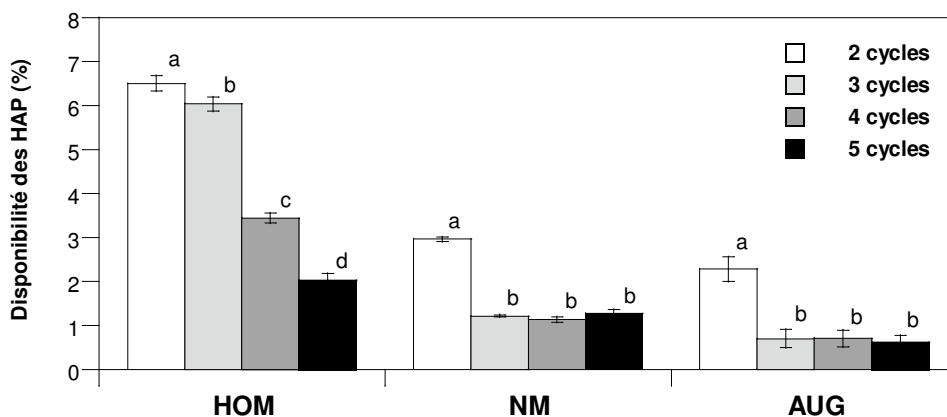


Figure 42 : Disponibilité en fonction du nombre de cycles benzéniques pour les trois sols.

La disponibilité qui est le pourcentage de HAP disponibles, donne des informations sur les interactions liant les HAP à la matrice solide du sol. Cependant, il est également intéressant de connaître la teneur en HAP disponibles, indicatrice de la teneur pouvant effectivement se dissiper. La teneur en HAP disponibles est dépendante de la teneur en HAP totaux ainsi que de leur disponibilité. Les teneurs en HAP disponibles varient beaucoup en fonction des classes de HAP (Figure 43). Le sol HOM présente les plus fortes teneurs en HAP totaux, ceux-ci étant plus disponibles que dans les deux autres sols. La teneur en HAP disponibles est donc la plus élevée dans ce sol. Pour la somme des 16 HAP, cette teneur est dans le sol HOM 8 fois supérieure à celle du sol NM et 12 fois supérieure à celle du sol AUG. Les spectres de HAP disponibles sont proches des spectres de HAP totaux. En effet, dans les sols HOM et AUG, la proportion de HAP disponibles à 3 et 4 cycles est la plus élevée alors que dans le sol NM, ce sont les HAP à 4 et 5 cycles qui sont majoritaires. Malgré leur plus forte disponibilité, les composés à 2 cycles benzéniques représentent la plus faible quantité des HAP disponibles.

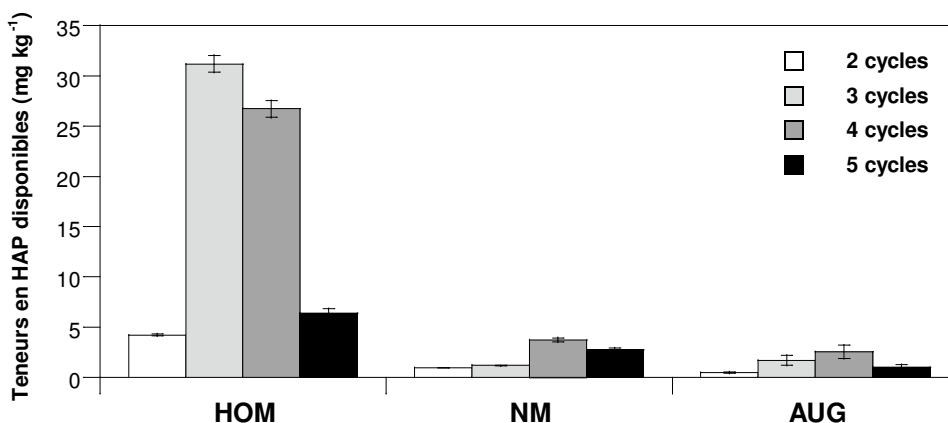


Figure 43 : Teneurs en HAP disponibles suivant leur nombre de cycles benzéniques pour les trois sols.

La corrélation entre la disponibilité des HAP et plusieurs paramètres physico-chimiques des sols est présentée dans le Tableau 18. Etant donné le faible nombre de sols étudiés, ce tableau n'a pas pour prétention de fournir des outils statistiques mais simplement de donner une première idée des facteurs ayant une influence sur la disponibilité des HAP. Nous n'observons aucune relation entre la disponibilité et la texture du sol, son pH ou sa teneur en éléments cationiques échangeables. Par contre, il apparaît une relation entre la disponibilité des HAP et la teneur du sol en CO. En effet, la disponibilité est d'autant plus élevée que la teneur en CO est élevée.

Tableau 18 : Disponibilité globale (%) des HAP et différents paramètres agronomiques des trois sols de friches industrielles. *p* indique la probabilité que la disponibilité ne soit pas corrélée à ce paramètre.

	HOM	NM	AUG	<i>p</i>
Disponibilité %	4,17	1,29	0,74	
16 HAP EPA (mg kg ⁻¹)	1687	653	757,	0,15
Argile en %	11,3	11,4	18,3	0,56
Limons en %	20,7	22,5	40,5	0,52
Sables en %	68	66,1	41,2	0,53
Calcaire (g kg ⁻¹)	384,0	31,9	70,6	0,16
pH	8,64	7,55	7,89	0,29
Calcium (cmol kg ⁻¹)	55,1	188	52,2	0,77
Magnésium (cmol kg ⁻¹)	1,37	7,21	2,04	0,69
Carbone Organique (g kg ⁻¹)	91,2	59,1	51,3	0,022
"Black carbon" (g kg ⁻¹)	35,6	16	19,2	0,19

La disponibilité des HAP est généralement très faible dans les trois sols de friche étudiés. Elle varie dans les sols étudiés de 0,74 à 4,17%. Le sol le plus contaminé, HOM, présente la plus forte disponibilité en HAP. Les sols NM et AUG ont un niveau de contamination équivalent mais la disponibilité des HAP dans ceux-ci varie du simple au double. Les disponibilités mesurées dans ces trois sols sont inférieures à celles mesurées par d'autres auteurs sur une grande diversité de sol. Dans la plupart des travaux, la disponibilité a été mesurée sur des sols artificiellement contaminés et elle est alors comprise entre 60 et 90% de la totalité des HAP (Cornelissen et al., 1997 ; You et al., 2006). En effet, la disponibilité des HAP diminue avec le vieillissement de la contamination c'est-à-dire avec l'augmentation du temps de contact entre les polluants et la matrice solide du sol. Des travaux ont été réalisés sur des sédiments possédant une contamination vieillie. Dans ce contexte, la disponibilité des HAP varie de 60 (Cornelissen et al., 1998) à environ 20% (Van Noort et al., 2003 ; Reeves et al., 2004 ; Schwab et Brack, 2007). Une autre étude menée sur 11 sols d'anciennes usines à gaz montre que les disponibilités mesurées sont aussi faibles que dans les trois sols que nous avons étudiés (Hawthorne et al., 2002). Cependant, ces résultats ne sont pas directement comparables car l'adsorbant synthétique utilisé n'est pas la résine Tenax mais une autre résine XAD. Or, l'affinité des HAP pour cette résine est plus faible que pour la résine Tenax (Guerin et Boyd, 1997).

La disponibilité des HAP dépend du nombre de cycles benzéniques qui les compose. La disponibilité diminue lorsque le nombre de cycles et donc la masse moléculaire des HAP augmente. Ce constat est net dans le sol HOM. Dans les deux autres sols, les HAP à deux cycles sont plus disponibles que les autres. Cette dépendance de la disponibilité avec la masse moléculaire est cohérente avec les travaux de la littérature. En effet, la désorption, processus de mise à disponibilité des HAP, est d'autant plus intense que la masse moléculaire des HAP est faible. Cependant, les variations de disponibilité entre les différentes classes de HAP sont faibles compte tenu de leurs propriétés chimiques très variables. En effet, les disponibilités mesurées varient du simple au triple en fonction des composés considérés alors que, par exemple, la solubilité du benzo(a)pyrène est 1000 fois supérieure à celle de l'acénaphthène et 10000 fois supérieure à celle du naphthalène. Ceci signifie que la désorption n'est pas le seul paramètre contrôlant la disponibilité des HAP. Nous faisons donc l'hypothèse que les HAP ne sont pas répartis de façon homogène à la surface des matières organiques anthropogéniques. Il est possible que, au cours du vieillissement de la contamination, les composés les plus légers présents à la surface de la matrice ont été dégradés. Il s'est donc créé au cours du temps un gradient de concentration entre l'intérieur et l'extérieur des agrégats ou des matières organiques anthropogéniques. Aujourd'hui, la surface de ces matrices est composée d'une majorité de HAP lourds qui n'ont besoin que de la désorption pour passer en phase aqueuse. Les HAP plus légers sont concentrés à l'intérieur de la matrice, ils sont séquestrés et le processus de diffusion est nécessaire pour les rendre disponibles. Cette faible différence de disponibilité entre les différentes classes de HAP est à l'origine des spectres en HAP disponibles similaires aux spectres de HAP totaux pour un même sol. Les concentrations en HAP disponibles de chacune des fractions sont donc plus dépendantes des teneurs en HAP totaux dans celle-ci que de leurs disponibilités respectives. Dans les trois sols de friches industrielles étudiés, les teneurs en HAP disponibles sont les plus élevées pour les HAP à 3, 4 et 5 cycles soit ceux présentant le risque le plus élevé pour la santé humaine et les écosystèmes. Ceci est un élément permettant de relativiser notre précédente affirmation selon laquelle le risque présenté par les sols de friches industrielles était faible du fait de la faible disponibilité globale des HAP.

Nous avons montré que la disponibilité des HAP dans les trois sols étudiés n'est pas entièrement contrôlée par les paramètres que sont le pH, la texture et la teneur en éléments cationiques échangeables. Ces paramètres pourraient intervenir en association mais dans ce cas, l'étude d'un grand nombre de sol est nécessaire à l'évaluation de ces effets. L'absence de relation entre la disponibilité des HAP et les paramètres physico-chimiques du sol est en contradiction avec de nombreux autres travaux de la littérature. Le pH est suspecté avoir un effet sur l'état de la matière organique du sol et donc la disponibilité des HAP. En effet, l'affinité des HAP pour le matériel humique diminue pour de forts pH (Wang et al., 2001 ; Ping et al., 2006). Ce paramètre pourrait donc expliquer la forte disponibilité relative des HAP dans le sol HOM du fait de son pH élevé mais il n'explique pas la différence de disponibilité entre les sols NM et AUG ayant un pH

similaire. D'autres travaux ont montré une influence de la texture du sol et notamment une diminution de la désorption du pyrène lors de l'accroissement des teneurs en argiles (Hwang et Cutright, 2002 ; Hwang et Cutright, 2003). Ce phénomène est lié au fait que les argiles favorisent le processus d'agrégation des sols (Prévot, 1970). Or, dans notre cas, les sols HOM et NM présentent la même teneur en argile et des disponibilités de HAP très différentes. Ce point pourrait être précisé par l'étude de la nature des argiles dans chacun des sols. En effet, la capacité des argiles à complexer des substances organiques et donc à former des complexes argilo-humiques dépend de leur capacité d'échange cationique. Par exemple, les smectites possédant une capacité d'échange cationique très supérieure à la kaolinite forment préférentiellement des complexes argilo-humiques. La matière organique connue pour être la matrice adsorbante principale des HAP est censée contrôler l'adsorption et la désorption des contaminants hydrophobes (Murphy et al., 1990 ; Appert-Collin et al., 1999). Cette affirmation n'est pas vérifiée dans le cas particulier et complexe des sols de friches industrielles. En effet, la relation entre la disponibilité des HAP et la teneur en CO est inverse dans les trois sols que l'on étudie. Malgré cette relation, il est peu probable que l'augmentation de la disponibilité soit induite par une augmentation de la teneur en CO. La matière organique du sol contrôle donc la disponibilité des HAP lorsqu'elle joue le rôle de puits des HAP mais pas lorsqu'elle est leur source comme dans le cas des sols de friche. La teneur en HAP totaux est également corrélée à une forme de CO qu'est le *BC* et qui représente la majorité du stock de carbone des sols de friche. Nous faisons donc l'hypothèse que la teneur en HAP totaux peut avoir un effet sur la disponibilité des HAP même si aucune corrélation significative n'est observée. Ceci s'expliquerait par la saturation des sites de sorption sur la matrice solide.

L'étude des HAP et de leur disponibilité dans le sol global n'a pas permis de comprendre la totalité des processus contrôlant la disponibilité des HAP. Afin d'apporter des informations complémentaires susceptibles d'expliquer la disponibilité des HAP, nous allons apporter la notion de diffusion des HAP et donc de structure des sols. Pour cela, nous allons dans cette prochaine partie, étudier la disponibilité des HAP dans les différentes fractions granulodensimétriques du sol.

2.2.2. Comparaison de la disponibilité dans les différentes fractions des sols

Les disponibilités en HAP mesurées sur chaque fraction granulométrique, comprises entre 8,2 et 25,5% sont toujours supérieures aux disponibilités mesurées dans les sols globaux n'ayant pas subi de fractionnement (0,7 à 4,2%). Tout comme les teneurs en HAP totaux, les disponibilités sont dépendantes des fractions granulométriques considérées (Figure 44). Dans les trois sols, la disponibilité la plus élevée est mesurée dans la fraction composée des argiles et des limons fins. Elle est dans cette fraction de respectivement 21,6, 17,3 et 25,5% dans les sols HOM, NM et AUG. Pour ces trois sols, les disponibilités les plus faibles sont mesurées dans les sables

grossiers. Elles sont de respectivement 8,2, 11,1 et 9,8% dans les sols HOM, NM et AUG. Pour les fractions intermédiaires, nous observons d'une manière générale une diminution de la disponibilité avec un accroissement de la taille des fractions. Seule la disponibilité des HAP dans les limons grossiers (LG) du sol AUG est significativement inférieure à celle observée dans les fractions LF+A et SF. Comme nous l'avons montré précédemment, cette fraction présente la plus faible teneur en HAP rencontrée (139 mg kg^{-1}). Cette même fraction est celle qui contient la teneur la plus élevée en carbone inorganique (37 mg kg^{-1}) dans le sol AUG (Tableau 13). Cette fraction présente également le plus fort rapport "BC/CO", il est de 73%. De plus, pour une même fraction granulodensimétrique, nous observons que les disponibilités varient peu d'un sol à l'autre. En effet, les valeurs de disponibilité pour une fraction granulodensimétrique varient d'un facteur 1,5 maximum alors que la disponibilité des HAP dans le sol global varie d'un facteur supérieur à 5 entre la valeur la plus faible et la valeur la plus élevée.

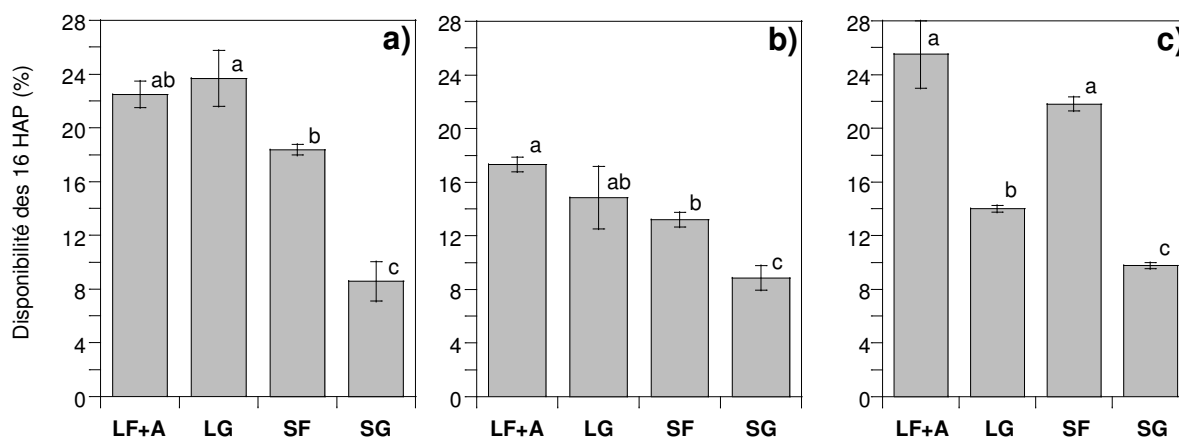


Figure 44 : Disponibilité de la somme des 16 HAP dans a) HOM, b) NM et c) AUG.

Tout comme dans le sol global que nous avons étudié précédemment, la disponibilité dans chacune des fractions dépend également du nombre de cycles benzéniques des HAP (Tableau 19). D'une manière générale, l'évolution des disponibilités de chacune des classes de HAP dans les fractions granulométriques diffère par rapport à celles observées dans le sol global. Les HAP ayant 3 et 4 cycles benzéniques présentent les plus fortes disponibilités alors que les HAP à 5 cycles benzéniques ont les disponibilités les plus faibles. En fonction des fractions granulométriques, la disponibilité des HAP à 2 cycles est soit aussi faible que ceux à 5 cycles, soit aussi élevée que ceux à 3 et 4 cycles. Le spectre des HAP totaux ne varie pas en fonction des fractions granulométriques considérées. L'étude de l'importance de la disponibilité de chaque classe de HAP par rapport à la disponibilité globale d'une fraction peut donc être appréhendée par la présentation des spectres des HAP disponibles. Les spectres donnent la proportion de chaque classe de HAP obtenue en divisant la teneur en HAP disponibles à x cycles et la teneur en la somme des HAP disponibles ($\text{mg HAP dispo à } x \text{ cycles} / \text{mg HAP totaux dispo}$).

Tableau 19 : Disponibilité (%) des HAP dans les trois sols en fonction du nombre de cycles benzéniques, dans chacune des fractions granulométriques.

	LF+A	LG	SF	SG
Sol HOM				
2 cycles	9,2 ± 0,22	5,92 ± 0,16	7,532 ± 0,00	12,72 ± 4,19
3 cycles	22,32 ± 0,82	232 ± 2,18	22,62 ± 1,11	10,82 ± 1,93
4 cycles	29,42 ± 1,74	36,32 ± 3,11	22,82 ± 0,84	8,12 ± 1,31
5 cycles	7,22 ± 0,52	7,22 ± 0,80	4,52 ± 0,16	1,92 ± 0,37
somme des 16 HAP	22,12 ± 0,99	23,72 ± 2,09	19,252 ± 0,52	8,582 ± 1,47
Sol NM				
2 cycles	22,32 ± 0,62	10,82 ± 2,13	9,52 ± 0,76	9,22 ± 0,18
3 cycles	19,42 ± 0,75	17,32 ± 2,96	17,62 ± 0,35	11,32 ± 1,33
4 cycles	27,22 ± 1,35	22,12 ± 1,79	17,52 ± 1,60	9,82 ± 1,33
5 cycles	5,82 ± 0,14	7,02 ± 2,62	6,02 ± 0,26	5,22 ± 0,47
somme des 16 HAP	17,32 ± 0,54	14,92 ± 2,34	13,22 ± 0,54	8,92 ± 0,90
Sol AUG				
2 cycles	19,72 ± 0,79	8,92 ± 1,12	21,32 ± 1,62	14,02 ± 2,95
3 cycles	34,42 ± 4,11	20,52 ± 0,25	28,42 ± 0,67	12,02 ± 0,32
4 cycles	30,02 ± 2,59	14,22 ± 1,66	23,22 ± 0,78	7,72 ± 0,99
5 cycles	5,02 ± 0,31	7,12 ± 1,94	6,02 ± 0,78	7,62 ± 0,87
somme des 16 HAP	25,52 ± 2,49	14,02 ± 0,26	21,82 ± 0,52	9,82 ± 0,24

Le spectre des HAP disponibles varie en fonction des fractions granulométriques considérées (Figure 45). Dans les trois sols étudiés, les HAP à 3 et 4 cycles représentent la plus grande fraction de HAP disponibles. Ensuite, ce sont les HAP à 5 cycles qui contribuent le plus à la quantité totale de HAP disponibles. Enfin, les HAP à 2 cycles ne représentent qu'une faible proportion des HAP disponibles. La tendance d'évolution des proportions de HAP en fonction de leur nombre de cycle benzénique concerne surtout les HAP à 3 et 4 cycles. Dans les trois sols, la proportion de HAP à 3 cycles benzéniques augmente avec l'accroissement de la taille des agrégats. Inversement, la proportion de HAP à 4 cycles diminue avec l'augmentation de taille des fractions granulométriques. En d'autres termes, dans les fractions fines comme les limons fins + argiles, la disponibilité des HAP à 3 cycles benzéniques est relativement faible par rapport à celle des HAP à 4 cycles. L'inverse est observé dans les fractions grossières comme les sables.

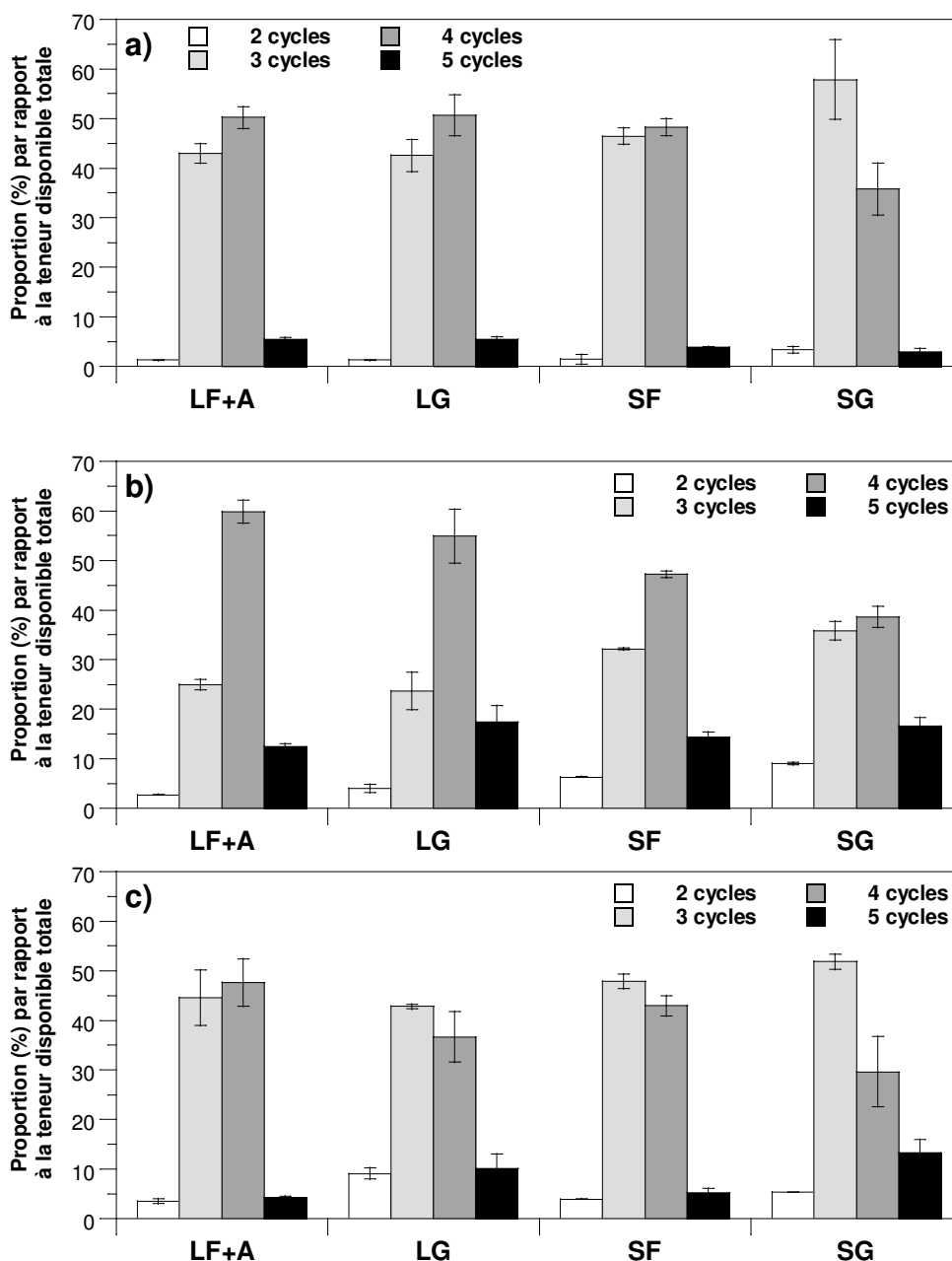


Figure 45 : Spectre des HAP disponibles dans les différentes fractions granulométriques des sols a) HOM), b) NM et c) AUG (Proportion = mg HAP dispo à x cycles / mg HAP totaux dispo).

Nous avons tenté de relier la disponibilité globale des HAP dans chacune des fractions et les teneurs en CO et en BC de ces mêmes fractions (Figure 46). Aucune relation entre ces paramètres n'a été observée. La disponibilité des HAP dans les sols ne dépend donc pas strictement des teneurs en CO ou en BC.

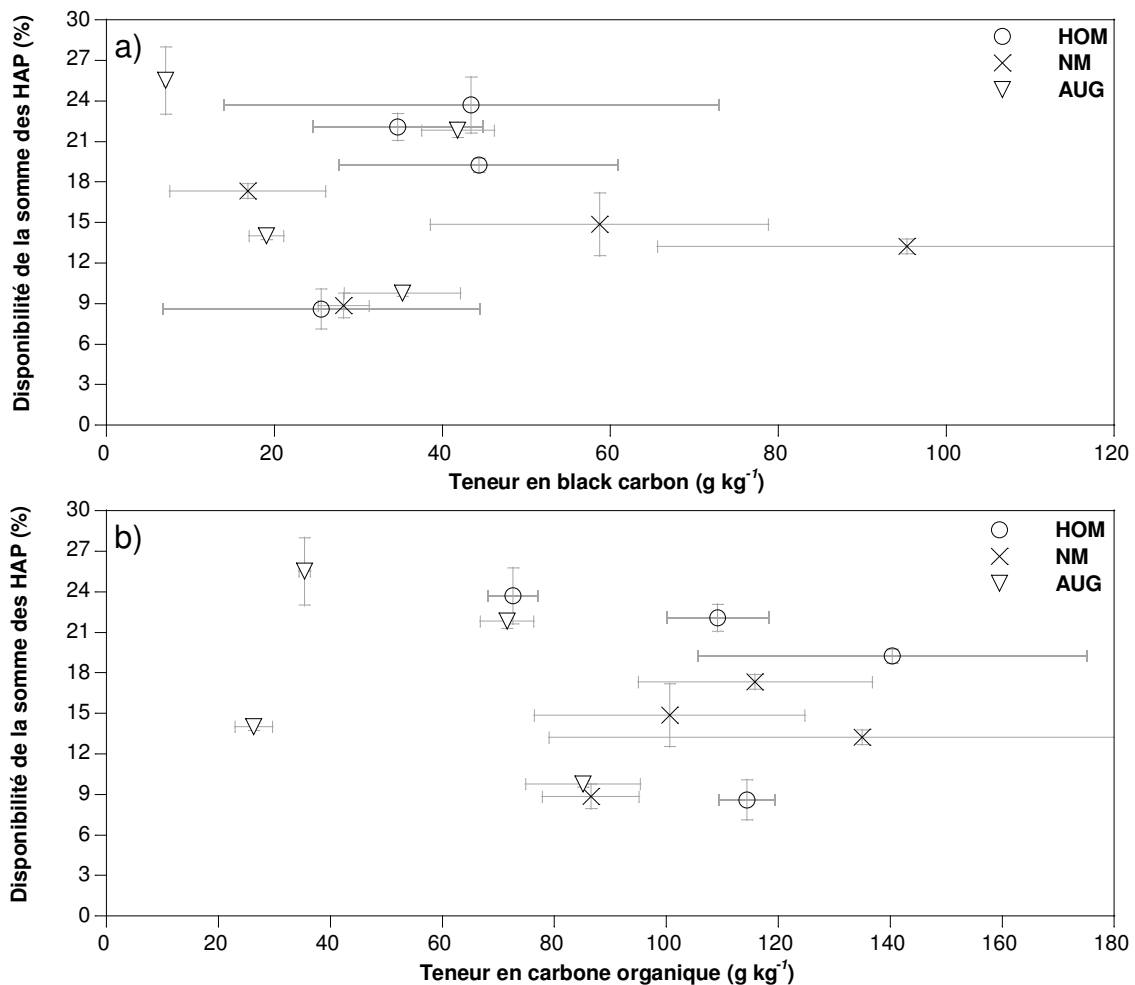


Figure 46 : Disponibilité de la somme des 16 HAP EPA (%) dans les fractions granulodensimétriques des sols de friche en fonction a) des teneurs en black carbon b) des teneurs en carbone organique.

Nous avons tout d'abord observé une différence de disponibilité des HAP élevée entre les fractions granulométriques des sols et le sol global non fractionné. De plus, la disponibilité des HAP dans une fraction granulodensimétrique donnée varie peu en fonction du sol considéré. Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer ce phénomène. Tout d'abord, cette observation peut être la conséquence d'un biais expérimental. Lors du fractionnement granulodensimétrique, 30 g de sol sont agités dans une grande quantité d'eau soit 700 mL et ce, pendant une durée d'environ 8 heures pour qu'ait lieu une séparation en fonction de la densité des particules. Il est possible que cette agitation ait induit la diffusion d'une fraction des HAP de l'intérieur des particules jusqu'à leur périphérie les faisant ainsi passer d'un statut non disponible à un statut disponible. Le fractionnement granulo-densimétrique aurait donc pour conséquence une surestimation de la fraction disponible par rapport au concept du protocole que nous avons validé. Cependant, compte tenu des vitesses de désorption du compartiment lentement désorbable présentées dans le chapitre 3, il est peu probable que ce phénomène soit à l'origine de la totalité de l'augmentation de la fraction disponible après fractionnement granulométrique.

En effet, la disponibilité des HAP dans les fractions granulométriques est augmentée d'un facteur 2 à 5 par rapport à la disponibilité globale du sol HOM. Dans le sol AUG, cette augmentation est beaucoup plus importante puisqu'elle est d'un facteur compris entre 15 et 30. La seconde hypothèse est donc que la disponibilité des HAP est proche dans toutes les particules de *BC* d'une même taille et que c'est le mode d'association des agrégats dans le sol global qui contrôle la disponibilité des HAP. Il est probable que le protocole employé lors du fractionnement granulodensimétrique ait induit la disparition des facteurs contrôlant la disponibilité globale. Ces facteurs peuvent être des paramètres ou des éléments du sol ayant été déplacés par la phase aqueuse. Par exemple, des carbonates ou certains stocks de matière organique jouant le rôle de ciment dans les associations organominérales ont pu être dissoutes. On s'aperçoit ici que les ciments tels que le calcaire et la matière organique jouent un rôle très important dans la disponibilité des HAP. Jusqu'ici, il s'agit du facteur de contrôle le plus important.

Sans les comparer avec la disponibilité globale, il est tout de même pertinent de mettre en parallèle les disponibilités des HAP dans les différentes fractions du sol afin de comprendre les interactions entre les HAP et la matrice solide.

La disponibilité dans les fractions granulométriques n'est pas contrôlée par la teneur en carbone, que l'on considère le carbone inorganique, organique ou uniquement le *BC*. Ce résultat est contraire à la littérature qui accorde une importance prédominante à ce paramètre sur la disponibilité des HAP. Comme nous l'avons dit précédemment, la matière organique n'a pas la même influence sur la disponibilité des HAP selon qu'elle est leur source ou leur puits. La disponibilité des HAP en fonction des fractions granulométriques est principalement contrôlée par la taille des agrégats considérés. La disponibilité des HAP diminue avec l'augmentation de la taille des fractions. La surface d'échange entre la phase solide et la phase liquide est à l'origine de cette observation. La surface spécifique des particules (et plus particulièrement des agrégats dans notre cas) diminue avec l'augmentation de leur taille. Les HAP disponibles sont transférés dans la solution du sol (puis vers la résine adsorbante dans notre protocole) par un mécanisme de désorption. Ce processus est d'autant plus intense que la surface d'échange entre la matrice polluée et la solution est élevée. Cependant, la surface d'échange n'est pas le seul facteur explicatif de la disponibilité des HAP en fonction des fractions considérées. Tout d'abord, les disponibilités observées dans les différentes fractions ne varient que d'un facteur 3, celui-ci étant beaucoup plus faible que le facteur de variation entre les surfaces des différentes fractions granulométriques. En effet l'ordre de grandeur entre la surface spécifique des sables et celle des argiles est de 1000. De plus, la disponibilité dans certaines fractions ne suit pas la relation disponibilité / taille des agrégats que nous venons d'exposer. C'est notamment le cas de la disponibilité des HAP dans les limons grossiers du sol AUG. Même si nous n'avons pas observé de corrélation entre les différentes formes de carbone et la disponibilité des HAP, il est probable que ce paramètre intervienne et ait une influence sur la disponibilité dans certains cas. Pour les limons grossiers du sol AUG, la forte teneur en carbone inorganique et le rapport *BC/CO* peut

expliquer la faible disponibilité des HAP. En effet, le carbone inorganique est constitué de carbonates susceptibles d'enrober les agrégats et ainsi empêcher les contacts entre la matrice organique comportant les HAP et la phase aqueuse. Le rapport BC/CO élevé dans cette même fraction montre que son stock de carbone est majoritairement composé d'un carbone très condensé, résistant à une oxydation à 375°C, et possédant ainsi un coefficient de partage K_{oc} élevé. Dans cette fraction particulière, les HAP sont donc inclus dans un *BC* très condensé. Cette fraction ne contient quasiment pas d'autres formes de carbone pouvant servir de sources et/ou de puits pour les HAP. La désorption des HAP ne dépend donc que du K_{oc} du *BC* qui est très élevé. Les HAP sont donc moins disponibles dans les limons grossiers du sol AUG que dans les sables fins. Dans cette dernière fraction, le rapport BC/CO plus faible montre que les HAP sont partagés dans cette fraction sur des formes de carbone présentant des K_{oc} moins importants et la teneur en carbonate quasi nulle exclut toute possibilité d'enrobage des agrégats.

Nous avons également mis en évidence une importance relative des HAP disponibles à 3 cycles plus faible dans les fractions fines et plus élevée dans les fractions grossières. Inversement, les HAP disponibles à 4 cycles sont retrouvés en plus grande quantité relative dans les argiles et limons fins que dans les sables grossiers. Ce phénomène s'explique de la manière suivante, lors de l'augmentation de la taille des agrégats et donc lors de la diminution de leur surface spécifique, la disponibilité des HAP diminue. Cependant, cette décroissance de disponibilité est plus élevée pour les HAP à 4 cycles benzéniques que ceux à 3 cycles benzéniques. En effet, les particules fines sont peu agrégées et les HAP disponibles passent dans la solution du sol par désorption et par diffusion dans la structure de la matrice adsorbante des HAP, la matière organique anthropogénique. Dans les fractions plus grossières et notamment dans les sables grossiers, l'agrégation induit un enrobage des particules de matière organique anthropogénique par des constituants plus fins. Cet enrobage est très visible sur la Figure 47. La matière organique visible est très probablement un goudron de houille étant donné son aspect brillant et vitreux (Ghosh et al., 2003). On conçoit que la désorption des HAP à partir du goudron de houille est limitée par l'enrobage. Cette limitation est accentuée par l'effet stérique des HAP. En effet, les HAP de petites tailles peuvent plus facilement diffuser à travers les constituants de l'enrobage pour se retrouver dans la solution du sol alors que les gros HAP tels ceux possédant 4 cycles benzéniques seront bloqués dans la porosité intra-agrégat.

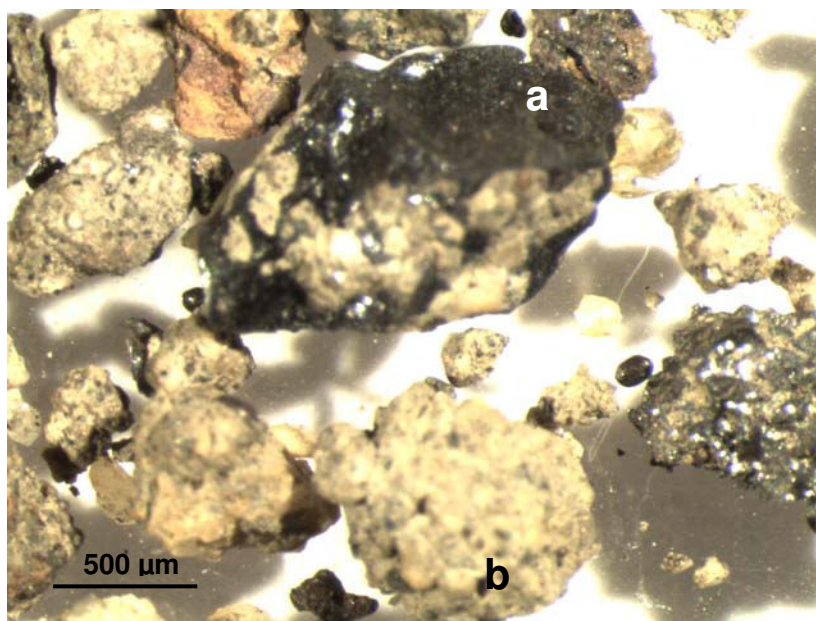


Figure 47 : Photographie d'une matière organique anthropogénique peu enrobée (a) et d'une totalement enrobée (b) dans les sables grossiers du sol HOM (observation à la loupe binoculaire).

La porosité des matières organiques anthropogéniques elle-même peut avoir un effet sur l'importance relative des HAP disponibles en fonction du nombre de cycles benzéniques dans les différentes classes granulométriques. Il est possible, mais cela reste à vérifier, que la porosité des matières organiques de petites tailles telles les suies soit plus élevée que celle des matières organiques plus grossières. Nous avons déjà vu que la porosité avantageait la diffusion et la disponibilité des HAP de faibles poids moléculaires et donc ceux à 3 cycles benzéniques.

2.3. Contribution de chaque fraction granulométrique à la quantité de HAP disponibles

Nous avons tout d'abord vu que les teneurs en HAP varient en fonction de la taille des agrégats du sol. Il en est de même pour leur disponibilité sur chacune des fractions granulométriques. Nous cherchons dans ce paragraphe à comparer les contributions de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux et disponibles. Les contributions représentent les quantités de HAP totaux ou disponibles sur une fraction donnée par rapport à la quantité totale de HAP totaux ou disponibles dans le sol. Elles ont été calculées de la manière suivante :

$$\text{Contribution (\%)} = \frac{\text{Quantité dans la fraction (g)}}{\text{Quantité totale dans le sol (g)}}$$

Les contributions de chacune des fractions ne dépendent pas seulement de la proportion massique de ces fractions dans les sols (Figure 48). La contribution de chaque fraction aux HAP totaux dépend des variations de teneurs en HAP totaux entre les fractions granulométriques. La

contribution de chaque fraction aux HAP disponibles est dépendante des variations des teneurs en HAP disponibles, elles-mêmes contrôlées par les teneurs en HAP totaux et la disponibilité de ces derniers. Dans les sols HOM et NM, la fraction composée des argiles et des limons fins est plus chargée en HAP totaux que toutes les autres fractions. La proportion de HAP totaux dans cette fraction est donc plus élevée que son pourcentage massique. Cette différence entre la contribution à la masse du sol et la contribution à la quantité de HAP totaux est la plus marquée dans le sol NM. En effet, la plus petite fraction dans ce sol ne constitue que 16% de la masse du sol mais contient 33% des HAP. Dans les sables grossiers du sol HOM, les contributions à la masse du sol et aux HAP totaux sont identiques. Dans le sol NM, les sables grossiers contiennent peu de HAP par rapport aux autres fractions. Leur contribution aux HAP totaux est donc plus faible que la contribution à la masse du sol. Dans le sol AUG, la fraction fine (LF+A) est moins concentrée en HAP que les sables. La contribution de cette fraction aux HAP totaux (21%) est donc plus faible que la contribution à la masse du sol (31%). Dans ce sol, la différence élevée entre la contribution à la masse du sol et la contribution à la quantité de HAP totaux est observée dans les sables grossiers (30% de la masse contre 54% des HAP totaux). Dans les trois sols, les limons grossiers sont la fraction représentant la plus faible proportion massique. De plus, cette fraction est la moins concentrée en HAP. Sa contribution à la quantité de HAP totaux est donc minime. Les sables fins des trois sols contiennent des teneurs en HAP moyennes par rapport aux autres fractions. Leurs contributions aux HAP totaux sont donc similaires à leurs contributions à la masse du sol.

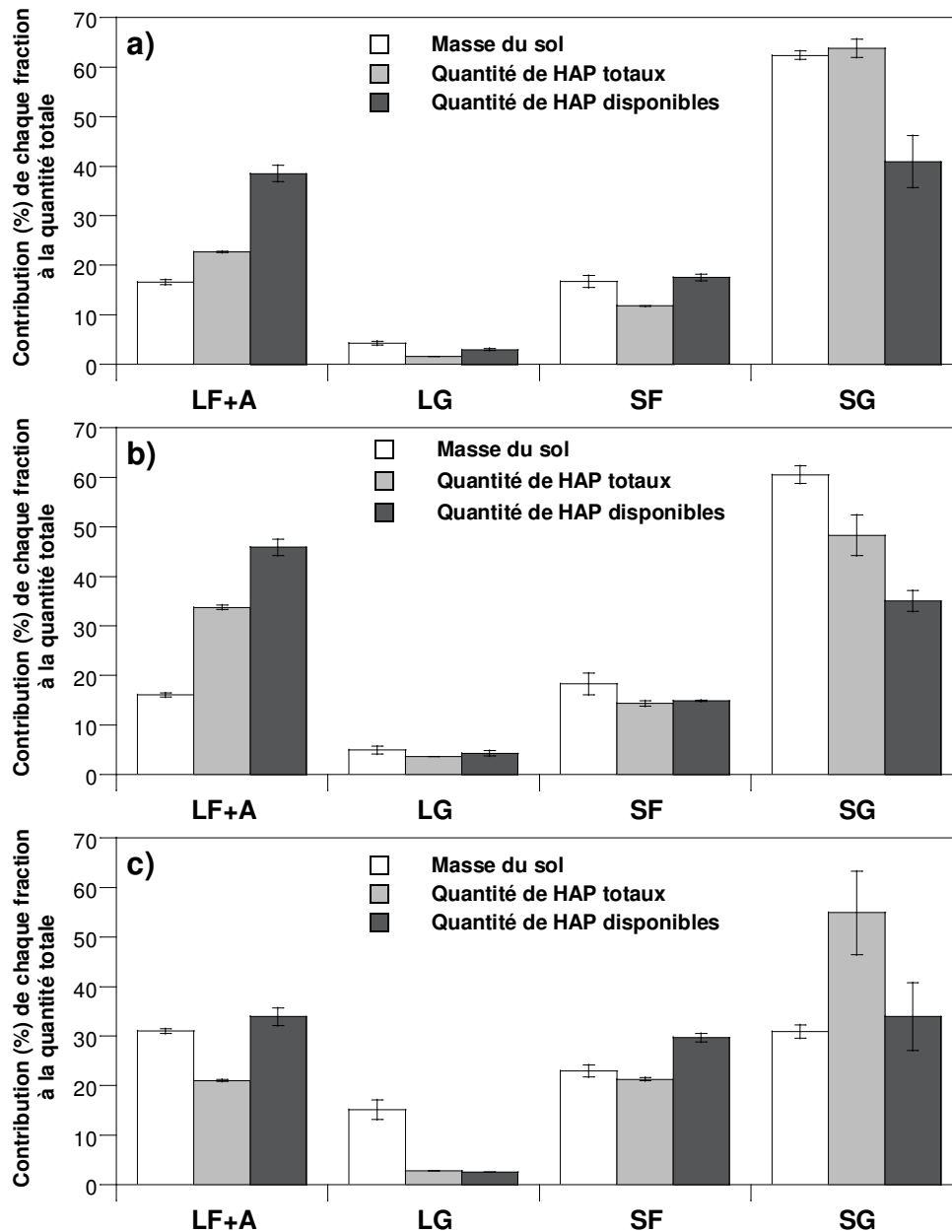


Figure 48 : Contribution (%) des fractions LF+A (limons fins + argiles), LG (limons grossiers), SF (sables fins) et SG (sables grossiers) à la masse du sol (distribution granulométrique), à la quantité de HAP totaux et la quantité de HAP disponibles dans les sols a) d'Homécourt b) de Neuves-Maisons et c) d'ancienne usine à gaz.

Dans les sols HOM et NM, les variations entre la contribution à la quantité de HAP disponibles et la contribution à la masse du sol sont plus importantes encore que ce que l'on vient de décrire pour la contribution aux HAP totaux. Ceci est dû au fait que dans ces deux sols, les fractions les plus contaminées (LF+A) présentent les plus fortes disponibilités en HAP et inversement. Les limons fins et les argiles contribuent donc beaucoup à la quantité de HAP disponibles. Elles contiennent respectivement 39 et 46% des HAP disponibles dans les sols HOM et NM alors que leur proportion massique est de 16% dans les deux sols. Inversement, les sables grossiers qui constituent respectivement 62 et 60% des sols HOM et NM ne contribuent qu'à 40 et 35% de la

quantité de HAP disponibles. Dans le sol AUG, les sables grossiers sont la fraction la plus contaminée. La disponibilité des HAP sur cette fraction est beaucoup plus faible que sur la fraction la plus fine, moins concentrée. La contribution à la quantité de HAP disponibles s'équilibre alors avec la contribution à la masse du sol dans les fractions LF+A et SG alors qu'elle s'en éloignait en ce qui concerne les HAP totaux. Ces deux fractions représentent chacune 31% de la masse du sol et contribuent à 34% de la quantité de HAP disponibles.

Les observations décrites ci-dessus ont été faites en considérant la somme des 16 HAP EPA. Les spectres de HAP totaux ne variant pas en fonction des fractions granulométriques, la contribution de chacune des fractions aux différentes classes de HAP est identique. Par contre, nous avons montré que les spectres de HAP disponibles varient en fonction des fractions considérées. C'est la raison pour laquelle la distribution dans les fractions de la somme des HAP, des HAP à 3 cycles ou des HAP à 4 cycles varie (Tableau 20). Dans les trois sols, la fraction LF+A contribue plus aux HAP à 4 cycles qu'aux HAP à 3 cycles. Inversement, les sables grossiers contribuent plus aux HAP à 3 cycles qu'aux HAP à 4 cycles. La distribution de la somme de 16 HAP disponibles est dans tous les cas intermédiaire à celle de ces deux classes de HAP. En d'autres termes, les différences entre la distribution de la masse des agrégats et de la quantité de HAP disponibles sont plus prononcées avec les HAP à 4 cycles.

Tableau 20 : Contribution de chacune des fraction à la quantité de HAP disponibles pour la somme des HAP, les HAP à 3 cycles et les HAP à 4 cycles.

	LF+A	LG	SF	SG
Sol HOM				
Distribution massique (%)	16,6	4,3	16,7	62,4
Somme des 16 HAP EPA (%)	38,7	3,0	17,6	40,6
HAP à 3 cycles benzéniques (%)	33,1	2,6	16,3	48,1
HAP à 4 cycles benzéniques (%)	43,8	3,4	19,1	33,6
Sol NM				
Distribution massique (%)	16,1	5,0	18,3	60,5
Somme des 16 HAP EPA (%)	45,9	4,2	14,9	35,1
HAP à 3 cycles benzéniques (%)	38,4	3,4	16,1	42,1
HAP à 4 cycles benzéniques (%)	54,6	4,6	13,9	26,9
Sol AUG				
Distribution massique (%)	31,0	15,2	23,0	30,9
Somme des 16 HAP EPA (%)	33,9	2,5	29,7	33,9
HAP à 3 cycles benzéniques (%)	31,5	2,2	29,6	36,6
HAP à 4 cycles benzéniques (%)	40,5	2,3	32,0	25,2

Dans les trois sols étudiés, plus de 80% des HAP présents sont répartis entre la fraction la plus fine composée des limons fins et des argiles et la fraction la plus grossière constituée par les sables grossiers. Ce fractionnement des HAP totaux est la conséquence de la forte proportion

massique de ces deux fractions granulométriques ou/et de leur forte teneur en HAP par rapport aux deux autres fractions composées des limons grossiers et des sables fins. Dans le sol HOM, les teneurs en HAP des deux fractions sont proches, leur contribution massique est donc proche de leur contribution à la quantité de HAP. Dans le sol NM, la fraction fine beaucoup plus concentrée que les sables grossiers contribue plus à la quantité de HAP que la masse du sol. Inversement, les sables grossiers peu concentrés en HAP contribuent plus à la masse du sol qu'à la quantité de HAP. Le sol AUG est caractérisé par le cas contraire à celui observé dans le sol NM. La proportion de HAP dans la fraction fine est faible par rapport au pourcentage massique qu'elle représente du fait de sa faible teneur en HAP. Le cas inverse est constaté dans ses sables grossiers. On s'aperçoit ici que la distinction entre les argiles et les limons fins sera indispensable par la suite. En effet, nous montrons que les fractions les plus fines (LF+A) sont une des deux classes granulométriques d'agrégats participant le plus à la quantité de HAP. Les conclusions sur le risque que présentent les sols de friche sont différentes selon que les argiles ou les limons fins contribuent majoritairement à ces HAP totaux. Les argiles, contrairement aux limons fins peuvent former des colloïdes inorganiques capables d'être lixiviés pour atteindre les nappes d'eaux souterraines. Dans cette hypothèse que nous avons écartée sur la base des travaux effectués sur le sol NM, la fraction fine serait un facteur de risque majeur de transfert des HAP. En ce qui concerne les sables grossiers qui contiennent la majorité des HAP, ceux-ci ne présentent pas ou peu de risque de transferts verticaux et horizontaux par lixiviation ou ruissellement.

Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord permis d'établir une nouvelle conception des agrégats en précisant la localisation des HAP dans ceux-ci (Figure 49). Nous avons en effet mis en évidence que les HAP étaient contenus au sein de carbone anthropogénique. En effet, les activités industrielles comme les cokeries ont induit par le passé l'émission de différentes matières organiques anthropogéniques. Ces matériaux, regroupés sous le terme de *BC*, contiennent une quantité élevée de HAP. Le *BC* et les HAP associés ont contaminé les sols et sont retrouvés aujourd'hui dans chacune des fractions granulodensimétriques des sols. Le *BC* constitue aujourd'hui la majorité du CO des sols de friches industrielles.

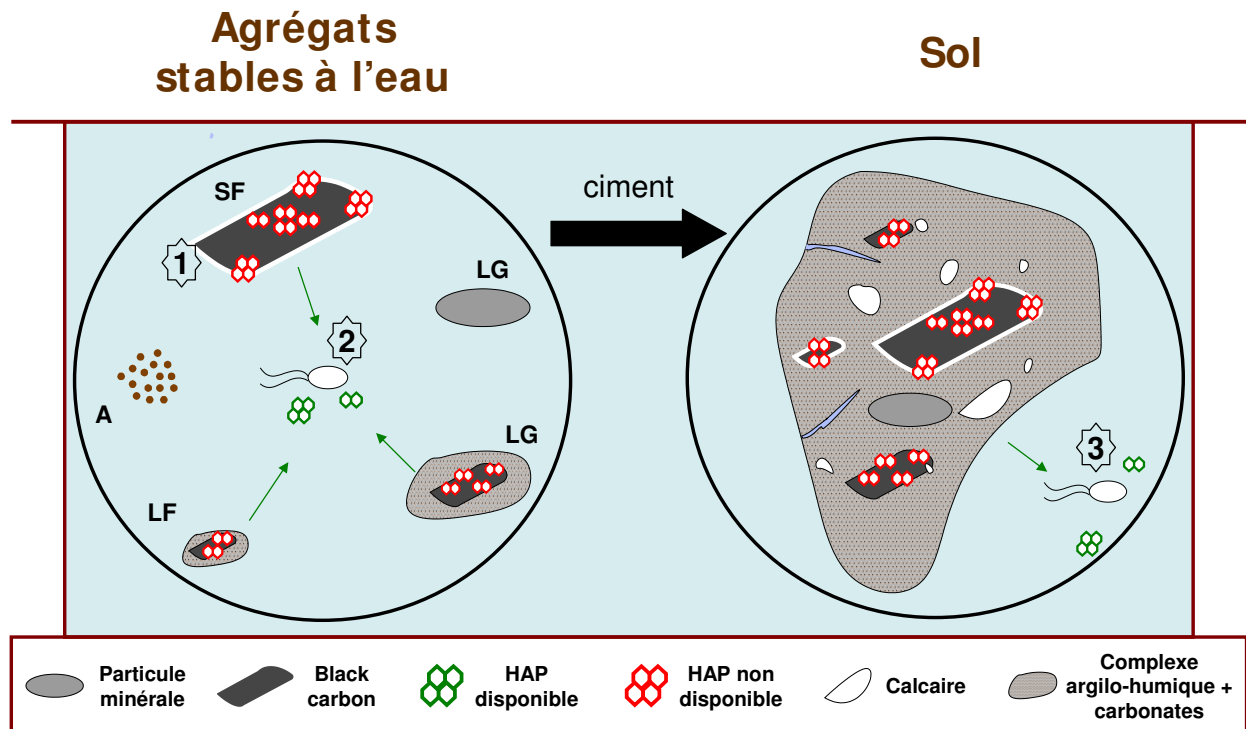


Figure 49 : Schéma des niveaux auxquels interviennent les facteurs de contrôle de la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle.

Ensuite, nous avons dans ce chapitre trouvé des facteurs de contrôle de la disponibilité de HAP. Ceux-ci nous permettent de mieux comprendre la disponibilité très différente dans les trois sols de friche étudiés. La disponibilité des HAP s'explique en considérant trois niveaux :

- 1) La distribution du stock total de HAP,
- 2) La disponibilité des HAP au sein des différentes particules organiques,
- 3) La disponibilité globale au sein du sol.

1) La distribution des HAP dans les fractions du sol dépend tout d'abord des caractéristiques du BC apporté par les activités industrielles. Les particules varient en nature, en taille ainsi qu'en niveau de contamination. Il apparaît que les particules les plus fines, probablement des suies, sont les plus chargées en HAP ($\sim 100 \text{ g HAP kg}^{-1}$ de BC) et induisent des teneurs en HAP élevées dans la fraction regroupant les argiles et les limons fins. Il est très probable que le goudron de houille constitue également une grande partie des matières anthropogéniques rencontrées. De plus, la distribution des HAP dans les sols dépend de leur texture ainsi que du niveau d'agrégation. Les trois sols étudiés possèdent des textures et des niveaux d'agrégation variable. Pour cette raison, la distribution des HAP totaux diffère dans chacun des trois sols. Dans le sol AUG, la forte proportion de fractions fines diminue l'influence des petites particules de BC sur leurs teneurs en HAP par rapport aux deux autres sols. Dans le sol HOM, contrairement au sol NM, l'agrégation des fractions fines en des fractions plus grossières a augmenté la teneur en HAP dans ces dernières. Tous ces facteurs induisent des

contributions différentes de chacune des fractions à la quantité totale de HAP. Les fractions fines des sols HOM et NM contribuent plus à la quantité de HAP que dans le sol AUG.

2) La disponibilité des HAP dans chaque fraction dépend des caractéristiques chimiques des HAP ainsi que de la taille des particules considérées. Dans les trois sols étudiés, les HAP ont une origine pétrogénique et leurs spectres sont donc très proches. La disponibilité des HAP diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire des HAP. Cependant, les variations de disponibilité induites par ces différences sont faibles car les HAP ne sont pas distribués de façon homogène à l'intérieur de leur matrice organique. Les HAP les plus légers sont en effet séquestrés à l'intérieur de celle-ci. La disponibilité des HAP est surtout contrôlée par la taille des agrégats. Elle diminue avec l'augmentation de la taille des agrégats. La teneur en carbone des fractions ne contrôle pas la disponibilité dans ce cas particulier où la majorité de la matière organique joue le rôle de source de HAP et non de puits. L'enrobage ou non des matières organiques anthropogéniques contrôle également la disponibilité des HAP. En effet, ce processus tend à réduire de façon plus importante la disponibilité des HAP les plus lourds. Tous ces facteurs induisent une contribution variable des différentes fractions à la quantité de HAP disponibles. Pour une fraction granulodensimétrique donnée, la disponibilité des HAP dans les trois sols étudiés est proche. De nouveaux facteurs contrôlent donc la disponibilité des HAP lorsque l'on considère le regroupement des fractions pour former un sol global.

3) Le ciment liant les différents agrégats entre eux est un paramètre prépondérant sur le contrôle de la disponibilité globale des HAP. En effet, lorsque le ciment n'est pas dissous par le fractionnement granulométrique, la disponibilité des HAP est au moins 5 fois moindre que dans chacune des fractions. Le ciment en question peut être les carbonates comme une fraction de la matière organique du sol. Ces composants lient les agrégats entre eux et diminuent ainsi la surface d'échange entre la matrice solide et la solution du sol. Nous n'avons pas observé un effet du pH sur le faible nombre d'échantillon que l'on a étudié mais ce paramètre est toujours suspecté avoir un rôle dans la disponibilité des HAP.

Nous avons donc mis en évidence que la stabilité des agrégats et le ciment liant chacune des composantes de la matrice solide sont des facteurs importants de contrôle de la disponibilité des HAP. Nous allons donc par la suite chercher des paramètres rhizosphériques qui seraient susceptibles de diminuer la structuration de la matrice solide. En effet, le point commun des trois sols de friche HOM, NM et AUG est la faible disponibilité globale des HAP inférieure à 5%. Dans un contexte d'atténuation naturelle des sols de friche, la très faible disponibilité des HAP induit une très faible dissipation des contaminants au cours du temps. Pour améliorer leur décontamination par une voie biologique, il est indispensable d'accroître le facteur limitant leur dégradation, c'est-à-dire leur disponibilité.

CHAPITRE 5 :
EFFETS DU pH ET D'ACIDES ORGANIQUES SUR LA
DISPONIBILITE DES HAP DANS DES SUSPENSIONS DE SOL

Introduction

Nous avons vu jusqu'ici que la disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles est très faible mais elle n'est pas nulle. Les concentrations en HAP disponibles sont plus élevées pour les HAP à 3, 4 et 5 cycles benzéniques que pour les teneurs en HAP disponibles à 2 cycles. Les HAP présentant les plus grands risques toxicologiques et écotoxicologiques sont donc susceptibles d'être plus présents dans la solution du sol. Enfin, les fractions granulométriques les plus fines sont porteuses d'une fraction importante de la pollution. Elles peuvent être transportées verticalement par lessivage et horizontalement par ruissellement et ainsi contaminer les écosystèmes souterrains et adjacents aux sites. Par conséquent, malgré leur faible disponibilité, les HAP des sols de friches, notamment de grande taille, représentent un risque qu'il convient de gérer sur le long terme.

La disponibilité des HAP est trop faible pour un traitement par biodégradation (*e.g.* land farming). Une faible disponibilité ne permet pas d'envisager un traitement efficace dans une durée acceptable. Les sites de grande taille présentent généralement un couvert végétal, soit spontané, soit introduit pour des raisons paysagères ou de lutte contre l'érosion. L'introduction de plantes est susceptible d'induire des changements d'état des HAP et, par conséquent, d'agir sur leur disponibilité. En effet, les plantes ont la capacité de modifier les caractéristiques biologiques et physicochimiques du sol à proximité de leurs racines, la rhizosphère. Certains des paramètres physicochimiques influencés par la plante pourraient avoir un effet sur la disponibilité des HAP.

Si les informations sont disponibles pour les sols agricoles ou les sols artificiellement contaminés, l'effet de l'activité rhizosphérique sur la disponibilité des HAP dans les sols de friches reste mal connu. L'objectif de ce chapitre est alors d'identifier les paramètres rhizosphériques contrôlant la disponibilité des HAP dans le contexte des sols de friches industrielles qui recèlent des pollutions anciennes. Le choix des paramètres rhizosphériques s'est appuyé sur les critères suivants :

- i)* Les paramètres doivent avoir un effet théorique sur la disponibilité des HAP en agissant soit sur l'intensité du processus de désorption de composés organiques, soit sur la matrice solide, et notamment la matière organique du sol,
- ii)* Les paramètres doivent présenter une gamme de variation importante sous l'influence des conditions rhizosphériques,
- iii)* L'influence des paramètres doit pouvoir être étudiée expérimentalement.

Ces critères nous ont amené à sélectionner deux paramètres essentiels, le pH et la concentration en acides organiques. En effet, les plantes peuvent induire une modification maximale de plus ou moins deux unités de pH dans la rhizosphère (Schaller, 1987). D'autre part, les concentrations rhizosphériques en citrate, acide tricarboxylique contenu dans les exsudats racinaires, peuvent

atteindre 10 mM dans la rhizosphère de certaines espèces végétales particulières comme le lupin blanc (*Lupinus albus*) (Jones, 1998).

Le test de l'effet de ces deux paramètres sur la disponibilité en HAP a reposé sur des essais en batch avec des suspensions de sols. Nous avons ainsi fait varier le pH de deux unités à partir de la valeur initiale du pH du sol. De même, nous avons testé une concentration de 10 mM en acide organique et ce, pour deux composés, le citrate et l'acétate. Le premier est un indicateur de l'effet rhizosphérique d'espèces capables d'exsuder de fortes quantités d'acides organiques. Le second est un indicateur de l'effet rhizosphérique des plantes en général car l'acétate est libéré par la biomasse microbienne du sol dont la croissance est stimulée dans la rhizosphère.

Matériels et méthodes

1. Modification des paramètres rhizosphériques

La modification des paramètres rhizosphériques est pratiquée dans des suspensions de sol et ce, dans des conditions identiques à celles présentées pour la mesure de la disponibilité des HAP par la résine adsorbante Tenax. Une suspension de sol est donc préparée en introduisant dans un flacon en verre 2 g de sol et 300 mL d'une solution contenant 0,01M de CaCl_2 , 200 mg L^{-1} de NaN_3 .

Afin de faire varier le pH dans les suspensions de sol, nous avons utilisé des acides et bases minérales. Les suspensions sont acidifiées par ajout d'acide nitrique (HNO_3) 1 M. Elles sont alcalinisées par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,5 M. Les quantités d'acides et de bases ajoutées sont déterminées en fonction d'une courbe de pouvoir tampon préalablement établie (Annexe 6). Les suspensions sont ensuite agitées sur un agitateur rotatif pendant 40 h afin d'atteindre un équilibre, correspondant à un pH stable au cours du temps.

Les acides organiques testés sont l'acide acétique et l'acide citrique. L'acétate est testé sous sa forme de base conjuguée, l'acétate de sodium (CH_3COONa) et l'acide citrique sous sa forme acide ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ainsi que sous sa forme base conjuguée ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$). Les trois acides organiques sont ajoutés pour atteindre une concentration finale dans les suspensions de 10 mM. Une fois ces composés ajoutés aux suspensions de sol, les flacons sont agités pendant 40 h.

2. Mesure de la disponibilité des HAP

La disponibilité des HAP est mesurée dans les mêmes flacons par la méthode d'extraction par une résine Tenax. Suite à l'agitation, 2 g de résine Tenax sont ajoutés à la suspension. Les flacons sont alors à nouveau agités pendant 30h (chapitre 3). Le Tenax est récupéré comme

décrit dans le chapitre 3 et les HAP sont extraits dans un mélange acétone/hexane. Les HAP sont ensuite repris dans de l'acétonitrile et analysés en HPLC.

3. Suivi des paramètres des suspensions

Les paramètres modifiés sont mesurés tout au long de l'expérience. Suite aux ajouts d'acide et de base minérale, le pH des suspensions est mesuré jusqu'à l'équilibre des suspensions, avant l'ajout et après l'extraction du Tenax. Dans les suspensions amendées en acides et bases organiques, la teneur en acétate et en citrate des solutions est mesurée avant l'ajout de Tenax et après son extraction. Pour cela, une aliquote de 1 mL est prélevée à l'aide d'une pipette pasteur, filtrée avec un filtre seringue en polyéther sulfure (PES) à 0,2 µm et les acides organiques sont analysés en chromatographie ionique. Des témoins d'eau distillée amendée en acides organiques sont préparés pour connaître la concentration en acétate et en citrate dans un flacon.

Résultats et discussion

1. Effet du pH sur le statut des HAP dans les sols de friche

1.1. Variations de pH induites dans les suspensions

Nous avons choisi d'induire une variation de +/- 2 unités pH pour chacun des sols, qui correspond aux variations maximales observées dans la rhizosphère de plantes (Schaller, 1987). Les quantités nécessaires de base et d'acide ajoutées aux suspensions afin d'atteindre les valeurs de pH souhaitées sont données dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Quantité d'acide (HNO_3) et de base ($NaOH$) en milliéquivalent/g de sol ajoutée dans les suspensions pour faire varier le pH de +/- 2 unités.

	HOM	NM	AUG
milliéquivalent HNO_3 / g de sol	5,5	1,1	2
milliéquivalent $NaOH$ / g de sol	0,2	0,1	0,1

Une différence existe entre le pH attendu et le pH effectivement obtenu dans les suspensions de sols (Figure 50). Le pH après ajout de base est plus faible que le pH attendu, il est situé entre 9,23 et 9,87 ce qui représente une augmentation de 1,26 dans le sol HOM, 1,45 dans le sol NM et 1,54 unités pH dans le sol AUG. Les variations de pH sont proches malgré les pH finaux différents. Ceci est une condition indispensable pour pouvoir comparer les résultats des trois sols entre eux. De la même manière, le pH des suspensions acidifiées est plus faible que le pH

attendu mais les variations dans les trois sols restent très proches. Elles sont de respectivement 2,56, 2,66 et 2,53 unités pH dans les sols HOM, NM et AUG.

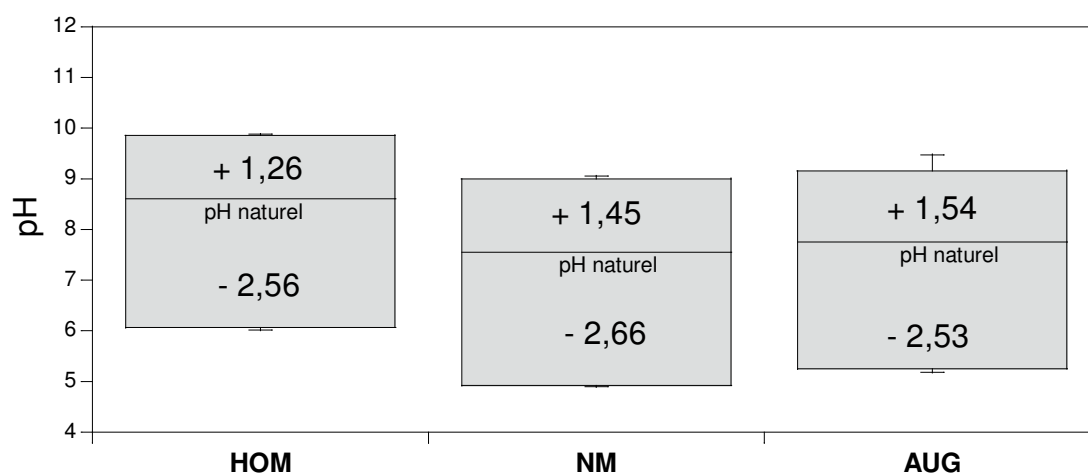


Figure 50 : Variations de pH induites dans les suspensions de sols par l'ajout d'acide et de base minérale.

1.2. Effet des variations de pH sur la fraction disponible de HAP

1.2.1. Effet global du pH

Les variations de la fraction disponible des 16 HAP EPA sont différentes dans le sol HOM (Figure 51) par rapport aux sols NM et AUG (Figure 52). Tout d'abord, la disponibilité des HAP plus élevée dans le sol HOM que dans les deux autres sols est confirmée. Dans le sol HOM, 4,5% des HAP sont disponibles à son pH de 8,6. Une acidification de 2,5 unités pH induit une augmentation significative de la disponibilité qui passe alors à 5,1%. Cette acidification a nécessité l'apport dans la suspension de sol d'une forte quantité d'acide nitrique ($5,5 \text{ meq g}^{-1}$). L'alcalinisation du sol HOM n'a pas eu d'effet significatif sur la disponibilité des HAP.

Au contraire, dans le sol NM, l'acidification tend à abaisser la disponibilité qui passe de 1,28% à 1,11% tandis que l'alcalinisation induit une augmentation de la disponibilité des 16 HAP. Toutefois, ces modifications ne sont pas significatives. Dans le sol AUG, la disponibilité des HAP ne varie pas avec l'acidification mais l'alcalinisation de ce sol induit une augmentation significative de la disponibilité des HAP qui passe de 0,76 % à 1,01 %. Dans ces deux sols, la tendance générale est à une augmentation de la disponibilité des HAP avec un accroissement du pH.

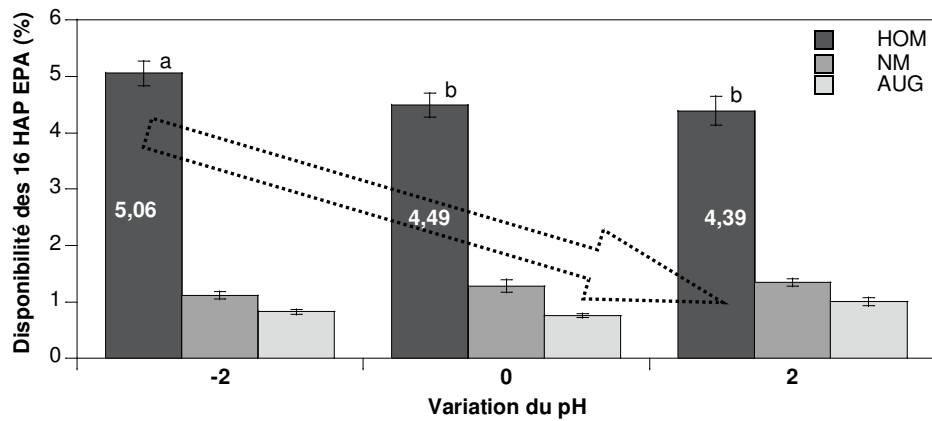


Figure 51 : Effet d'une acidification (-2) et d'une alcalinisation (+2) du sol HOM sur la disponibilité des 16 HAP EPA.

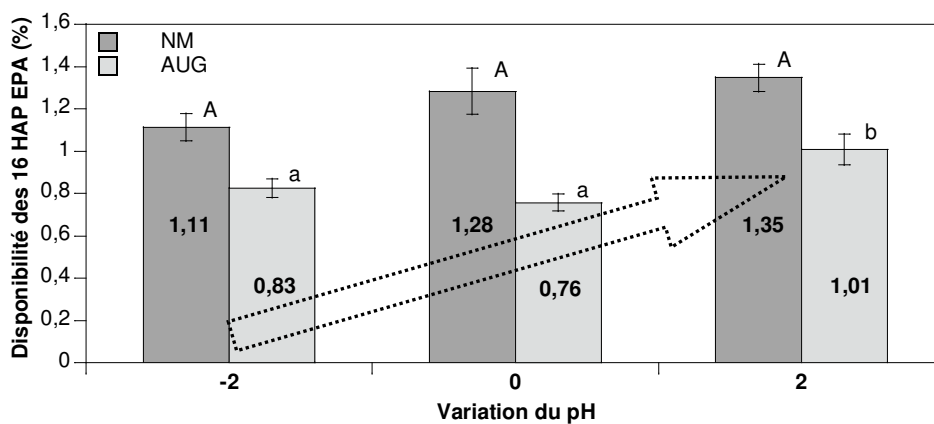


Figure 52 : Effet d'une acidification (-2) et d'une alcalinisation (+2) des sols NM et AUG sur la disponibilité des 16 HAP EPA.

1.2.2. Disponibilité de chacun des HAP

Les variations de disponibilité observées ci-dessus sont valables pour la somme des 16 HAP EPA. Cependant, ces variations sont dépendantes des HAP (Tableau 22). En fonction des sols et des HAP considérés, une acidification ou une alcalinisation du milieu induit des variations de la fraction disponible en HAP très différentes. Ces variations sont comprises entre -48 et +67% par rapport à la fraction disponible d'une suspension au pH naturel. Pour certains HAP de faible poids moléculaire, nous observons des variations très élevés qui ne sont pas significatives. Ceci est la conséquence d'une plus forte variabilité de l'effet du pH sur les HAP à 2 et 3 cycles benzéniques.

Tableau 22 : Pourcentage (%) de variation de la fraction disponible en HAP dans les trois sols de friches étudiés soumis à une acidification (-2) ou une alcalinisation (+2).

	HOM		NM		AUG	
	-2	+2	-2	+2	-2	+2
Naphtalène	28,4	23,3	11,4	-5,3	13,5	28,2
Acénaphthène	17,5	3,8	16,1	25,7	15,8	66,6
Fluorène	-15,7	-30,1*	-19,0	-7,7	-0,4	34,1
2 cycles benzéniques	5,8	-5,6	6,2	1,0	7,9	37,3
Phénanthrène	20,2*	-4,2	-21,2	-15,7	32,3	48,8
Anthracène	-2,7	-7,0	-62,8	-21,9	-24,6	13,3
Fluoranthène	16,5*	-7,7	-12,2	17,0	14,9*	30,0*
3 cycles benzéniques	13,8*	-6,5	-19,6	3,5	11,5	30,9
Pyrène	19,7*	-4,1	-17,9*	-9,9	16,5*	41,4*
Benzo(a)Anthracène	nd	nd	-4,2	-21,4*	7,6	23,5*
Chrysène	11,1	-5,7	14,7	24,7	6,8	13,9*
Benzo(b)fluranthène	1,9	8,9	-18,3*	-5,3	3,5	33,4*
Benzo(k)fluranthène	13,0	13,2	-13,6*	14,0	9,1	22,4*
4 cycles benzéniques	14,7*	-1,2	-12,3	-3,7	9,9	29,0*
Benzo(a)pyrène	2,1	5,5	-17,8*	14,7*	0,7	45,3*
Dibenzo(a,h)anthracène	3,1	18,8	-48,6*	-18,5	5,6	67,3*
Benzo(g,h,i)pérylène	6,3	23,9*	-9,8*	13,2*	-0,3	51,3*
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	8,5	27,4*	-11,7	19,6	5,1	47,5*
5 cycles benzéniques	4,1	13,2*	-13,9*	16,0*	2,1	47,2*
Somme des 16 HAP EPA	12,5*	-2,3	-13,2	5,0	9,1	33,2*

Les HAP possédant le même nombre de cycles benzéniques réagissent de façon similaire à une variation de pH. Seuls le fluorène et l'anthracène se distinguent et montrent des variations différentes des HAP à respectivement 2 et 3 cycles benzéniques et ce, principalement en conditions acides. Pour les HAP de plus haute masse moléculaire, l'homogénéité des variations de disponibilité au sein d'une même classe de HAP est plus élevée. Les cas pour lesquels la variation de disponibilité pour une classe ne représente pas la variation de disponibilité pour tous les HAP de cette classe sont rares. L'influence du pH sur la disponibilité des HAP en fonction de leur nombre de cycles benzéniques est illustrée Figure 53. Une acidification du sol HOM induit une augmentation de la disponibilité des HAP qui concerne chacune des classes de HAP et pour tous les HAP, hormis le fluorène. Cette augmentation est significative pour les HAP à 3 et 4 cycles benzéniques.

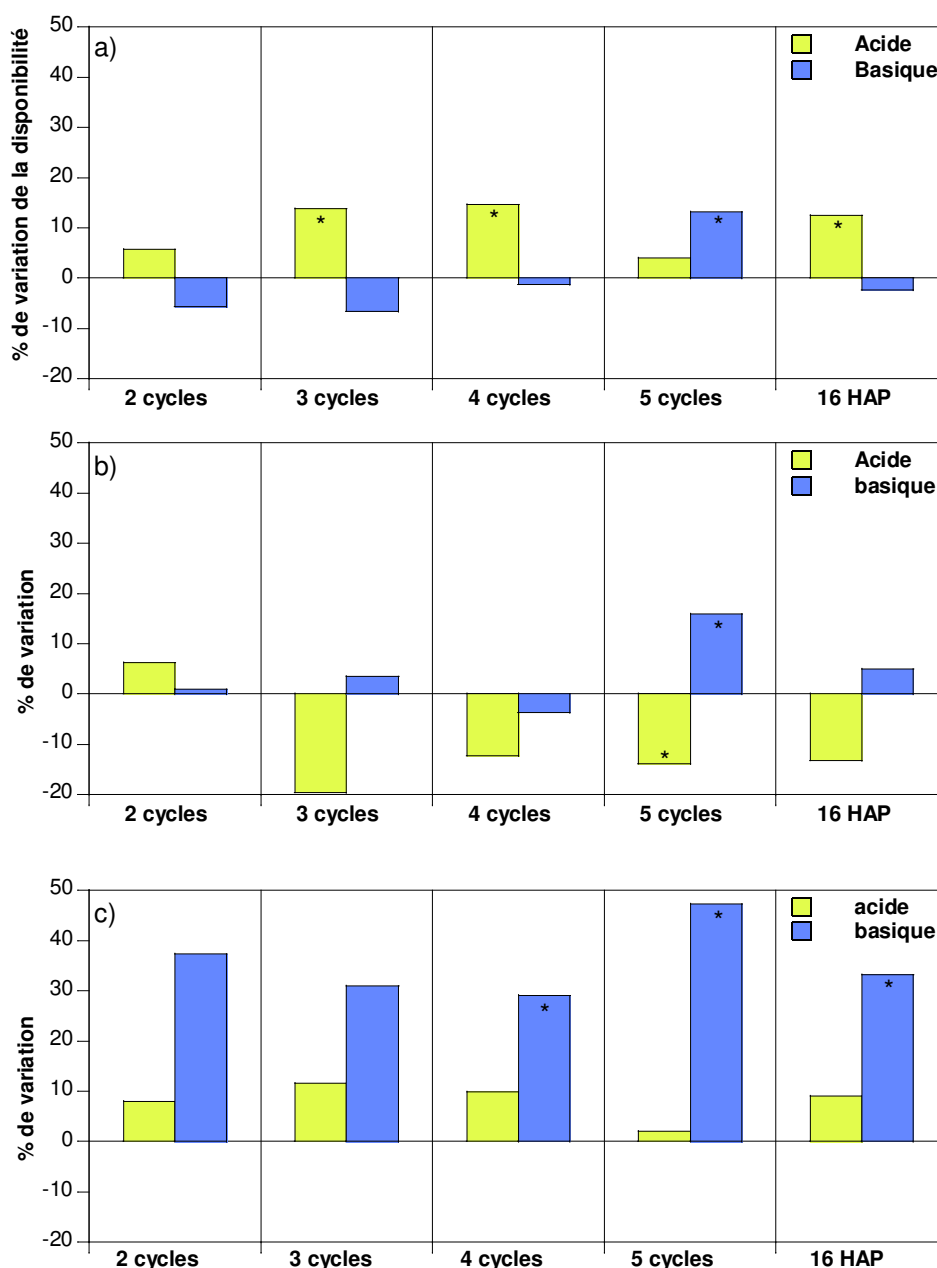


Figure 53 : Variations de la disponibilité des HAP avec une modification du pH, en fonction du nombre de cycles benzéniques dans les sols a) HOM, b) NM, c) AUG (*indique une différence significativement différente de la valeur sans modification de pH, au seuil de 5%).

L'alcalinisation du sol HOM ne modifie pas la disponibilité de la somme des 16 HAP EPA. Pour les HAP ayant de 2 à 4 cycles benzéniques, la disponibilité reste inchangée. Inversement, l'alcalinisation du sol induit une augmentation de la disponibilité des HAP à 5 cycles benzéniques. Dans le sol NM, un abaissement du pH conduit à un abaissement non significatif de la disponibilité globale. Cet abaissement de la disponibilité est visible pour les HAP ayant 3, 4 et 5 cycles benzéniques et est significatif pour cette dernière classe. L'alcalinisation du sol NM n'a pas d'effet sur les HAP les plus légers et augmente la disponibilité des HAP à 5 cycles. La disponibilité globale des HAP du sol NM ne varie donc pas en cas d'augmentation du pH.

Dans le sol AUG, l'acidification n'a pas d'effet et l'accroissement du pH induit une augmentation significative de la disponibilité. Cette augmentation est observée dans toutes les classes de HAP même si elle n'est significative que pour les plus lourds, possédant 4 et 5 cycles benzéniques.

1.3. Effet des variations de pH sur la matrice solide du sol

Afin de comprendre les causes des variations de disponibilités induites par les variations de pH, nous nous intéressons à l'impact de ce paramètre sur la matrice solide et notamment la matière organique du sol. L'évolution de ce compartiment est étudiée à travers deux paramètres que sont la teneur en cations majeurs et la teneur en carbone organique dissous (COD) dans les suspensions de sols.

1.3.1. Effet du pH sur la libération d'éléments cationiques

Nous avons mesuré les concentrations en Mg et Ca dans les suspensions de sol. Le Mg désorbé varie fortement en fonction des sols et du pH des suspensions (Figure 54). Les concentrations en Mg échangeable sont de respectivement 0,16, 0,87 et 0,25 g kg⁻¹ dans les sols HOM, NM et AUG. Le Mg échangeable est donc présent en une concentration 4 fois plus élevée dans le sol NM par rapport aux deux autres sols. Pour les trois sols, la teneur en Mg désorbé dans les suspensions à pH naturel et la teneur en Mg échangeable à l'acétate d'ammonium sont similaires.

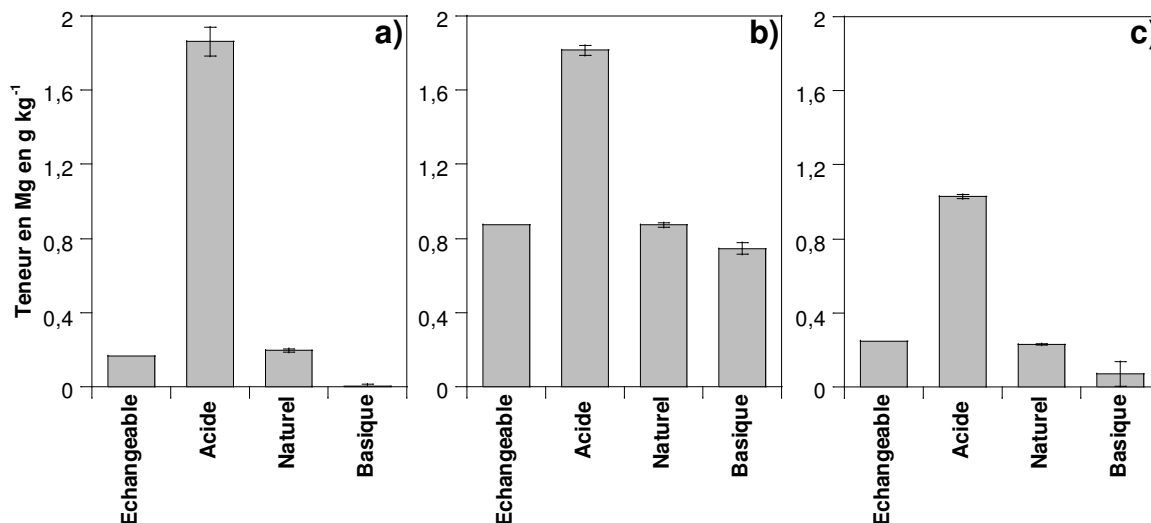


Figure 54 : Teneur en Mg (en g kg⁻¹ de sol) échangeable à l'acétate d'ammonium et libéré à pH naturel, acide et basique dans les suspensions de sols a) HOM, b) NM et c) AUG.

Pour le sol NM, les variations de pH induisent de faibles modifications de teneur en Mg désorbé comparé aux deux autres sols. L'acidification des sols d'environ deux unités pH induit une multiplication des teneurs désorbés par respectivement un facteur 9, 2 et 5 dans les sols HOM, NM et AUG. L'alcalinisation du sol NM n'induit pas de variation de la teneur en Mg désorbé alors

que celle-ci devient nulle dans les deux autres sols.

Le Ca est un élément initialement présent dans les solutions des suspensions à la concentration de 0,01 M. En fonction du pH et des sols, le Ca est libéré dans la solution ou adsorbé à la phase solide (Figure 55). Tout comme pour le Mg, la concentration du Ca est plus élevée dans le sol NM par rapport aux deux autres sols. Par contre, le Ca libéré à pH naturel est très différent de cette teneur échangeable. La désorption du Ca du sol NM vers la solution varie très peu dans les différentes conditions de pH. Ce n'est pas le cas des deux autres sols. Considérant que la teneur en Ca échangeable à l'acétate d'ammonium est de 38 g kg^{-1} dans le sol NM, la quantité de Ca désorbé représente de 40 à 70% de la fraction de Ca échangeable. C'est dans les conditions de pH naturel que la quantité de Ca désorbé est la plus faible. L'acidification et l'alcalinisation induisent une augmentation de la quantité de Ca désorbé. Dans le sol HOM en suspension à son pH naturel, il n'y a pas de Ca désorbé du sol. Une très faible quantité de Ca est adsorbée sur la matrice solide du sol. Lors de l'acidification de ce sol, une très forte quantité de Ca est désorbée, correspondant à 10 fois la quantité échangeable. La quantité de calcaire dans le sol HOM est de 384 g kg^{-1} ce qui correspond à 150 g kg^{-1} de Ca. La quantité de Ca désorbée en conditions acides est donc un peu inférieure à la quantité de calcaire pouvant être dissoute. Lors de l'alcalinisation du sol HOM, une forte quantité de Ca est adsorbée sur le sol, ce qui a pour conséquence de faire diminuer la concentration en Ca des suspensions. Dans le sol AUG, nous observons un comportement proche de celui du sol HOM. En effet, une adsorption de Ca de même intensité a lieu à pH naturel et à pH basique. A pH acide nous observons une désorption du Ca dans une proportion moindre que celle observée dans le sol HOM.

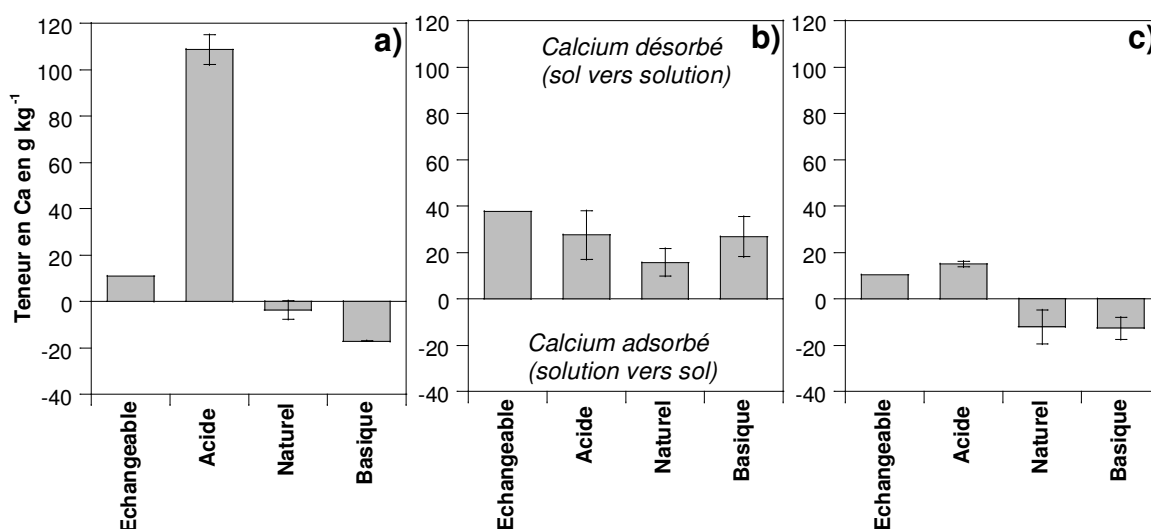


Figure 55 : Teneur en Ca (en g kg^{-1} de sol) échangeable à l'acétate d'ammonium et désorbée (ordonnée positive) ou adsorbée (ordonnée négative) à différents pH dans les suspensions de sols a) HOM, b) NM et c) AUG.

Mg et Ca ont un rôle important dans les sols. Ces deux cations sont les deux bases occupant la

majeure partie de la capacité d'échange cationique (CEC) des sols. Ces cations ont un rôle dans l'agrégation des particules car ils servent de pont entre les substances humiques et les argiles dans le complexe argilo-humique. Les capacités d'échange cationique dans les trois sols sont proches. Elles sont de respectivement 12,6, 13,3 et 14,4 cmol kg⁻¹ dans les sols HOM, NM et AUG. La CEC est sursaturée en cations métalliques dans les trois sols étudiés. Ca et Mg échangeables à l'acétate d'ammonium sont beaucoup plus élevées dans le sol NM que dans les deux autres. La teneur élevée en Ca du sol NM est la conséquence de sa forte teneur en gypse (CaSO₄) (Monserie et al., 2009), minéral beaucoup plus soluble (2 g L⁻¹) que la calcite (CaCO₃). Face à une évolution de pH, les cations métalliques ont un comportement similaire dans les sols HOM et AUG et particulier dans le sol NM. A pH naturel, le Mg mis en solution est exactement le stock de Mg échangeable. Ce n'est pas le cas du Ca car il est initialement présent dans la phase aqueuse. Un équilibre s'installe donc entre le Ca échangeable de la phase solide et le Ca de la phase aqueuse. Cet équilibre se traduit par une désorption de Ca dans le sol NM qui possède une forte teneur en Ca échangeable. Dans les sols HOM et AUG caractérisé par une faible teneur en Ca échangeable, l'équilibre sol-solution se traduit par l'adsorption du Ca.

L'acidification augmente la concentration du Mg et Ca solubles du fait de la dissolution de minéraux carbonatés. La quantité de minéraux magnésiques pouvant être dissoute est plus élevée dans le sol HOM que dans les sols NM et AUG. En ce qui concerne Ca, 50 à 75% du calcaire des sols HOM et AUG sont dissous en conditions acides. Dans le sol NM, la teneur en Ca évolue peu car le gypse est peu sensible à une acidification du milieu. L'alcalinisation des sols induit une diminution de la teneur en Mg libéré ainsi qu'une augmentation de la teneur en Ca adsorbé sur le sol HOM. Dans les sols NM et AUG, les transferts de Ca entre la phase solide et la phase aqueuse ne sont pas influencés par l'augmentation du pH des suspensions de sol. La diminution des teneurs en Mg libéré peut être expliquée par deux phénomènes. Tout d'abord, nous faisons l'hypothèse que les conditions basiques des suspensions induisent la précipitation du Mg sous forme d'hydroxyde ou de carbonate. Il est également possible que l'élévation de pH induise une augmentation de la capacité d'adsorption de la matrice solide en déprotonant des groupes carboxyliques et phénoliques de la matière organique et en décondensant cette dernière. Des hypothèses identiques peuvent être émises pour expliquer la modification de l'adsorption de Ca dans le sol HOM. Aucune précipitation de Ca n'est observée dans les sols NM et AUG alcalinisés.

1.3.2. Effet du pH sur le carbone organique dissous

La variation de pH des suspensions de sol modifie le COD des suspensions de sols (Figure 56). Le sol HOM présente initialement le COD le plus élevé, qui représente environ 0,6% du CO. L'acidification ou la faible alcalinisation n'a pas d'effet sur le COD. Par contre, une alcalinisation de 3 unités pH diminue le COD de 26% entre pH 8,3 et 11,5 (de 650 à 480 mg kg⁻¹). Les deux

autres sols montrent un comportement inverse. Le COD, qui, représente 0,1 à 0,2% du CO, n'est pas modifié par une faible diminution du pH et augmente seulement légèrement avec une forte acidification (pH 4). L'augmentation de 1,5 unité du pH de ces deux sols augmente le COD de 73% pour le sol 2 et 32 % pour le sol 3.

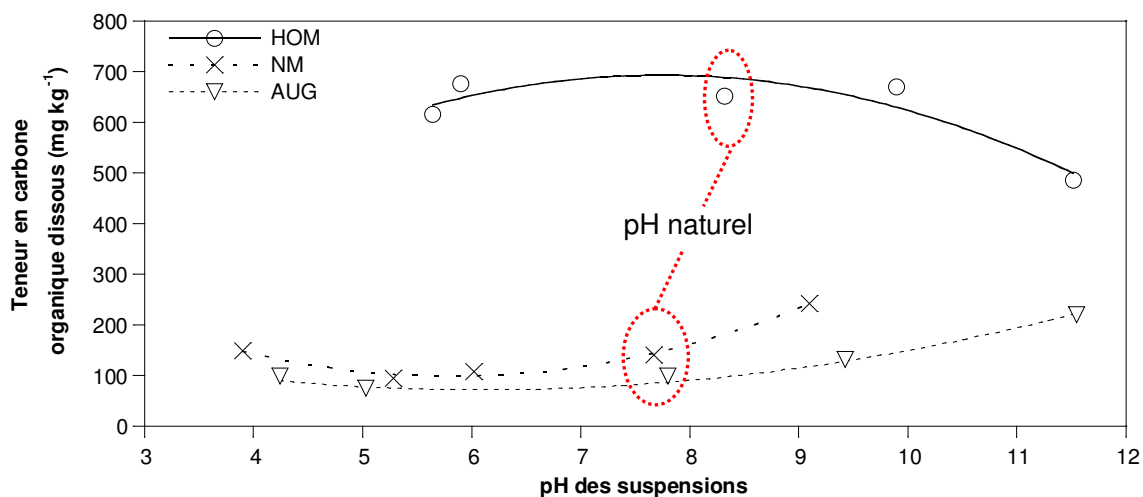


Figure 56 : Teneurs en carbone organique dissous (mg kg⁻¹ de sol) en fonction du pH dans les suspensions des trois sols HOM, NM et AUG.

Dans toute suspension de sol, une fraction de carbone organique du sol se solubilise dans la phase aqueuse. Il s'agit de molécules organiques de très petite taille, solubles mais également des molécules colloïdales. Ces molécules peuvent être soit détachées du réseau tridimensionnel d'une substance humique par manque de liaisons avec les autres brins, soit détachées de la surface d'une matière minérale au sein d'un agrégat. La maturité du BC lui confère une grande stabilité et empêche donc la formation de composés solubles (Koelmans et al., 2006). Une plus grande quantité de COD est retrouvée dans les suspensions du sol HOM. Ceci est la conséquence de la plus forte teneur en carbone organique labile ou naturel dans ce sol (voir chapitre 4). Celui-ci est en effet plus susceptible de se trouver sous forme dissoute que le CO récalcitrant. Les variations de pH dans les suspensions n'ont pas les mêmes effets sur les processus de mise en solution du CO dans les trois sols étudiés. Dans le sol HOM, les variations de pH n'ont pas induit de variation de mise en solution de CO. Nous n'avons donc pas atteint le niveau d'agrégation du sol ou le niveau de condensation de la matière organique du fait de la modification de pH. Compte tenu de l'évolution des cations en solution présentée précédemment, nous pouvons faire l'hypothèse que la variation de pH dans le sol HOM contrôle surtout la dissolution et l'insolubilisation des carbonates présents en grande quantité. Seule une forte alcalinisation de ce sol induit une diminution de COD car les carbonates précipités ont un rôle de ciment entre les particules au sein des microagrégats. Dans les sols NM et AUG, l'acidification

des suspensions ne modifie pas la solubilisation de carbone. La conformation des matières organiques ou le niveau d'agrégation ne sont donc pas affectés. En cas d'alcalinisation de ces mêmes sols, on observe une augmentation de la solubilisation de carbone. Il est donc probable que la diminution du passage de Mg en solution est la conséquence de la modification de conformation des matières organiques et non de leur précipitation. L'accroissement du pH crée donc une déstabilisation des matières organiques se traduisant par leur décondensation ou la désagrégation du sol, ayant pour conséquence l'augmentation de la surface d'échange entre la matrice solide et la solution du sol.

1.4. Discussion sur la relation entre l'évolution de l'état de la matière organique soumis à des variation de pH et la disponibilité des HAP

Les variations de disponibilité des HAP peuvent être expliquées par des modifications de la matrice solide des sols. La conformation de la matière organique et la structuration des agrégats est estimée à travers le COD ainsi que les échanges cationiques. Une acidification des sols induit des effets contrastés. Les sols HOM et AUG contiennent des teneurs en calcaire (384 et 71 g kg⁻¹) plus élevées que dans le sol NM (32 g kg⁻¹). Ce calcaire induit un enrobage des particules notamment organiques (Figure 47). De plus, les carbonates précipités ont un rôle de ciment entre les particules au sein des microagrégats. Une acidification des deux sols HOM et AUG induit donc une dissolution des carbonates mise en évidence par les fortes teneurs en cations retrouvées dans la phase aqueuse. Par contre, elle n'affecte pas la mise en solution de matière organique. La décarbonatation a pour conséquence une déstabilisation des agrégats et une augmentation de la surface d'échange entre les matières organiques anthropogéniques porteuses de HAP et la solution du sol. Elle se traduit par une augmentation de la disponibilité des HAP quelle que soit leur masse moléculaire. Les carbonates étant en plus faible quantité dans le sol AUG que dans le sol HOM, leur dissolution entraîne une augmentation de disponibilité qui est trop faible pour être significative. Dans le sol HOM, l'augmentation de disponibilité de 12,5% est induite par l'apport d'une quantité élevée d'acide nitrique. En effet, le pH du sol ne peut être modifié que lorsqu'il y a suppression de son pouvoir tampon et donc dissolution totale de ses carbonates. Il est peu probable qu'une telle acidification puisse être induite par des conditions rhizosphériques. Nous émettons donc l'hypothèse que des conditions rhizosphériques ne pourraient pas abaisser le pH du sol HOM extrêmement tamponné et ne peuvent donc pas modifier la disponibilité des HAP. Le sol NM contient très peu de calcaire. Une faible quantité d'acide a donc suffi à faire varier le pH de ce sol peu tamponné. L'acidité du sol, au lieu d'agir sur les carbonates du sol comme dans le cas du sol HOM, a induit une protonation et donc une diminution de la polarité de la matière organique du sol. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'affinité de la matière organique pour les HAP et donc de diminuer globalement leur disponibilité. Ce phénomène n'est significatif que pour les HAP à 5 cycles car la désorption est le

facteur limitant leur disponibilité. La polarité de la matière organique joue également un rôle sur ses liaisons avec les matières minérales. Une diminution de pH implique donc un accroissement de l'intensité des associations organo-minérales et ainsi une diminution des surfaces de contact entre le *BC* porteur de HAP et la solution du sol. Cette agrégation tend donc également à faire baisser la disponibilité des HAP. L'alcalinisation des suspensions a un effet similaire dans le sol HOM et NM. En effet, elle entraîne l'accroissement de la disponibilité des HAP à 5 cycles mais n'a pas d'effet sur les autres HAP. L'alcalinisation des sols entraîne la déprotonation des matières organiques du sol. Celle-ci se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption et donc une adsorption accrue des cations de la phase aqueuse dans le sol HOM. Dans le sol NM, elle se traduit par une diminution des liens entre les matières organiques et les argiles visibles par l'accroissement de la teneur en matière organique soluble. Cette déprotonation atteint la matière organique naturelle qui est peu ou pas porteuse de HAP dans ces sols. La source de HAP que sont les matières organiques anthropogéniques n'est pas sensible à une modification de pH et la disponibilité globale des HAP n'est donc pas modifiée. L'augmentation de pH n'a un impact que sur la disponibilité des HAP à 5 cycles. Nous avons déjà indiqué que ces HAP étaient situés à la surface des agrégats et des matières organiques anthropogéniques et que le seul facteur limitant leur mise à disponibilité était la désorption physique. Nous avons vu dans la revue bibliographique que le processus d'adsorption et *a contrario* de désorption était dépendant du pH du sol. En effet, pour des pH élevés, la déprotonation des matières organiques induit une plus faible affinité des HAP pour celles-ci. Cette augmentation de la disponibilité par la désorption facilitée des HAP induite par un pH élevé n'a pas lieu pour les autres HAP plus légers car la désorption n'est pas le facteur principal limitant leur mise à disponibilité. Leur plus petite taille leur a permis de migrer dans les espaces poraux et le processus de diffusion est donc celui limitant leur passage dans la phase aqueuse. L'alcalinisation dans le sol AUG est beaucoup plus intéressante. En effet, elle induit un accroissement de la disponibilité de tous les HAP et non plus seulement celui des plus lourds. Dans ce sol AUG, une élévation du pH induit donc une diminution des forces de sorption comme dans les deux autres sols. Mais d'autres mécanismes se mettent en place. Le sol AUG est fortement agrégé comme nous avons vu précédemment. Cette agrégation dépend des liaisons existantes entre les différentes matières organiques et les matières minérales du sol. L'alcalinisation induit une déprotonation qui est défavorable à de telles liaisons. Cette augmentation de pH provoque donc une désagrégation du sol qui facilite le passage des HAP dans la solution du sol. Un autre processus peut également être à l'origine de l'augmentation de disponibilité observée dans ce cas. Nous avons expliqué dans le premier chapitre que la matière organique était un réseau de brins de composés organiques. L'enchevêtrement, donc le niveau de condensation de ces brins, dépend de la polarité de chacune des molécules organiques. Pour des pH élevés, la déprotonation des molécules organiques induit un éloignement des brins caractérisé par une décondensation globale de la matière organique. Cette décondensation a pour effet l'augmentation du volume poral et des

échanges entre la matrice solide et la solution du sol et donc une augmentation de la disponibilité des HAP. Le *BC* n'est pas organisé en de tels réseaux comme les substances humiques et n'est donc pas sujet à de tels niveaux de condensation en fonction des caractéristiques du sol. Dans le sol AUG, certaines matières organiques peu stables, peut être naturelles sont porteuses de HAP. Ce processus peut être la conséquence du vieillissement plus élevé de la contamination dans le sol AUG par rapport aux deux autres.

Nous avons vu que la disponibilité de HAP dans les trois sols de friches industrielles réagissait différemment à des variations de pH. Cependant, les variations observées restent faibles. En effet, l'augmentation maximum observée est de 40% pour une classe de HAP, suite à une alcalinisation de 1,5 unités pH. Les effets d'une acidification sont plus faibles que les effets d'une alcalinisation. Pourtant, la diminution de pH induite était de 2,5 unités pH et les quantités de protons apportées aux suspensions acidifiées étaient très supérieures aux quantités d'ions hydroxydes dans les suspensions alcalinisées. Les effets observés sont donc faibles alors que nous avons maximisés les variations de pH. En termes de valeur brute, les variations induites sont négligeables. Par exemple, la variation la plus élevée est observée pour les HAP à 5 cycles dans le sol AUG. La fraction disponible de HAP passe de 0,61% au pH naturel à 0,90% suite à une alcalinisation des suspensions. La disponibilité finale reste très faible. En terme de variation relative, une augmentation de disponibilité de 40% peut être très élevée si elle correspond effectivement à une augmentation de la vitesse de dégradation des HAP de 40%. La corrélation entre la disponibilité et la vitesse de dégradation des HAP est théorique ; elle devra être vérifiée ultérieurement.

2. Effet des acides organiques sur le statut des HAP

Les acides organiques sont des composés suspectés avoir un impact sur la disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles. Afin de tester cette hypothèse, deux acides organiques, l'acétate et le citrate sont étudiés pour leur effet sur la mise en solution des HAP contenus dans les sols de friches industrielles. L'acétate est un acide monocarboxylique exsudé dans la rhizosphère par les micro-organismes et présentant un faible pouvoir complexant. Il peut être considéré comme un témoin non complexant d'apport en composé organique. Le citrate est un acide tricarboxylique exsudé par les plantes supérieures et présentant un effet chélatant. Il s'agit d'abord de mesurer son effet sur le pH du sol puis sur la disponibilité des HAP.

2.1. Evolution du pH suite à l'ajout d'acides organiques

Nous avons testé dans les suspensions de sols, l'apport de deux acides organiques dont l'un sous sa forme de base et d'acide. L'acétate n'a été testé que sous sa forme de base conjuguée

n'induisant pas de variation de pH dans les suspensions de sol : l'acétate de sodium. L'acide citrique induit une variation de pH qu'il soit utilisé sous sa forme d'acide ou sous sa forme de base conjuguée. L'acide citrique apporté à une concentration de 10 mM, diminue le pH des suspensions de 2 à 3 unités (Figure 57). L'apport dans les suspensions de 10 mM de citrate de sodium augmente le pH de 1,5 à 2,2 unités. Les variations de pH induites par 10 mM d'acide citrique et sa base conjuguée sont du même ordre de grandeur que celles provoquées par l'ajout d'acide et de base minérale testées dans l'expérience précédente.

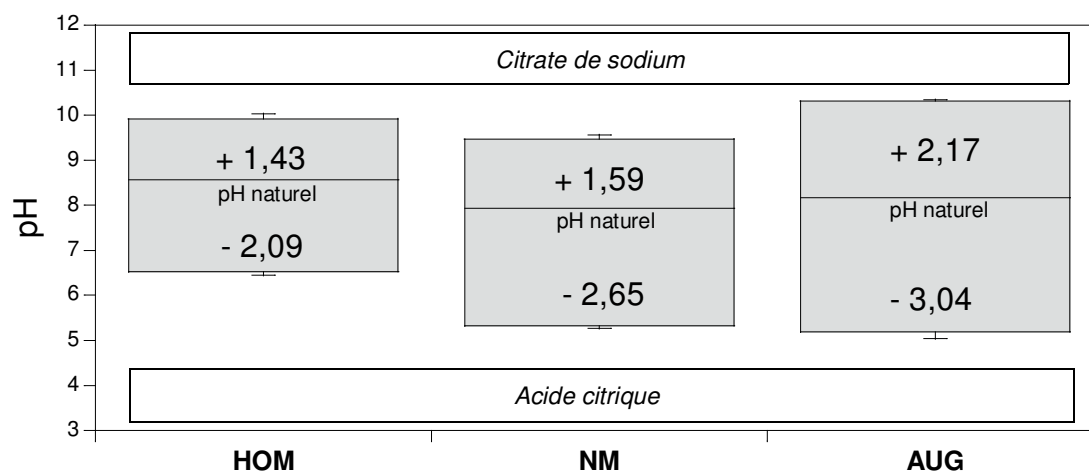


Figure 57 : Variation de pH induite dans les suspensions de sols par l'ajout d'acide organique (acide citrique) et de base organique (citrate de sodium).

2.2. Evolution de la teneur en acide organique dans les suspensions

Après agitation des suspensions, les teneurs en acétate, citrate et acide citrique sont identiques dans les trois sols de friches ainsi que dans les suspensions témoins (Figure 58). Des teneurs similaires sont mesurées dans les aliquotes prélevés après l'extraction de la résine Tenax.

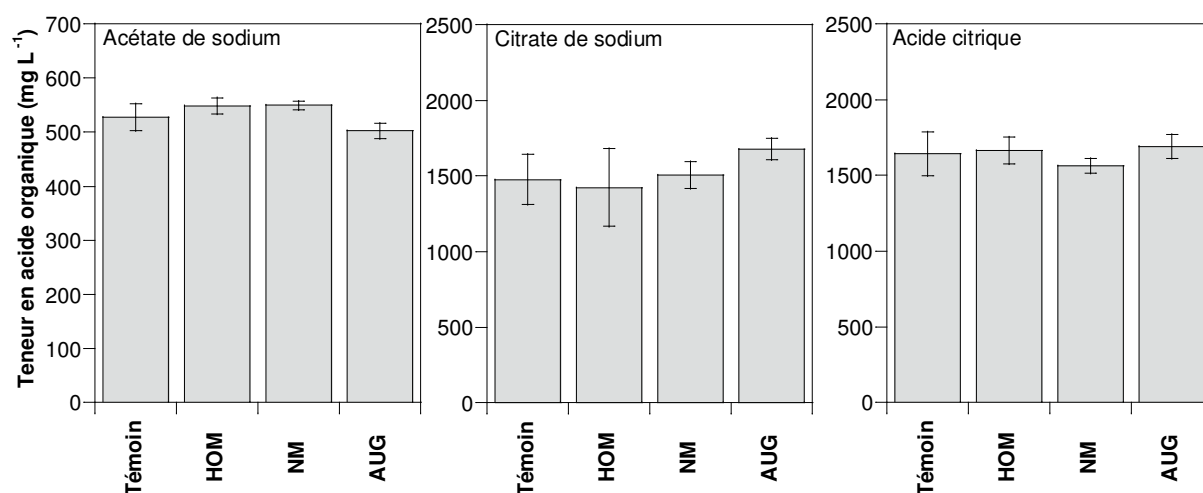


Figure 58 : Teneur en acétate, citrate et acide citrique dans les suspensions de sols de friche amendés en acides organique et dans les suspensions témoins sans sol.

Les résultats montrent que les acides organiques ne se sont pas adsorbés au cours de l'agitation, ce qui signifie que l'ajout d'acide organique dans la suspension de sol n'a pas modifié le stock de matière organique des sols. Cela aurait en effet pu avoir des conséquences sur les capacités de sorption des sols. De plus, la résine Tenax n'a pas adsorbé d'acide organique, ce qui aurait pu diminuer leurs effets potentiels au sein de la suspension.

2.3. Evolution de la disponibilité des HAP dans les suspensions soumises à des concentrations variables en acides organique

2.3.1. Effet sur les 16 HAP EPA

La disponibilité de la somme des 16 HAP EPA varie avec les apports d'acides organiques (Figure 59). Toutefois, les modifications sont différentes selon les sols et les acides organiques testés. L'acétate de sodium est sans effet sur les trois sols. De même, le citrate de sodium n'a pas d'effet dans les sols HOM et NM. Par contre, il induit une augmentation significative de la disponibilité des HAP dans le sol AUG. Enfin, l'acide citrique qui est sans effet sur les HAP du sol NM, augmente significativement la disponibilité des HAP dans les sols HOM et AUG.

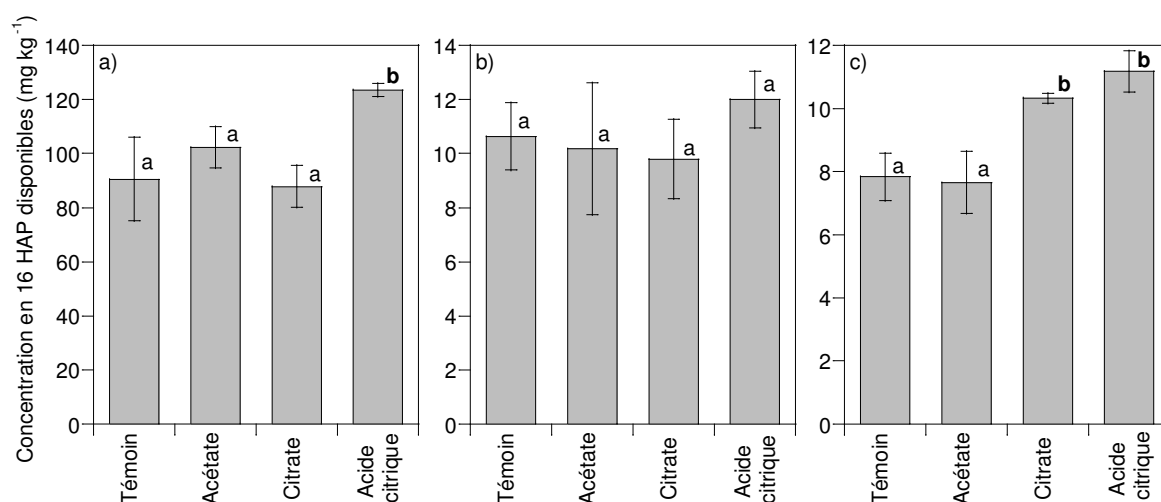


Figure 59 : Concentration en HAP disponibles des 16 HAP EPA dans les suspensions témoins (sans ajout d'acide organique) ainsi que les suspensions amendées en acétate de sodium, citrate de sodium et acide citrique dans les sols a) HOM, b) NM et c) AUG.

L'acide acétique est un acide organique présent en forte concentration dans la rhizosphère, en conséquence de l'activité des micro-organismes qui peut atteindre 100 fois celle du reste du sol. L'acétate de sodium ne possède que de faibles propriétés complexantes et son apport est sans effet sur la disponibilité des HAP. Il ne contribue ni la structuration du sol, ni aux interactions entre les HAP et la matrice solide.

L'acide citrique est un acide tricarboxylique retrouvé en fortes concentrations dans la rhizosphère de certaines espèces végétales en réponse à un faible niveau d'éléments nutritifs indispensables comme le phosphore (Shu et al., 2007). Dans les sols HOM et AUG, l'acide citrique augmente la disponibilité des HAP. Ce résultat est en accord avec deux autres travaux ayant mesuré une désorption supérieure des HAP d'une ancienne usine à gaz amendée avec des acides organiques (Yang et al., 2001 ; Subramaniam et al., 2004). Nous démontrons, ici, que cet effet sur la disponibilité des HAP peut être généralisé à l'ensemble des sols dans lesquels les pollutions sont anciennes. L'acide citrique complexe les cations, comme l'ion Ca^{2+} , dont le rôle sur la structure est essentiel. Il en résulte une désorganisation possible de la structure de la matière organique et des complexes organo-minéraux porteurs de HAP, facilitant le passage des HAP dans la phase aqueuse. Sous sa forme de base conjuguée, le citrate possède les mêmes propriétés complexantes. Pourtant, il ne parvient à augmenter la disponibilité des HAP que dans un seul cas (sol AUG), en résultat d'une capacité complexante plus faible à pH élevé.

2.3.2. Effet de l'apport d'acides organiques sur la disponibilité des 16 HAP EPA

L'effet observé de façon global est le même pour chacun des 16 HAP EPA (Tableau 23, Tableau 24). L'acétate de sodium est sans effet sur la disponibilité, malgré une tendance à l'augmentation

de 10 et 30% dans le sol HOM. Les variations observées, même si elles ne sont pas significatives, sont proches pour chacun des HAP, quelle que soit leur masse molaire.

Tableau 23 : Variation de la fraction disponible (%) induite par l'acétate de sodium dans les trois sols étudiés.

	Acétate de sodium		
	HOM	NM	AUG
Naph	9,1	-18,7	-10,7
Ace	10,2	1,7	10,2
Flu	30,4	-15,5	1,7
2 cycles	22,4	-16,1	-6,3
Phe	12,9	-4,3	12,1
Ant	7,9	-12,3	-10,0
Flt	13,9	-2,5	-2,2
3 cycles	12,5	-3,8	-1,1
Pyr	13,1	-7,0	-0,4
B(a)Ant	14,2	-1,5	-0,6
Chry	12,6	28,1	-12,5
BbF	7,05	-2,7	-3,0
BkF	8,8	-3,8	0,9
4 cycles	12,2	-0,7	-2,7
BaP	14,4	-6,9	-1,3
BghiP	15,5	-5,2	4,2
IP	9,2	-3,2	-2,3
5+6 cycles	13,5	-5,0	-0,8
somme	13,1	-4,2	-2,2

De même, le citrate de sodium n'influence pas la disponibilité de chacun des 16 HAP dans les sols HOM et NM mais l'augmente dans le sol AUG (Tableau 24). Seule la disponibilité du naphtalène n'augmente pas comme celle des autres HAP dans le sol AUG. L'acide citrique induit dans les sols HOM et AUG une augmentation significative de la disponibilité pour quasiment tous les HAP. Ces augmentations sont assez proches pour chacun de ces composés. Cependant, nous observons que la disponibilité des HAP à 3 et 4 cycles est plus élevée que ceux possédant 2 et 5 cycles benzéniques. L'effet de l'acide citrique dans le sol NM est différent. En effet, la variation de la disponibilité dépend du HAP considéré mais il n'existe pas de relation entre la variation de la fraction disponible et la masse moléculaire des composés.

Tableau 24 : Variation de la fraction disponible (%) induite dans les trois sols étudiés par l'apport de citrate de sodium et d'acide citrique.

	Citrate de sodium			Acide citrique			
	HOM	NM	AUG	HOM	NM	AUG	
Naph	-9,1	-6,3	-12,7	Naph	38,4*	34,2	14,3
Ace	-7,4	4,4	35,8*	Ace	22,0	37,6	50,8*
Flu	-12,9	-18,2	34,9*	Flu	32,1	-13,9	17,5*
2 cycles	-11,0	-7,4	2,6	2 cycles	31,0	25,6	16,6*
Phe	-5,9	-14,9	72,1*	Phe	33,4*	0,4	111,7*
Ant	-4,4	-20,5	19,4	Ant	30,6*	-67,9*	-2,7
Flt	-2,3	-6,5	29,0*	Flt	39,8*	20,5	58,3*
3 cycles	-3,8	-10,2	34,8*	3 cycles	36,1*	7,5	56,1*
Pyr	-1,9	-1,1	33,5*	Pyr	48,3*	28,2*	64,2*
B(a)Ant	0,9	-5,5	39,7*	B(a)Ant	40,6*	17,7	42,2*
Chry	0,2	-7,5	25,2*	Chry	44,1*	15,7	27,2*
BbF	-5,2	-4,2	22,0*	BbF	18,0	10,3	19,5*
BkF	-1,2	-9,2	39,8*	BkF	25,5*	8,6	29,4*
4 cycles	-1,2	-4,6	32,0*	4 cycles	40,8*	17,1	42,8*
BaP	1,6	-15,2	39,1*	BaP	36,5*	6,9	31,1*
BghiP	-0,7	-7,0	46,3*	BghiP	-14,5	0,1	20,4*
IP	-5,4	-9,9	38,1*	IP	10,0	5,7	15,2
5+6 cycles	-0,6	-11,2	39,9*	5+6 cycles	17,5	4,8	24,7*
somme	-2,9	-7,8	31,8*	somme	36,4*	12,8	42,7*

Ainsi, l'acétate de sodium et le citrate de sodium ont un impact similaire mais non sélectif sur la disponibilité de chacun des 16 HAP étudiés. Ces composés ont un effet "tout ou rien" : soit la disponibilité n'est pas affectée, soit elle est affectée pour tous les HAP. Dans le cas du sol AUG, il est probable que la matière organique porteuse de HAP soit plus sensible à un effet complexant que dans les deux autres sols. Comme les HAP les plus légers sont affectés par le citrate de sodium, nous pouvons dire que cette base agit sur l'état de condensation de la matière organique porteuse de HAP en facilitant la diffusion intra porale des HAP séquestrés. L'acide citrique a un mode d'action différent du citrate de sodium et ce, pour deux raisons. Tout d'abord, la phase porteuse de HAP du sol HOM est sensible à ce composé sous forme acide mais pas sous sa forme basique. Ceci signifie que le mode d'action de ce composé rhizosphérique dépend des conditions de pH. Ensuite, l'acide citrique a un effet sélectif contrairement à sa base conjuguée. Il est pour le moment difficile de savoir pourquoi la disponibilité des HAP à 3 et 4 cycles est plus augmentée que la disponibilité des autres HAP. Nous avons mis en évidence un effet pH sur l'action du citrate. Nous allons vérifier cette hypothèse en comparant les résultats de disponibilité obtenus avec ces composés organiques et ceux obtenus précédemment avec les acides et bases minérales.

2.4. Comparaison de l'effet des acides organiques avec l'effet pH

L'ajout de citrate de sodium ou de la base minérale NaOH montre une variation de la fraction disponible proche dans les trois sols (Figure 60). Dans les sols HOM et NM, les deux bases n'ont aucun effet sur la disponibilité des HAP. Dans le sol AUG, elles augmentent la disponibilité d'environ 32%.

Au contraire, l'acide citrique influence la disponibilité des HAP de manière différente que l'acide nitrique. L'augmentation de disponibilité induite par l'acide citrique est supérieure à celle induite par l'acide nitrique dans les sols HOM et AUG. Dans le sol NM, la différence entre les effets de l'acide nitrique (diminution) et l'acide citrique (augmentation) est statistiquement significative, suggérant l'importance de la complexation dans le processus d'augmentation de la disponibilité.

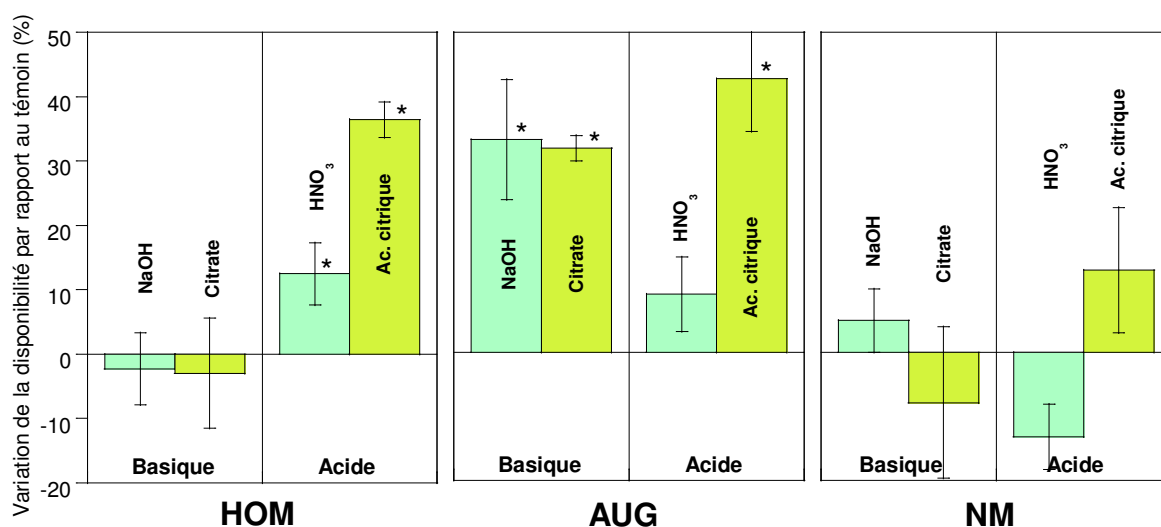


Figure 60 : Comparaison entre l'effet des composés minéraux et des composés organiques sur la disponibilité des HAP.

En général, les effets induits sur le pH par les acides et bases minérales et organiques étaient proches, ce qui permet de mettre en évidence les effets spécifiques des acides organiques sur la disponibilité des HAP. Ainsi, le citrate de sodium et la soude ayant des effets identiques sur la disponibilité, la base organique agit donc essentiellement par la modification du pH ; d'ailleurs, à pH alcalin, le citrate de sodium n'a pas d'effet particulier. Sa capacité complexante n'est pas active ou insuffisante dans ces conditions.

L'acide citrique a un effet sur la disponibilité des HAP qui est supérieur à celui de l'acide nitrique. L'acide citrique a donc un effet pH, auquel s'ajoute un effet spécifique lié à la capacité complexante de la molécule à pH acide. L'acide citrique complexe des cations liant les matières organiques, aussi bien naturelles qu'anthropogéniques, aux argiles au sein du complexe argilo-humique. La dissociation des complexes augmente donc la surface de contact avec la phase aqueuse et accroît ainsi la disponibilité des HAP.

L'acide citrique peut également complexer des cations servant de ponts entre les brins d'acides

humiques au sein des substances humiques naturelles, induire leur décondensation et faciliter la diffusion des HAP vers la phase aqueuse. Ce processus est probablement minoritaire dans les sols de friches industrielles car les HAP sont très majoritairement associés à des matières organiques anthropogéniques. L'acide citrique exsudé par les racines des plantes supérieures est libéré conjointement à des protons afin de maintenir l'équilibre osmotique de leur racine (Jones et al., 2003). L'acide tricarboxylique se retrouve donc dans la rhizosphère sous sa forme acide. L'acide citrique exsudé dans ces conditions acidifie la rhizosphère et ses propriétés complexantes sont actives.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de tester l'impact de deux paramètres rhizosphériques sur la disponibilité des HAP dans les sols de friches. Nous avons testé dans les sols la variation du pH par des acides et bases minérales ainsi que la concentration en deux acides organiques.

L'effet des acides et des bases minérales sur la disponibilité des HAP dépend de deux paramètres principaux. Il s'agit de sa teneur en calcaire et de la stabilité de la phase porteuse des HAP. L'acidification d'un sol calcaire (HOM et AUG) induit la déstructuration du sol par dissolution des carbonates et l'augmentation de la disponibilité de la totalité des HAP avec un effet supplémentaire sur les composés majoritaires des sols de friches que sont les HAP à 3 et 4 cycles benzéniques. L'acidification d'un sol non calcaire (NM) agit sur l'intensité des forces de sorption entre la matrice solide et les HAP et a donc tendance à diminuer la disponibilité des HAP. L'alcalinisation d'un sol dans lequel la matière organique portant les HAP est très stable (HOM, NM) induit seulement l'augmentation de la disponibilité des HAP présent à la surface des agrégats c'est-à-dire ceux composés de 5 cycles benzéniques. L'alcalinisation d'un sol dans lequel le complexe argilo-humique peut être perturbé ou dans lequel la matière organique source de HAP peut se décondenser par déprotonation des fonctions acides (AUG) induit l'augmentation de la disponibilité de la totalité des HAP.

L'acétate de sodium est libéré par la biomasse microbienne. A une concentration de 10 mM, ce monoacide n'a pas d'effet sur la disponibilité des HAP. Le citrate de sodium induit un effet égal à celui d'une base minérale car son pouvoir complexant est très faible. Sous sa forme acide, les protons de ses trois fonctions acides acidifient le sol et induisent donc un effet pH comparable à celui créé par l'acide nitrique. Mais ces mêmes fonctions acides complexent les cations du sol et induisent donc un effet supplémentaire en déstructurant les agrégats. Cet effet complexant s'ajoute à l'effet pH et l'augmentation de la disponibilité des HAP peut atteindre 40% dans un sol calcaire.

Les facteurs de variation de la disponibilité des HAP permettent d'envisager des applications pour le traitement des sols contaminés par les HAP, tels que les sols de friches industrielles.

D'abord, aucun des paramètres étudiés n'entraîne une diminution de la disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles. Par conséquent, ils ne peuvent contribuer à la stabilisation de la contamination. Cependant, certains paramètres augmentent significativement la disponibilité des HAP. Ils pourraient donc, au contraire, être modifiés artificiellement pour le traitement biologique des sols, comme, par exemple, par le biais du chaulage. Dans le cas d'une phytoremédiation, une augmentation de pH du sol peut être induite dans la rhizosphère, en assurant la fertilisation azotée sous forme nitrique qui induit l'exsudation d'ions hydroxydes. L'augmentation de la concentration de l'acide citrique peut aussi être recherchée en sélectionnant des plantes exsudatrices d'acides organiques. Cette voie est prometteuse car elle induit de façon plus importante l'augmentation de la disponibilité des HAP dans deux des trois sols étudiés. Il reste désormais à tester ces hypothèses en faisant varier ces paramètres *in situ* pour vérifier que l'augmentation de disponibilité se traduit par une augmentation de la dissipation des HAP.

CHAPITRE 6 :
VALIDATION IN SITU DE L'EFFET DU pH ET DE L'ACIDE CITRIQUE
RHIZOSPHERIQUE SUR LA DISSIPATION DES HAP

Introduction

Nous avons montré que le pH et la concentration en acides organiques ont la capacité de modifier la disponibilité des HAP dans le contexte particulier des sols de friches industrielles. Ces deux paramètres sont affectés dans la rhizosphère de certaines espèces végétales. Les travaux déjà entrepris sur la végétalisation de sols contaminés donnent des résultats très variables. Beaucoup d'entre eux sont menés sur des sols artificiellement contaminés (Günther et al., 1996 ; Banks et al., 1999 ; Johnson et al., 2004 ; Mueller et Shann, 2006). Dans des conditions de friches industrielles analogues à celles que l'on étudie, les différents travaux de la littérature ne montrent pas d'effet des plantes sur la dissipation des HAP (Henner, 2000 ; Saison, 2001 ; Ahn et al., 2005 ; Cofield et al., 2008). Des travaux ont mis en évidence un effet rhizosphérique sur la dissipation des HAP dans un sol d'ancienne usine à gaz (Liste et Prutz, 2006). Cependant le sol étudié se caractérise par une forte disponibilité des HAP par rapport aux sols d'anciennes usines à gaz usuellement rencontrés (15% de dégradation des 16 HAP EPA en 68 jours d'expérience dans les pots témoins).

Les résultats existants n'ont, à ce jour, pas apporté d'éléments concluants quant à la possibilité de traiter un sol de friche par rhizodégradation. Nous cherchons dans ce chapitre à apporter de nouveaux éléments concernant la faisabilité de la phytoremédiation des sols de friches en vérifiant la corrélation entre une modification de disponibilité induite en laboratoire et une modification *in situ* de la dissipation des HAP. Nous allons donc nous concentrer sur les deux paramètres que nous avons mis en évidence comme ayant la capacité de modifier la disponibilité des HAP. Cette démarche est indispensable afin de choisir et tester les espèces végétales les plus susceptibles d'influencer la disponibilité des HAP et donc d'être utilisées dans une stratégie de phytoremédiation. Ce chapitre a donc plusieurs objectifs :

- i) Vérifier l'effet d'une végétalisation à long terme (expérience plus longue que dans les travaux existants), sur le pH du sol ainsi que sur la dissipation des HAP.
- ii) Vérifier l'effet à long terme de la modification du pH sur la dissipation des HAP.
- iii) Etudier l'influence de deux cycles culturaux d'une espèce végétale libérant de grandes quantités d'acides organiques sur la dissipation des HAP dans les sols de friches industrielles étudiés.

Afin de répondre à ces questions, nous avons étudiés plusieurs dispositifs de culture.

- i) Des parcelles lysimétriques contenant le sol NM depuis 2005 sont suivies par les équipes du GISFI. La comparaison de parcelles sans végétation et de parcelles avec une végétation spontanée nous permettra d'étudier l'effet des plantes sur le pH du sol et la dissipation des HAP.

- ii) Des bacs lysimétriques ont été installés en 1998 avec du sol AUG suivant différentes modalités. Nous étudierons les bacs chaulés et non chaulés afin de connaître l'impact d'une alcalinisation artificielle sur la dissipation des HAP.
- iii) La culture en pots de lupin blanc sur les trois sols permettra de connaître l'effet d'une espèce connue pour acidifier la rhizosphère et exsuder des acides organiques (acide citrique) sur l'évolution des HAP.

Les détails expérimentaux de ces différents essais sont décrits dans le chapitre matériels et méthodes.

Résultats et discussion

1. Effet à long terme d'une végétalisation du sol NM

1.1. Relation entre la disponibilité et la dissipation des HAP

Tout au long de ce travail, nous avons mesuré la disponibilité des HAP dans des sols de friches industrielles et ce à un temps t . Cependant, pour connaître la relation entre la modification de la disponibilité en HAP et une modification de leur taux de dégradation dans les sols, il est indispensable de connaître l'évolution de la fraction disponible en HAP lorsque celle-ci est dégradée par les micro-organismes du sol. La difficulté de cet exercice réside dans le fait que la comparaison de cette fraction disponible ne peut être réalisée que sur des lots de sols identiques et ayant strictement subi des traitements identiques de préparation et de conservation. En effet, la congélation d'échantillons par exemple est susceptible de modifier la disponibilité et ainsi rendre impossible son suivi dans le temps. Le sol NM installé en parcelles lysimétriques permet ce travail car le sol prélevé à chaque échantillonnage est conservé de la même manière en chambre froide.

Dans les parcelles lysimétriques nues, la teneur en HAP totaux est passée de 1814 à 1393 mg kg^{-1} entre le mois de septembre 2005 et le mois de mars 2008 (Figure 61). Pendant cette même période, la concentration en HAP disponibles (somme des 16 HAP EPA) est passée de 16,7 à 10,5 mg kg^{-1} . Lors de l'installation des parcelles, les HAP disponibles représentaient donc 0,92% de la teneur totale alors qu'ils ne représentent plus que 0,77% en mars 2008.

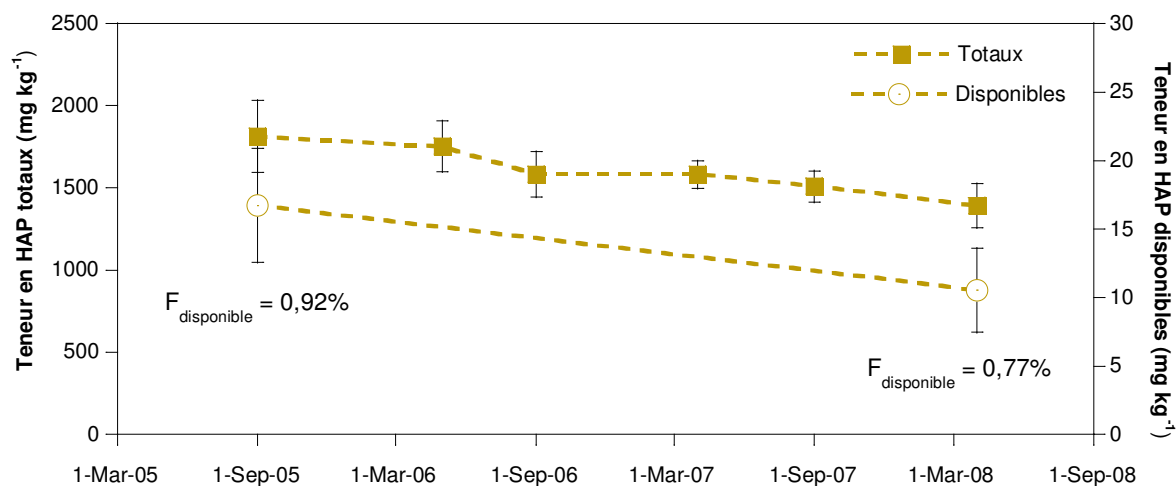


Figure 61 : Teneur en HAP totaux et disponibles (extractibles au Tenax) dans le sol NM installés en parcelles lysimétriques sur la modalité terre nue (TN).

Durant les 33 mois d'expérience, la teneur en HAP totaux du sol nu a diminué de 23%. Pendant cette même période, la teneur en HAP disponibles a diminué de 37%. Cependant, compte tenu de la teneur en HAP dégradés, la fraction disponible a relativement peu varié au cours de l'évolution du sol. Ceci signifie que lorsque que la fraction disponible est dégradée par la biomasse microbienne du sol, cette même fraction disponible se recharge. Des HAP initialement non disponibles sont devenus disponibles au cours de l'évolution du sol. Il est donc très probable que la diminution de la concentration en HAP dans la solution du sol et à la périphérie des agrégats ou des matières organiques anthropogéniques induise une diffusion des HAP entraînant leur déséquestration. La fraction dégradée en 33 mois correspond à environ 25 fois la fraction initialement disponible. Le temps nécessaire pour dégrader la fraction disponible dans ce sol et dans ces conditions est donc de 1,3 mois. La fraction disponible de HAP se recharge donc au cours du temps et la vitesse de dégradation dépend de cette même fraction disponible. Ces résultats sont un premier élément indiquant qu'une modification de la disponibilité des HAP induit un changement de leur vitesse de dégradation *in situ*.

1.2. Effet d'une végétation spontanée sur le pH du sol

Le pH du sol NM des parcelles lysimétriques est mesuré deux fois par an depuis son installation en septembre 2005. Dans les modalités terre nue (TN) et végétation spontanée (VS), nous observons une évolution du pH au cours du temps (Figure 62). Dans les deux modalités, le pH varie relativement peu de septembre 2005 à septembre 2007 puis il augmente significativement à partir d'avril 2008. Dans la terre nue, le pH était de 7,04 lors de sa mise en parcelle alors qu'il est de 7,49 en avril 2009. Par contre, pour chacun des temps de prélèvement, aucune différence significative du pH n'est observée entre les modalités TN et VS.

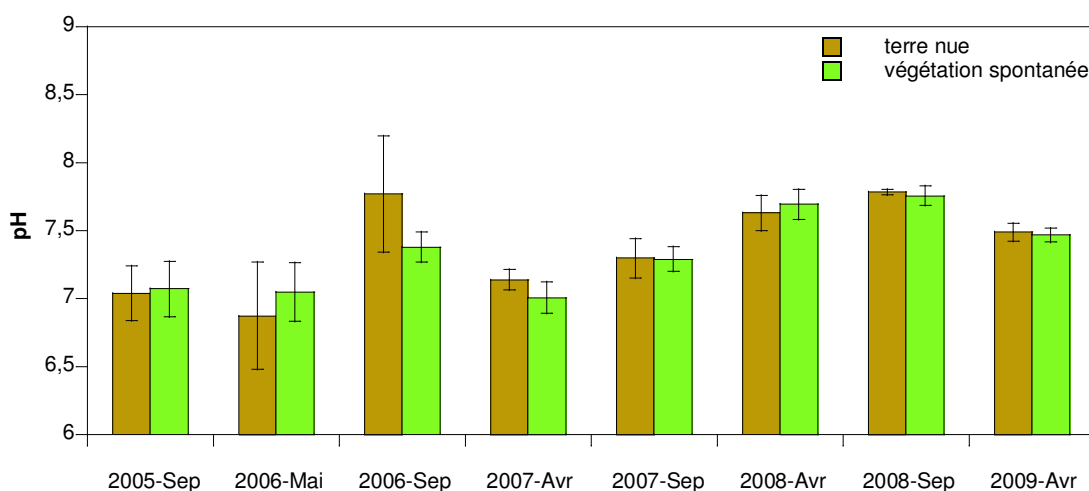


Figure 62 : pH du sol NM des parcelles lysimétriques des modalités TN et VS.

L'évolution du sol NM en conditions naturelles et pendant une durée de trois ans induit l'augmentation de son pH. Cependant, le développement d'une végétation spontanée sur ce sol n'affecte pas l'évolution du pH par rapport au même sol laissé nu. Le sol NM installé en parcelles lysimétriques n'étant pas fertilisé, cette gestion ne favorise pas une variation de pH rhizosphérique. En effet, c'est notamment l'absorption de l'azote sous forme ammonium et nitrate qui induit respectivement la libération de protons et d'ions hydroxydes.

1.3. Evolution de la teneur en HAP dans le sol NM végétalisé et nu

Nous venons de voir que le développement d'une végétation spontanée sur le sol NM ne modifie pas le pH du sol dans le temps imparti par l'expérience. Nous avons vérifié l'effet de cette même végétation spontanée sur la dissipation des HAP. Dans le sol NM laissé nu (TN) et avec une végétation spontanée (VS), la diminution de la teneur en HAP devient significative après 31 mois en parcelle lysimétrique (Figure 63). Le taux de dissipation de la somme des 16 HAP EPA est de 23% dans le sol nu et de 26% dans le sol végétalisé. Il n'y a aucune différence significative entre ces deux taux de dissipation.

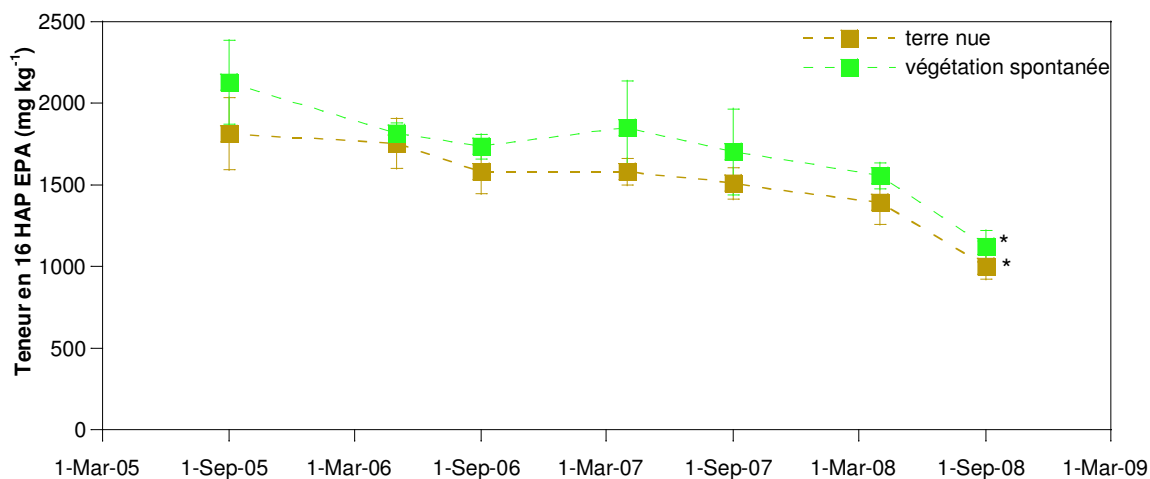


Figure 63 : Evolution de la teneur en HAP (somme des 16 HAP EPA) du sol NM en parcelles lysimétriques.

Les observations faites sur l'évolution de la somme des 16 HAP EPA sont valables pour tous les HAP, quelle que soit leur masse moléculaire. En effet, dans les modalités TN et VS, la tendance de diminution des teneurs en la somme des HAP est similaire à celle observée pour chaque classe de HAP (Figure 64). Dans les deux modalités, les pourcentages de diminution des teneurs en HAP sont compris entre 17 et 32% pour chacune des classes. Même si les tendances de diminution des teneurs en HAP sont similaires pour chaque classe, nous observons que la diminution des teneurs est plus rapidement significative pour les HAP majoritaires à 4 et 5 cycles benzéniques. En effet, le temps nécessaire pour que la diminution des teneurs soit significative est compris entre 6 et 19 mois pour les HAP à 4 et 5 cycles alors qu'elle est comprise entre 21 et 31 mois pour les HAP à 2 et 3 cycles benzéniques.

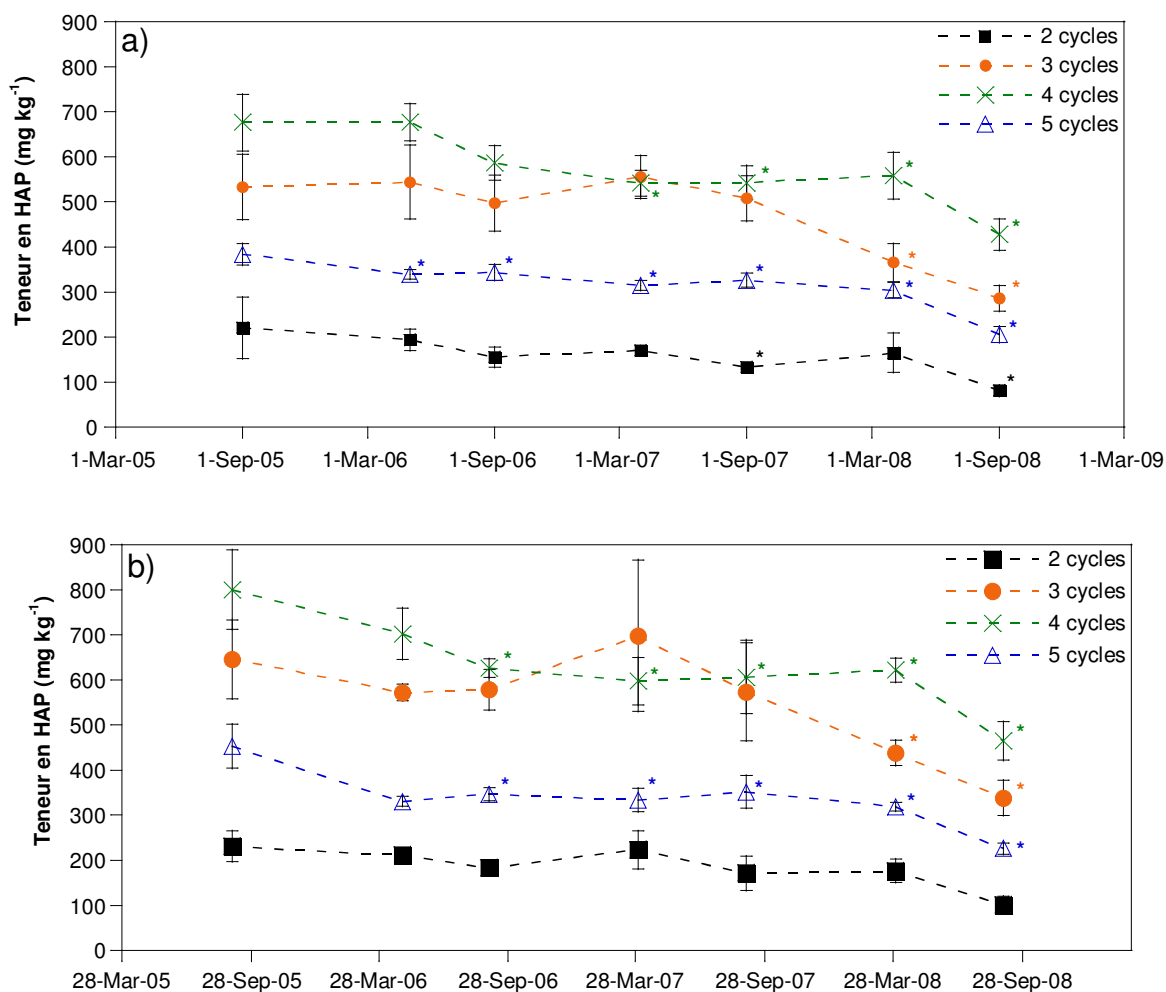


Figure 64 : Evolution des teneurs en HAP à 2, 3, 4 et 5 cycles benzéniques dans le sol NM des parcelles lysimétriques des modalités a) TN et b) VS.

Les courbes d'évolution des teneurs en HAP mettent en évidence des vitesses de dissipation des HAP dépendantes de leur masse moléculaire (Figure 65). Cette dépendance est significative dans la modalité TN pour laquelle nous observons une faible variabilité des vitesses mesurées. La vitesse de dissipation des HAP à 3 et 4 cycles est donc supérieure à celle des HAP à 2 et 5 cycles benzéniques. Dans la modalité VS, la grande variabilité des vitesses rend non significative leur dépendance avec le nombre de cycles benzéniques. Les vitesses de dissipation varient en fonction des classes de HAP de 1,4 à 6,7 mg kg⁻¹ mois⁻¹. La vitesse moyenne de dissipation de la somme des 16 HAP est de 13,1 et 18,6 mg kg⁻¹ mois⁻¹ dans respectivement les modalités TN et VS. Pour la somme des 16 HAP EPA comme pour chacune des classes, la vitesse de dissipation est légèrement supérieure dans la modalité VS mais cette différence n'est pas significative du fait de la grande variabilité des vitesses pour cette modalité.

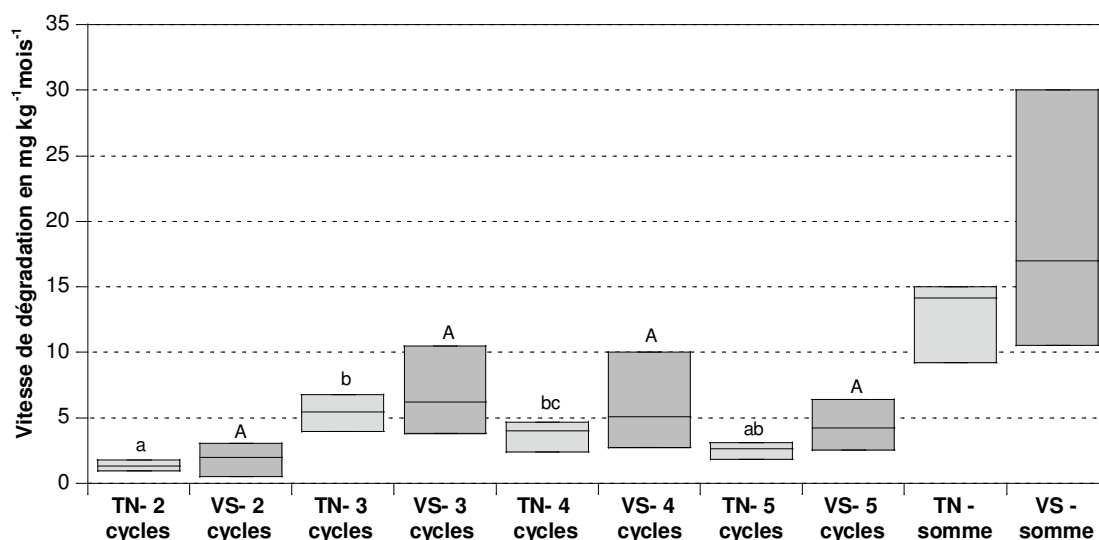


Figure 65 : Vitesses de dégradation des HAP à 2, 3, 4, 5 cycles et de la somme des 16 HAP EPA dans le sol NM des parcelles lysimétriques gérées en terre nue (TN) et végétation spontanée (VS) entre septembre 2005 et septembre 2008.

Malgré la faible disponibilité des HAP dans le sol NM, nous avons vu qu'une dégradation significative de ces composés était visible après 31 mois de mise en parcelle. La faible disponibilité n'empêche donc pas une atténuation naturelle des sols de friches industrielles contaminés par des HAP. Cette dissipation est dépendante de la masse moléculaire des HAP. Les vitesses de dégradation sont supérieures pour les HAP à 3 et 4 cycles par rapport aux HAP à 2 et 5 cycles. Ce résultat de dissipation est cependant contradictoire avec la mesure de disponibilité décrite dans le chapitre 4. En effet, nous avons montré que la disponibilité des HAP variait en fonction de la masse moléculaire de la manière suivante : 2 cycles > 3 cycles = 4 cycles = 5 cycles (Figure 42). C'est donc la disponibilité des HAP légers à 2 cycles qui est surestimée par rapport à la fraction de ces HAP qui est réellement dégradée *in situ*. Ceci peut s'expliquer par un processus de recharge de la fraction disponible qui est rendue plus difficile pour les HAP légers à cause de leur séquestration à l'intérieur des matières organiques anthropogéniques. Pour les HAP plus lourds, la recharge de la fraction disponible est plus rapide car elle dépend majoritairement d'un mécanisme de désorption. Les vitesses de dissipation mesurées dans ce même sol sur lequel nous avons laissé se développer une végétation spontanée sont légèrement supérieures (mais non significatives) à celles dans le sol sans végétation. La grande variabilité des vitesses de la modalité VS prouve qu'une hétérogénéité spatiale de la contamination se crée au cours du temps. En effet, en certains points des parcelles lysimétriques soumis à l'influence des plantes, les vitesses de dégradation sont supérieures à d'autres points non rhizosphériques. En effet, la distinction entre ces deux compartiments du sol n'est pas faite lors de l'échantillonnage des terres. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les vitesses de dissipation des HAP dans le sol strictement rhizosphérique sont plus élevées que dans le sol

global. La végétation spontanée qui s'est développée sur le sol NM a localement induit une stimulation de la dissipation des HAP. Cependant, cette stimulation est trop faible pour être détectable à l'échelle de la parcelle. Nous ne pouvons pas ici conclure sur l'effet *in situ* d'une variation de pH rhizosphérique sur la dissipation des HAP. En effet, le pH du sol NM n'est pas influencé par une végétation spontanée, tout comme sa teneur en HAP, sur une durée de 31 mois. Ce résultat est en accord avec la bibliographie. Différents auteurs ont observé que la dissipation des HAP dans un sol d'ancienne usine à gaz ou de cokerie n'était pas influencée par sa végétalisation pendant 1 an (Cofield et al., 2007), 2 ans (Henner, 2000) et même 3 ans (Ahn et al., 2005). Ce résultat confirme donc qu'une végétation spontanée ne modifie pas ou peu la disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles. Avec la poursuite de l'expérimentation *in situ*, il sera possible de conclure quant à l'impact à long terme de la végétalisation des parcelles sur l'évolution des HAP. Mais il est préférable de concentrer nos efforts sur la recherche d'espèces végétales capables de modifier le pH du sol ou sa concentration en acides organiques.

Avant de nous concentrer sur la recherche d'espèces végétales capables de modifier le pH du sol, il nous est indispensable de nous assurer qu'une modification à long terme du pH du sol a pour effet une variation de la dissipation des HAP.

2. Effet à long terme d'une variation de pH dans le sol AUG

Les sols AUG 1 et AUG 2 correspondent au sol AUG respectivement non chaulé et chaulé et installé dans les bacs lysimétriques. De 1998 à 2000, ce sol a été traité selon cinq modalités différentes (sol nu, sol planté de ray-grass, sol planté de luzerne, sol planté de ray-grass et de trèfle violet). L'analyse des bacs (Henner, 2000) avait permis d'aboutir aux résultats suivants :

- i) Les différentes modalités testées (plantées ou non) n'influencent pas les variations du pH du sol entre 1998 et 2000.
- ii) Les différentes modalités n'ont pas d'impact sur la dissipation des HAP en deux ans d'expérience.

A partir de 2000, les bacs lysimétriques ont été gérés en atténuation naturelle c'est-à-dire en laissant s'installer une végétation spontanée. Les différentes modalités ne sont donc plus différenciées pour les sols prélevés en 2008. Les résultats présentés ici sont donc des moyennes des 12 bacs lysimétriques contenant le même sol ayant évolué pendant 8 ans en atténuation naturelle.

2.1. Variation de pH induite par une végétation spontanée

Le sol AUG 1, non chaulé, a été le support d'une végétation spontanée de juin 2000 à mars 2008. Pendant ces 8 années, le pH n'a pas évolué significativement (Tableau 25). Ce pH est compris entre 7,7 et 7,8.

Tableau 25 : pH du sol AUG 1 des bacs lysimétriques

Jun 2000	Mars 2008
7,74 (0,03)	7,82 (0,26)

La végétation spontanée qui s'est développée sur le sol AUG non chaulé n'a pas induit la variation de pH durant une mise en bac lysimétrique de 8 ans. Par ailleurs, afin de confirmer que l'activité végétale n'affecte pas le pH du sol, il serait nécessaire de laisser évoluer un sol témoin non végétalisé pendant 8 ans. En effet, il est possible que l'absence de variation du pH observée dans le sol végétalisé soit la conséquence d'une acidification du sol induite par les processus pédogénétiques équilibrée par une alcalinisation induite par le fonctionnement végétal.

2.2. Effet d'un apport de chaux sur la modification du pH

Nous avons vu qu'une végétation non spécifique, c'est-à-dire qui se développe spontanément sur le sol AUG n'affecte pas son pH. Afin de voir l'effet d'une variation de pH du sol sur la dissipation *in situ* des HAP, nous avons étudié l'évolution des teneurs en HAP dans un sol dans lequel le pH a été modifié chimiquement. La modification du pH du sol a été induite par l'apport de CaO (chaux) en 1998. Rappelons que le sol AUG est, parmi les trois sols de friches industrielles, celui dans lequel une augmentation du pH induit le plus fort accroissement de la disponibilité des HAP.

Le chaulage a augmenté le pH de 1,6 unités (7,7 à 9,4). Dix ans après, le pH est identique à celui du sol AUG 1. Cet abaissement de pH est la conséquence de la lixiviation des ions Ca^{2+} .

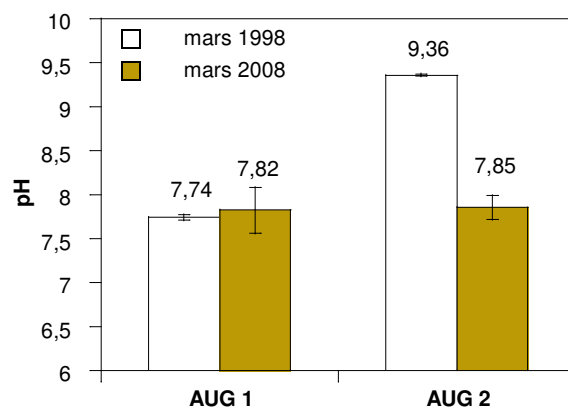


Figure 66 : pH des sols AUG 1 (non chaulé) et AUG 2 (chaulé) lors de leur mise en bac (1998) et au moment de leur mesure en 2008.

2.3. Effet du chaulage sur la dissipation des HAP

Lors de sa mise en bacs lysimétriques, le sol AUG 2 chaulé était plus concentré en HAP que le sol AUG 1. La somme des 16 HAP EPA était de 1315 mg kg^{-1} dans le sol AUG 2 contre 805 mg kg^{-1} dans le sol AUG 1 (Figure 67). Pendant les 26 premiers mois, la dissipation des HAP était beaucoup plus élevée dans le sol AUG 2 initialement chaulé. En mai 2000, les concentrations en HAP dans les deux sols étaient proches. Elles étaient respectivement de 441 et 550 mg kg^{-1} dans les sols AUG 1 et AUG 2. Entre mai 2000 et mars 2008, la teneur dans le sol AUG 1 n'a plus évolué alors qu'elle a continué à décroître dans AUG 2. En mars 2008, le sol chaulé (AUG 2) présente une concentration en HAP plus faible que le sol non chaulé (AUG 1). La différence entre ces deux sols est notamment significative pour les HAP à 3 et 4 cycles benzéniques et pour la somme des 16 HAP EPA.

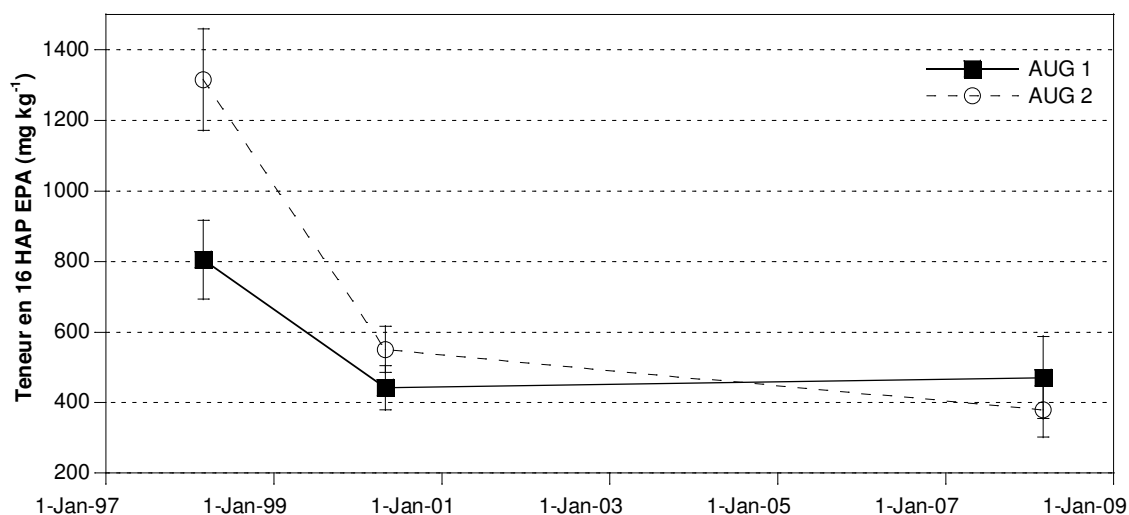


Figure 67 : Teneur en la somme des 16 HAP EPA dans les sols AUG 1 (non chaulé) et AUG 2 (chaulé) installés en bacs lysimétriques.

L'évolution différente des sols est la conséquence de vitesses de dégradation variables selon que le sol ait été chaulé ou non (Figure 68). Pendant les deux premières années suivant la mise en place des bacs lysimétriques, les vitesses de dégradation des HAP sont relativement élevées. Elle est de $14 \text{ mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$ pour la somme des HAP dans le sol AUG 1. Notons que cette vitesse est proche mais inférieure à celle mesurée dans le sol NM végétalisé ($17 \text{ mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$). Étant donné que la vitesse de dissipation des HAP est la plus élevée après la mise en place de nouveaux dispositifs et qu'elle décroît dans le temps, la vitesse de dissipation plus élevée dans le sol NM par rapport au sol AUG est cohérente avec le classement des disponibilités en HAP établi dans les chapitres précédents. Au moins pour les sols NM et AUG, la valeur de disponibilité mesurée avec le protocole décrit dans le chapitre 3 est corrélée à la vitesse de dissipation *in situ*. Comme dans le sol NM, les vitesses de dissipation des HAP à 3 et 4 cycles sont supérieures à celles des HAP à 2 et 5 cycles. Pendant ces deux premières années, la vitesse de dissipation de la somme des HAP dans le sol AUG 2 est double par rapport au sol AUG 1 ($29 \text{ mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$). L'augmentation la plus élevée du taux de dissipation par le chaulage est obtenue pour les HAP à 3 cycles (x 3,5) puis pour les HAP à 4 cycles (x 1,6) et elle est minime pour les HAP les plus légers. La vitesse de dissipation des HAP à 5 cycles est quasi nulle dans les deux sols AUG 1 et 2. De 2000 à 2008, les vitesses de dissipation sont devenues nulles dans le sol non chaulé. Dans le sol chaulé, elle est toujours proche de $2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$ pour la somme des HAP et est comprise entre 0,5 et 1 pour les HAP à 3 et 4 cycles benzéniques.

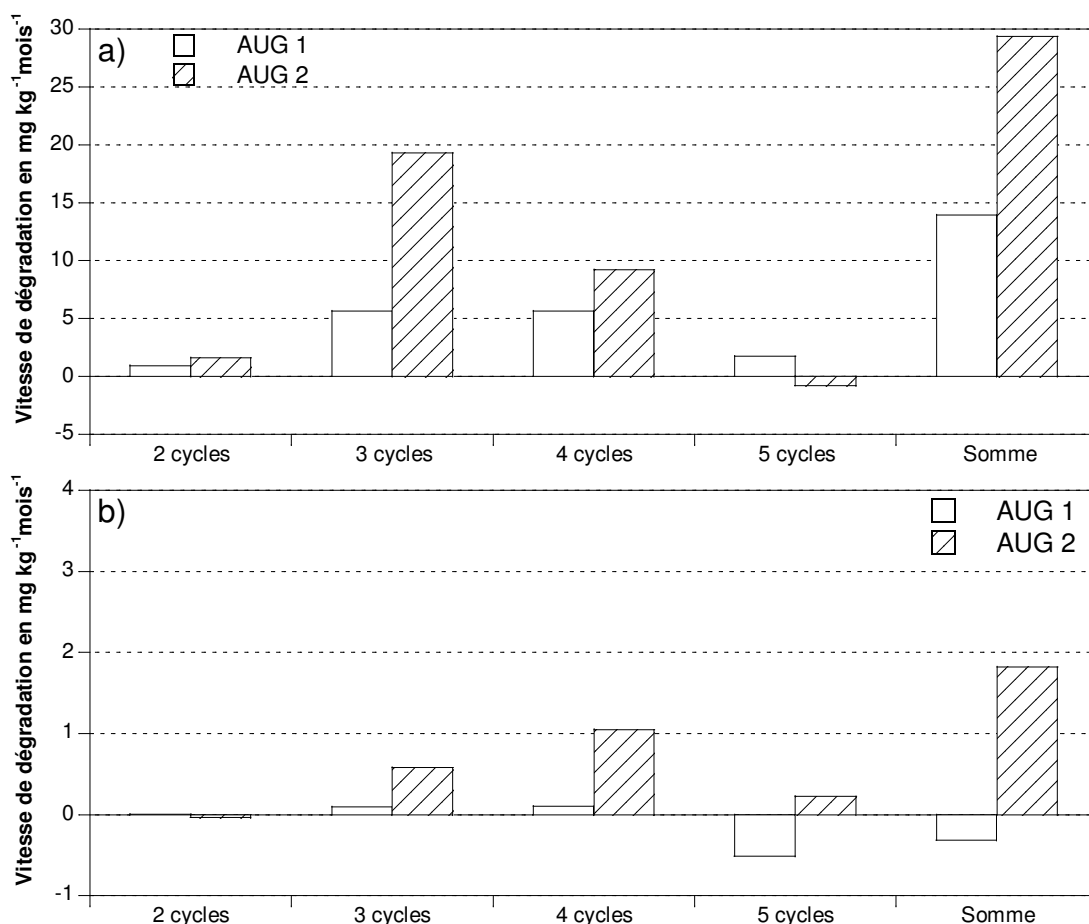


Figure 68: vitesse de dégradation dans les sols AUG 1 et AUG 2 installés en bacs lysimétriques de a) 1998 à 2000, b) 2000 à 2008

L'apport de chaux dans le sol AUG a induit une augmentation de pH de 1,6 unités, proche de l'alcalinisation que nous avons créée dans l'expérience en suspension de sol. Cette augmentation de pH engendre une forte augmentation de la vitesse de dégradation des HAP. En effet, comme nous l'avons déjà expliqué, une alcalinisation du sol induit une diminution des forces de sorption entre la matrice solide et les HAP et induit également une décondensation des substances humiques et une diminution de leur lien avec les argiles au sein du complexe argilo-humique. Pourtant, l'apport de chaux engendre l'apport de forte quantité de Ca dans le sol, ces cations étant responsables de la cohésion des matières organiques. Dix ans après le chaulage du sol, la chaux a été dissoute et le pH a retrouvé son état initial. Pourtant, l'effet de la chaux perdure et les vitesses de dégradation restent plus élevées que dans un sol témoin. Le sol n'est donc pas revenu à son état initial et la matrice solide conserve son état déstructuré. Dans l'expérience en laboratoire, l'effet pH était similaire sur la totalité des HAP alors qu'il est ici principalement visible sur les HAP à 3 et 4 cycles benzéniques. Les HAP à 2 cycles benzéniques ont atteint des teneurs très faibles après 2 ans de mise en bac ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$). Il est probable que cette concentration résiduelle soit très fortement liée ou séquestrée dans la matrice organique et

aucune modification des paramètres du sol ne peut permettre leur mise à disponibilité. Ensuite, la dissipation des HAP à 5 cycles n'est pas autant stimulée que celle des autres HAP car la disponibilité n'est donc pas leur facteur limitant. Les HAP lourds sont des composés difficilement absorbés et dégradés par les micro-organismes du sol. Le fait d'augmenter leur disponibilité ne suffit donc pas à dépasser leur récalcitrance.

L'augmentation du pH du sol a donc un effet important sur la dissipation des HAP du sol AUG. Ce résultat est en cohérence avec les résultats précédents et tend à prouver qu'une augmentation de la disponibilité se traduit *in situ* par une augmentation du taux de dégradation. Une plante capable d'alcaliniser sa rhizosphère serait donc bénéfique pour décontaminer des sols de friches industrielles.

3. Mise en culture de sols de friches industrielles avec des plantes exsudant des acides organiques

Après avoir mis en évidence l'effet positif du pH sur la dissipation des HAP, nous allons vérifier l'effet des acides organiques démontré avec les expériences en batch. Pour atteindre cet objectif, nous allons étudier l'effet d'une plante connue pour libérer des quantités élevées d'acides organiques sa rhizosphère : le lupin blanc.

3.1. Germination de *Lupinus albus*

Avant la mise en pot des graines de lupin blanc, nous avons testé leur capacité de germination sur les trois sols de friche étudiés. Nous avons comparé les taux de germination obtenus à ceux observés dans des conditions témoins optimales.

Les graines de lupin blanc commencent à germer 72 h après leur mise en place dans des boîtes de Pétri témoins. Le taux de germination atteint 92% après 144 h soit 6 jours d'incubation (Figure 69). Sur les sols NM et AUG, la germination commence dès le deuxième jour pour atteindre un taux final de germination de respectivement 83 et 59%. Sur le sol HOM, les premières germinations apparaissent au quatrième jour. Après 6 jours, le taux de germination est de 74%.

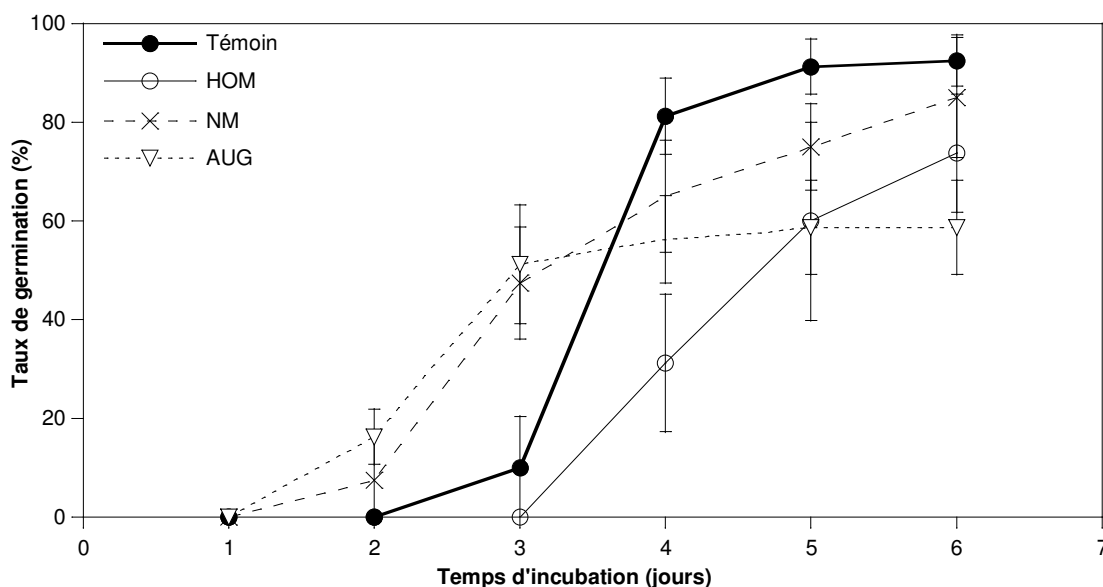


Figure 69 : Test de germination du lupin dans les trois sols de friches étudiés et dans les boîtes de Pétri témoins.

Le taux de germination est inférieur dans les trois sols de friches industrielles au taux de germination obtenu en boîte de Pétri témoin. Ce résultat est significatif dans les sols HOM et AUG. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce phénomène. Les sols de friches industrielles contiennent de nombreux contaminants organiques et métalliques pouvant être toxiques pour la germination du lupin blanc. Cependant, cette hypothèse n'est pas la plus probable. Les sols de friches industrielles sont des matrices très hydrophobes. Il est possible que l'eau d'humidification du sol ait du mal à être transférée du sol vers les graines présentes en surface. Or, la réussite de la germination dépend de l'absorption d'eau par les graines et ce, avant que l'humidité du système n'entraîne un développement microbien et notamment des moisissures affectant l'intégrité de celles-ci. Cependant, les taux de germination sont suffisamment élevés dans les trois sols (> 50%) pour envisager une culture en pots.

3.2. Croissance du lupin dans les sols de friches industrielles

Nous nous sommes limités à une description qualitative de la croissance du lupin. Nous avons observé dans le sol un taux de germination plus faible que dans les boîtes de Pétri. Dans certains cas, un second semis a été nécessaire. Les plantes se sont développées dans les sols NM et AUG (Figure 70).

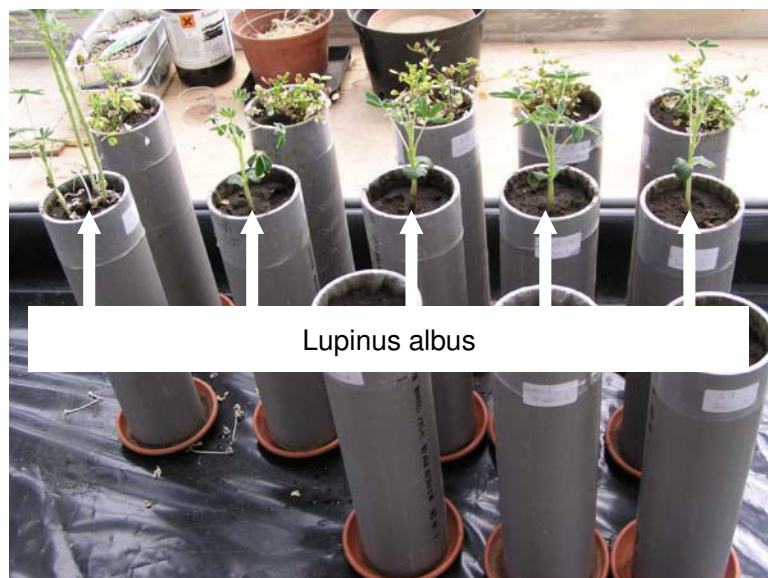


Figure 70 : Photographie des plants de lupin blanc en phase de croissance dans le sol NM.

Dans le sol HOM, les plants sont rapidement affectés par une chlorose des tissus induisant la mort de la plante (Figure 71).



Figure 71 : Plant de lupin blanc (*Lupinus albus*) atteint de chlorose sur le sol HOM.

Dans les sols NM et AUG, les lupins atteignent la floraison en 2 mois (Figure 72). La période de 5 mois de l'expérience (de mars à juillet 2009) a donc permis la réalisation de deux cycles de culture consécutifs sur les sols NM et AUG alors que l'expérience sur le sol HOM a été abandonnée. A noter que le sol HOM contient une forte teneur en calcaire (384 g kg^{-1}) ; or, le lupin blanc est une espèce calcifuge. Le calcaire n'affecte pas la germination du lupin mais il inhibe sa croissance. Il existe un seuil critique de 25% de CaCO_3 total à partir duquel les

symptômes de chlorose apparaissent sur le lupin blanc (Duthion, 1992). La teneur en calcaire dans le sol HOM est 12 fois supérieure à ce seuil. Il n'est donc pas possible de cultiver cette espèce végétale sur le sol HOM.



Figure 72 : Plant de lupin blanc (*Lupinus albus*) au stade floraison.

Malgré l'observation d'une croissance végétale dans deux des sols, la biomasse aérienne et racinaire produite reste limitée. Les plants montrent des signes visibles de stress.

Dans les sols NM et AUG, les conditions du sol permettent une culture du lupin mais la croissance n'est pas optimale. La teneur en calcaire est de 32‰ dans le sol NM et 70‰ dans le sol AUG. Ces teneurs supérieures au seuil critique de 25‰ sont donc néfastes à la croissance d'une plante calcifuge. Ces deux sols contiennent aussi de fortes teneurs en polluants qui peuvent avoir un effet toxique sur la croissance même si cette toxicité n'a pas ou peu été détectée à la germination. L'hydrophobicité des sols peut également être un facteur limitant. En effet, les sols sont difficiles à humidifier de façon homogène et il est fort probable que cela affecte l'accès à l'eau des racines. Enfin, nous avons observé que le sol devenait de moins en moins meuble au cours de l'expérience. Après 5 mois d'expérience, les deux sols et surtout NM sont devenus très durs. Ce durcissement a rendu la pénétration racinaire du lupin très difficile et explique majoritairement la faible production de biomasse racinaire, en particulier au cours du deuxième cycle de culture. Ce phénomène de durcissement est probablement lié à l'hydrophobicité des sols. Il n'est cependant pas observé avec les mêmes sols installés en bacs ou en parcelles lysimétriques. La présence de méso et de macrofaune des sols comme les lombricidés permet une bioturbation des sols. Celle-ci est à l'origine de l'homogénéisation de l'humidité dans les sols et de leur ameublissement. Nous pouvons donc conclure que dans des conditions réelles de culture, le lupin blanc dans ces sols présenterait un développement racinaire et aérien plus importants.

3.3. Variation de pH du sol rhizosphérique induite par le lupin

Suite à l'arrêt des cultures sur les sols NM et AUG, nous avons préparé des échantillons moyens du sol global avec les sols témoins c'est-à-dire sans végétaux. Pour les pots contenant des plants de lupin blanc, les échantillons ont été préparés à partir du sol adhérant aux racines. Sur ces échantillons de sol, nous avons mesuré le pH. Dans les deux sols, NM et AUG, nous n'observons aucune différence de pH entre le sol initial, le sol des pots témoins et le sol rhizosphérique des plants de lupin (Tableau 26).

Tableau 26 : pH (avec écarts types) des sols NM et AUG avant la mise en pot (initial), dans la modalité témoin (sans plante) et dans la modalité lupin (sol rhizosphérique).

	NM	AUG
Initial	7,70 (0,01)	7,96 (0,01)
Témoin	7,79 (0,09)	7,99 (0,00)
Lupin	7,71 (0,02)	8,01 (0,03)

Les deux sols de friche étudiés ont des pH proches. Ils sont de respectivement 7,70 et 7,96 pour NM et AUG respectivement. La durée de culture de 5 mois est insuffisante pour que la seule activité biologique du sol permette de faire varier ce paramètre. Le fonctionnement végétal des plants de lupin blanc n'induit pas de variation de pH dans le compartiment rhizosphérique. Pourtant, le lupin est connu pour exsuder de grandes quantités d'acides organiques et notamment de l'acide citrique afin de favoriser l'absorption de phosphore (Dinkelaker et al., 1989) mais aussi de nutriments comme le manganèse (Marschner, 1991). Les sols NM et AUG contiennent 116 et 82 mg kg⁻¹ de P₂O₅ (selon méthode Olsen NF ISO 11263), considéré comme étant le phosphore assimilable. Ces concentrations sont très élevées par rapport à la valeur seuil d'environ 15 mg kg⁻¹ de phosphore assimilable qui permet de définir un sol comme carencé en phosphore. Les fortes teneurs en phosphore sont très probablement induites par l'apport dans les sols de scories de déphosphoration issues de l'activité des hauts-fourneaux. Dans ces conditions, le lupin exsude peu d'acides organiques pour l'acquisition du phosphore. Nous n'avons pas les données concernant les teneurs assimilables des autres nutriments comme le manganèse. Nous pouvons supposer qu'elles sont faibles, compte tenu du pH élevé des sols. Il est donc possible que le lupin exsude des acides organiques dans le sol pour l'acquisition de ces nutriments. Les deux hypothèses sont donc les suivantes : soit il n'y a pas eu libération d'acide citrique par le lupin cultivé sur les sols NM et AUG, soit l'exsudation d'acide citrique a été insuffisante pour faire varier le pH des sols du fait de leur capacité tampon. Dans cette dernière hypothèse, l'absence de variation de pH n'exclut pas le fait que les acides organiques exsudés aient eu une influence sur la matrice solide porteuse de HAP et donc sur la disponibilité des HAP eux-mêmes.

3.4. Effet du lupin sur la dissipation des HAP

Les teneurs en HAP dans le sol initial, le sol témoin et le sol rhizosphérique de lupin après 5 mois de mise en pot sont très proches (Figure 73).

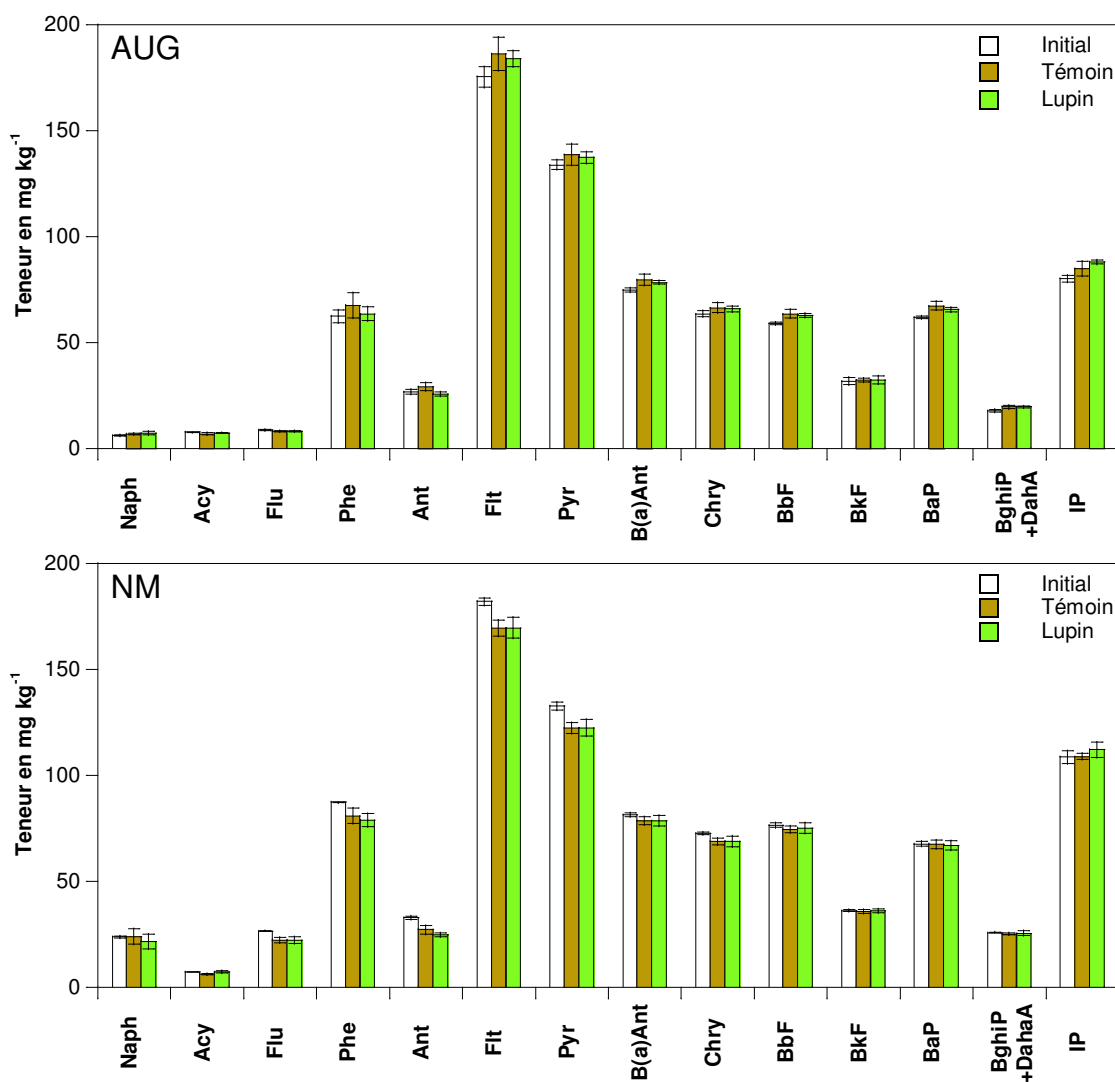


Figure 73 : Teneur en HAP dans le sol avant sa mise en pot (initial), dans les pots témoin (sol non rhizosphérique) et dans les pots plantés de lupin (sol rhizosphérique).

Afin de mieux constater l'évolution des teneurs en HAP, nous avons défini les pourcentages de variation de chacun de HAP (Tableau 27). Dans le sol AUG, la variation des teneurs en HAP est nulle dans la modalité témoin comme dans la modalité lupin et ce, pour la quasi-totalité des HAP. Cependant, nous observons que la mise en pot, avec ou sans lupin, induit une augmentation significative des teneurs en benzo(b)fluoranthène, benzo(a)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène +

dibenzo(a,h)anthracène.

Dans le sol NM, la mise en pot induit également des variations de teneur en HAP. Nous observons une diminution des teneurs en HAP qui est plus forte et significative pour les HAP de poids moléculaire moyen (allant du fluorène au chrysène). La dissipation de l'anthracène dans le sol rhizosphérique du lupin est, en 5 mois, plus élevée que dans le sol non végétalisé. Pour tous les autres HAP, les variations de teneur en HAP sont identiques dans les deux modalités.

Tableau 27 : Pourcentage de variation (%) des teneurs en HAP dans les sols NM et AUG dans les pots témoin et plantés de lupin durant les cinq mois d'incubation.

	AUG		NM	
	Témoin	Lupin	Témoin	Lupin
Naph	12,01	18,82*	1,01	-8,55
Acy	-8,43	-5,60	-12,38*	2,43
Ace	nd	nd	-3,08	-4,41
Flu	-8,40*	-6,83	-15,73*	-15,60*
2 cycles	-2,83	0,60	-4,32	-5,80
Phe	8,26	1,77	-7,32*	-9,58*
Ant	9,09	-4,18	-16,88* ^a	-24,17* ^b
Flt	6,15	4,98	-6,90*	-6,82*
3 cycles	6,95	3,29	-8,16*	-9,51*
Pyr	3,73	2,55	-7,75*	-7,70*
B(a)Ant	6,50*	4,82	-3,56	-3,58
Chry	4,61	3,76	-5,29*	-5,27*
BbF	7,64*	6,58*	-2,65	-1,85
BkF	1,68	1,46	-1,03	-0,53
4 cycles	4,91	3,79	-4,86*	-4,65*
BaP	8,48*	5,60*	-0,36	-1,12
BghiP+DahaA	9,33*	9,74*	-2,53	-1,16
IP	5,88	9,85*	0,18	3,23
5 cycles	7,28*	8,19*	-0,35	1,21
Somme	5,83	4,41	-4,81*	-5,14*

Compte tenu de ces résultats, les vitesses de dissipation sont nulles dans le sol AUG. Elles sont proches dans les deux modalités du sol NM (Tableau 28). Remarquons que la vitesse de dissipation de la somme des 16 HAP dans les pots NM témoin ($11,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$) est proche de celle mesurée dans le sol NM des parcelles lysimétriques sans végétation ($14 \text{ mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$) (Figure 65). Les HAP à 3 cycles présentent les vitesses de dissipation les plus élevées suivis des HAP à 4 puis à 2 cycles. Les HAP à 5 cycles n'ayant pas été dégradés durant les 5 mois, leur vitesse de dissipation est nulle.

Tableau 28 : Vitesses de dissipation des HAP ($\text{mg kg}^{-1} \text{ mois}^{-1}$) dans le sol NM de mars à juillet 2009.

	Témoïn	Lupin
2 cycles	2,14	2,88
3 cycles	4,94	5,75
4 cycles	3,89	3,72
5 cycles	0,14	-0,49
Somme	11,11	11,86

La mise en pot du sol AUG durant une période de 5 mois est trop courte pour que l'on puisse constater une dissipation des HAP. En effet, les HAP dans ce sol présentent une très faible disponibilité ; par conséquent, une diminution significative des teneurs en HAP ne peut être éventuellement observée qu'après une longue période d'incubation. Dans le sol NM, une diminution de la teneur en HAP est visible en une période de 5 mois. La vitesse de dissipation des HAP est d'ailleurs identique dans les pots et dans les parcelles lysimétriques, sauf pour les HAP à 5 cycles. Ces derniers ont en effet une vitesse de dissipation nulle dans les pots alors que ce n'est pas le cas dans les parcelles. Le tassement et le durcissement du sol NM en pot par manque de bioturbation sont un frein à une diffusion optimale de l'eau et de l'oxygène au sein du sol. L'activité biologique est donc très probablement inférieure dans le sol en pot par rapport au même sol en parcelle. La dégradation des HAP très résistants (ceux constitués de 5 cycles benzéniques) dépend de l'activité microbienne. Les conditions des pots ne sont donc pas favorables à leur dégradation.

En 5 mois de culture, l'effet rhizosphérique de *Lupinus albus* sur la dissipation des HAP est faible mais la dissipation de l'antracène est supérieure dans le sol rhizosphérique par rapport au sol global. Nous ne pouvons pas vérifier que l'effet sur la dissipation de l'antracène soit effectivement la conséquence d'une exsudation d'acide citrique. Cependant, une telle variation de dissipation avec une végétation spontanée sur des périodes de culture beaucoup plus longues n'a pas été observée. Or, la caractéristique principale qui différencie le lupin blanc d'une végétation spontanée est sa capacité à exsuder de l'acide citrique.

Les résultats ont été obtenus dans des conditions très défavorables. En effet, le sol sur lequel nous avons pu mesurer l'effet d'une plantation de lupin blanc est celui qui montrait la plus faible sensibilité aux acides organiques dans les expériences de laboratoire. Ensuite, la durée de l'expérience, 5 mois, est très courte et n'a permis que l'implantation dans le sol de deux cycles de culture. Enfin, le manque de bioturbation dans le sol limite la croissance végétale et par conséquent une exsudation limitée et une activité microbienne non optimale.

4. Discussion sur la faisabilité du traitement des sols de friches industrielles par phytoremédiation

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence un effet du pH et des acides organiques sur la disponibilité des HAP. Nous avons montré ici qu'une alcalinisation du sol induit une augmentation de la dissipation des HAP. Nous détenons donc un élément important permettant de supposer une corrélation entre une variation de disponibilité dans une expérience de laboratoire et une variation de la dissipation *in situ*. Cependant, cette information n'est pas suffisante pour conclure en la faisabilité du traitement des sols de friches par phytoremédiation. En effet, la difficulté est désormais de réussir à faire varier les paramètres du sol par l'implantation d'un couvert végétal.

Les plantes modifient la composition de l'environnement racinaire (Nguyen, 2003). Parmi les paramètres affectés par les racines vivantes, le pH montre des variations liées à l'absorption de l'azote, à la respiration, à des stress nutritionnels tels que P ou Zn et, plus généralement à la libération d'acides organiques. Cependant ces variations de pH sont observées dans des sols agricoles aux propriétés différentes des sols de friches industrielles que l'on étudie. Dans les sols NM et AUG, une végétation spontanée se développant pendant respectivement 3 et 10 ans n'influence pas le pH du sol.

La nature carbonatée et donc le fort pouvoir tampon des sols de friches industrielles est la première cause de cette absence d'influence d'une végétation spontanée (Annexe 6). Le sol HOM présente un pouvoir tampon très supérieur aux sols NM et AUG. La modification du pH de ce sol est encore plus difficile et peu probable par l'implantation d'un couvert végétal non spécifique.

Les espèces végétales installées de manière spontanée interviennent aussi dans l'absence d'effet sur le pH du sol. Ces espèces exsudent probablement peu de composés susceptibles de modifier le pH. En effet, une libération de protons ou d'ions hydroxydes passe par l'absorption de grandes quantités d'azote sous forme minérale. Un relevé floristique sur les bacs lysimétriques permettrait d'affirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Malgré l'allongement de l'expérience par rapport à celle de la littérature (Ahn et al., 2005 ; Cofield et al., 2008), nous confirmons qu'une végétation non spécifique sur un sol de friche ne permet pas de modifier les paramètres chimiques du sol, la disponibilité des HAP et donc leur dissipation. Les effets physiques induits par la pénétration racinaire ne suffisent donc pas à modifier la disponibilité des HAP dans les sols NM et AUG. Il est aussi possible que les effets physiques soient annulés par l'agrégation stimulée par la rhizodéposition de carbone et l'activité microbienne rhizosphérique (Corgie et al., 2003).

Le pH du sol n'est pas modifié par une végétation spontanée. Il est important de trouver des modes de cultures permettant de faire varier ce pH. Cela passe tout d'abord par la recherche

d'espèces végétales libérant de grandes quantités de protons ou d'ions hydroxydes et développant un réseau racinaire dense. Par exemple, le rooibos (*Asphalathus linearis*) est un arbuste d'Afrique du sud capable d'alcaliniser sa rhizosphère par la libération de grandes quantités d'ions hydroxydes (Dakora et Phillips, 2002). Il faut également tester l'apport d'engrais comme l'ammonium pour stimuler la libération d'ions hydroxyde dans la rhizosphère par exemple.

Comme les espèces non spécifiques ne parviennent pas à modifier les paramètres chimiques du sol, nous avons testé l'implantation sur les sols de friches industrielles d'une plante particulière, le lupin blanc (*Lupinus albus*). Cette espèce est connue pour acidifier le sol en libérant de grandes quantités d'acide citrique (Wasaki et al., 2005). Nous avons précédemment démontré que l'acide citrique dans le sol avait la propriété d'accroître la disponibilité des HAP en chélatant les cations du sol. La mise en culture dans les sols NM et AUG a duré 5 mois, ce qui est très court par rapport aux expériences à long terme menées avec une végétation spontanée. Pourtant, malgré cette courte durée de culture, nous avons observé une vitesse de dissipation de l'antracène supérieure dans le sol NM rhizosphérique par rapport au sol NM global. Le lupin blanc a donc bien influencé la disponibilité d'un des 16 HAP EPA. Notre étude est la première montrant un effet direct des propriétés chimiques de la rhizosphère sur la dissipation des HAP. Ce résultat est encourageant et donne de nouvelles voies de recherche pour prouver la faisabilité de la phytoremédiation.

Cependant, nous n'avons pas pu mettre en évidence le facteur influencé par le lupin blanc à l'origine de cette variation de dissipation. Le pH des sols NM et AUG n'est pas influencé en 5 mois par le lupin blanc alors que cette espèce modifie le pH des sols agricoles (Weisskopf et al., 2005). La variation de dissipation n'est donc pas un effet pH. Il est cependant probable que l'effet rhizosphérique du lupin blanc soit la conséquence de la libération d'acide citrique. Cet acide citrique a pu avoir une influence sur la structure du sol et la disponibilité des HAP sans affecter le pH des sols du fait de leur pouvoir tampon élevé. Il est donc nécessaire de mesurer directement dans la solution du sol, les teneurs en acide citrique. Pour cela, il serait nécessaire d'utiliser un dispositif avec des microseringues permettant de prélever la solution du sol au plus près des racines. De tels dispositifs ont déjà été testés par différents auteurs (Dieffenbach et Matzner, 2000 ; Wang et al., 2001). De plus, comme l'exsudation d'acide citrique est liée à un stress nutritionnel, il est nécessaire de mettre en relation les flux d'acide de la racine vers la rhizosphère avec les teneurs en phosphore et manganèse assimilables. De plus, la réponse du lupin à une carence nutritionnelle peut également être mise en évidence par l'observation des racines protéoides. Ces racines très ramifiées sont une zone de forte exsudation d'acides organiques (Egle et al., 2003 ; Shu et al., 2007).

Avant de conclure en l'utilisation possible du lupin blanc pour la phytoremédiation des sols de friches industrielles, une expérience à long terme doit être menée. Des dispositifs de grandes

tailles permettront de faciliter la croissance du lupin blanc par rapport aux expérimentations en pots du fait de la bioturbation empêchant le durcissement des sols. Il serait également intéressant de tester la végétalisation des trois sols étudiés par des espèces exsudant des acides organiques mais étant non calcifuges comme le pois chiche (*Cicer arietum*) (Neumann et Romheld, 1999).

Conclusion

Nous avons montré que les vitesses de dissipation de HAP dans les sols NM et AUG sont corrélées à la disponibilité mesurée en laboratoire. Or, la fraction disponible en HAP se recharge au cours de sa dégradation, ce qui induit une faible évolution de la disponibilité dans le temps. Ces constats sont des premiers éléments permettant de montrer que la variation de la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle se traduit par une variation dans le même sens de leur dissipation *in situ*.

Cette relation entre disponibilité et dissipation des HAP a également été montrée sur un sol dont le pH a artificiellement été augmenté par chaulage. Dans ce sol chaulé, la vitesse de dissipation des HAP est double par rapport à un sol dans lequel le pH n'a pas été modifié. Le chaulage des sols de friches industrielles pourrait donc être utilisé pour accélérer la dégradation des HAP dans une gestion par atténuation naturelle.

Les sols de friches industrielles ont un fort pouvoir tampon. Celui-ci limite beaucoup les variations de pH induites par une végétation spontanée. Une végétation spontanée sur les sols NM et AUG pendant 3 et 10 ans n'en affecte pas le pH. C'est une des raisons pour lesquels la vitesse de dissipation des HAP n'est pas modifiée dans de telles modalités.

Il est nécessaire d'envisager une modification de la concentration en acides organiques dans la rhizosphère en plus de la modification de son pH afin d'affecter la disponibilité et donc la dissipation des HAP. Le lupin blanc est reconnu pour libérer beaucoup d'acide citrique dans sa rhizosphère. La succession de deux cycles culturaux de lupin sur le sol NM augmente la vitesse de dissipation de l'anthracène dans le compartiment rhizosphérique. Les résultats sont encourageants quant à l'utilisation du lupin blanc dans une démarche de phytoremédiation des sols de friches industrielles. Nous devons désormais confirmer que l'acide citrique libéré par les racines du lupin est à l'origine de cette variation de dissipation.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La compréhension de l'évolution des polluants dans les sols est une condition nécessaire pour l'évaluation des risques et l'identification des moyens de remédiation des sols pollués. Les contaminations anciennes par des HAP constituent l'un des verrous majeurs à lever pour la compréhension de la dynamique des polluants dans les sols. Ces polluants sont très présents dans les sites ayant abrité des activités de cokéfaction (cokeries pour la sidérurgie, usines à gaz). Ces friches industrielles occupent de très grandes surfaces à l'échelle du globe et les mutations économiques ont amené à des besoins de connaissances sur l'état et l'évolution HAP qu'ils recèlent afin d'améliorer leur gestion.

Le comportement et l'évolution des HAP sont contrôlés par leur disponibilité, c'est-à-dire leur potentialité à subir des processus physico-chimiques et biologiques conduisant à leur dissipation. Sur la base des connaissances existantes, nous nous sommes fixés quatre objectifs principaux au cours de ce travail de thèse :

- ✓ la définition d'un protocole de mesure de la disponibilité des HAP adapté au contexte particulier des sols de friches industrielles dans lesquels les polluants ont subi de nombreux processus, globalement dénommés "vieillissement" ou "aging",
- ✓ l'identification de facteurs de contrôle de la disponibilité des HAP au sein de ces sols,
- ✓ l'évaluation de l'influence de l'activité rhizosphérique au travers de deux paramètres que sont le pH et la teneur en acides organiques sur la disponibilité des HAP,
- ✓ la validation *in situ* de l'effet d'un environnement rhizosphérique sur l'évolution des teneurs en HAP.

En faisant appel à des sols provenant de sites d'anciennes cokeries et usines à gaz, nous avons pu clarifier les points suivants :

Un protocole de mesure de la disponibilité

Nous proposons un protocole de mesure de la disponibilité utilisant une résine Tenax, testé sur trois sols de friches industrielles. Ce protocole s'est avéré pertinent pour déterminer le niveau de disponibilité des HAP dans des conditions de fort « vieillissement » de la pollution. Il est plus adapté que les approches plus classiques, parfois plus lourdes à mettre en œuvre. En effet, l'incubation ne rend compte que de la fraction effectivement biodégradée, celle-ci étant généralement trop faible dans les sols de friches industrielles pour être détectée. L'extraction par un solvant surestime très fortement les teneurs disponibles et ne permet pas de discriminer les résultats en fonction de la masse moléculaire des HAP. L'extraction des HAP disponibles par

résine Tenax possède de plus les qualités indispensables pour proposer cette méthode à la normalisation : sensibilité, reproductibilité et facilité de mise en œuvre.

Les facteurs de contrôle de la disponibilité

L'étude de la nature et de la répartition de la matière organique au sein de la structure des sols de friches industrielles a ensuite montré que les HAP ne sont pas distribués de façon homogène au sein de la matrice solide. Ils sont pour l'essentiel associés à la matrice de "*black carbon*", principale source de pollution dans ces sols et regroupant des matières organiques comme le charbon et le goudron de houille. Ce *black carbon* se retrouve aujourd'hui réparti dans toutes les fractions granulométriques des sols. Nous avons donc montré que, comme le vieillissement de la contamination, la présence de *black carbon* dans les sols de friches industrielles est une cause majeure de la faible disponibilité des HAP. La taille des particules de *black carbon* est le premier facteur de contrôle de la disponibilité des HAP. Elle augmente avec la diminution de la taille des agrégats, variant de 8 à 25% des fractions les plus grossières vers les fractions les plus fines. Le niveau d'agrégation et donc l'intégration du *black carbon* dans les agrégats du sol sont le deuxième facteur de contrôle important de la disponibilité des HAP. La désagrégation par la dissolution des ciments assurant la cohésion des agrégats peut ainsi augmenter la disponibilité des HAP.

Effet du pH et des acides organiques sur la disponibilité des HAP

L'analyse de la littérature avait fait apparaître l'importance du pH et des exsudats racinaires dans le contrôle de la disponibilité des HAP. Nous avons démontré que les variations du pH du sol s'accompagnent de changements de la disponibilité des HAP. Elles agissent à deux niveaux sur i) les forces de sorption des molécules organiques sur la matrice du sol ii) le système calco-carbonique intervenant dans la cohésion des agrégats. Ainsi, dans la majorité des cas, une acidification entraîne la diminution de la disponibilité des HAP, tandis qu'une augmentation de pH se traduit par une augmentation de la disponibilité. Dans les sols très calcaires, l'augmentation de disponibilité induite par la dissolution des ciments du sol en conditions acides devient majoritaire par rapport aux modifications des forces de sorption.

L'accent a été mis sur un groupe de molécules présent dans les exsudats en raison de leur réactivité avec les composés du sol. Nous démontrons ainsi que les acides organiques complexants modifient la disponibilité des HAP. L'acide citrique, qui possède de telles propriétés complexantes, entraîne une forte augmentation de la disponibilité des HAP (+40%). Les processus de complexation des cations, notamment le Ca^{2+} , contribuent au réarrangement des agrégats du sol et modifient donc la surface d'échange entre la matrice solide et la solution du sol.

Effet des paramètres rhizosphériques sur la dissipation in situ des HAP

L'intégration des processus modifiant la disponibilité des HAP nous a amenés à considérer le système sol-plante, dans la perspective d'établir des méthodes pour influencer l'évolution des HAP à long terme. Nous avons en effet montré une corrélation entre la fraction disponible et la fraction effectivement dissipée *in situ*. A l'aide d'essais d'atténuation naturelle de longue durée, nous démontrons qu'une augmentation durable du pH par chaulage entraîne le doublement de la vitesse de dissipation des HAP sur 10 ans. La modification du pH par la seule implantation d'un couvert végétal n'est pas observée lors d'essais à long terme. Le fort pouvoir tampon des sols de friches industrielles limite l'évolution de ce paramètre. Nous expliquons ainsi pourquoi une végétation spontanée ne parvient pas, en 3 ans, à affecter la vitesse de dissipation des HAP.

Afin de proposer une stratégie de remédiation utilisant des plantes cultivées, nous avons testé une espèce réputée pour sa capacité à modifier le pH et la concentration en acides organiques (notamment acide citrique) de sa rhizosphère. L'implantation de lupin blanc (*Lupinus albus*) sur un sol de friche contaminé par les HAP nous a permis de mettre en évidence une augmentation significative de la dissipation des HAP par rapport au même sol non végétalisé. Là encore, les résultats obtenus avec des acides organiques au laboratoire permettent au travers du choix d'une espèce végétale aux propriétés d'exsudation spécifiques de proposer un mode de gestion favorable à la dissipation de la contamination.

L'ensemble de ces résultats converge vers la nécessité d'une prise en compte indispensable des processus rhizosphériques dans la prévision du devenir à long terme des HAP dans les sols. Ils représentent une avancée significative permettant de considérer un nouveau schéma conceptuel d'évolution des HAP des sols de friches industrielles soumis aux conditions rhizosphériques. La disponibilité est la propriété clé qui contrôle cette évolution. Les éléments apportés ici démontrent l'intérêt d'une conduite des sols de friches industrielles en atténuation naturelle favorisée par le chaulage des sols et en phytoremédiation, notamment rhizodégradation, en utilisant des espèces libérant des acides organiques. Ces deux modes de gestion se traduisent par une dissipation accrue des HAP.

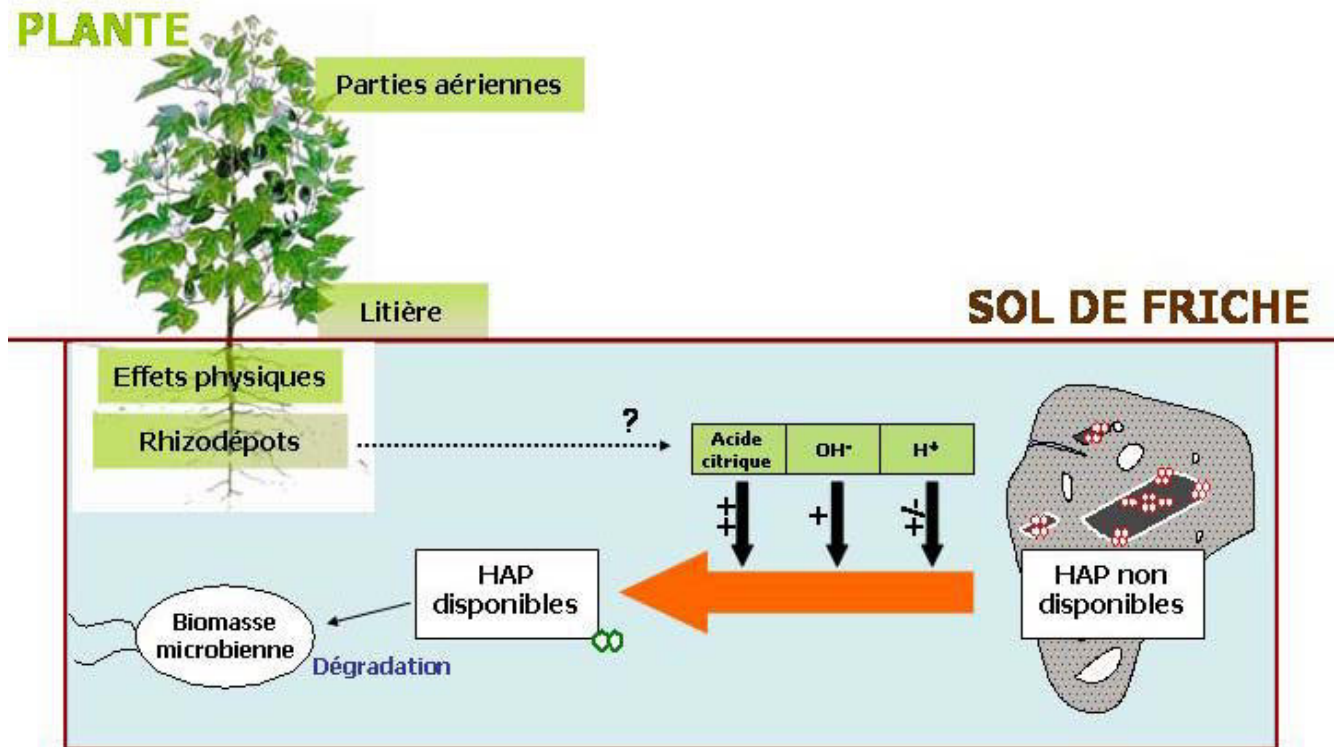


Figure 74 : Représentation conceptuelle des avancées concernant l'effet rhizosphérique sur la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle.

Toutefois, à l'issue de ce travail plusieurs questions restent à résoudre :

i) Compte tenu de son importance dans le contrôle de la disponibilité des HAP, le **black carbon des sols de friches industrielles devrait être mieux caractérisé**. La distinction entre charbon, goudron de houille et suie permettrait de connaître l'importance relative de ces différentes sources de HAP et de vérifier l'influence de la nature du *black carbon* sur la disponibilité des HAP. De même, la connaissance de l'évolution de ce compartiment est indispensable pour prévoir le devenir des polluants de type HAP. L'utilisation de nouveaux paramètres physiques caractérisant la stabilité des agrégats permettrait également d'améliorer l'explication de la disponibilité des HAP.

ii) **La relation existant entre la fraction extraite par le Tenax et la fraction dissipée *in situ* doit être précisée**. Cette étape est nécessaire pour valider l'extraction Tenax comme un **estimateur de la fraction potentiellement dégradée** en plus de son rôle d'**indicateur du risque** que représentent les sols de friches industrielles. Pour ce faire, le suivi de la fraction de HAP extraite par le Tenax au cours d'essais de minéralisation de longue durée permettrait de mieux caractériser **la cinétique de réalimentation du compartiment disponible**.

iii) Il est probablement encore possible d'améliorer les performances des techniques **d'atténuation naturelle et de phytoremédiation** des sols de friches industrielles. Des essais de longue durée en parcelles en testant la **combinaison des méthodes de gestion étudiées ici et en intégrant de nouvelles** permettrait une optimisation du traitement. Cette étude de l'association « **chaulage / fertilisation / labour/ plantes exsudant des acides organiques** » permettra de mettre en évidence la gestion la plus appropriée dans une optique de remédiation mais aussi dans une optique de stabilisation en diminuant encore la disponibilité des HAP. Cette démarche pourrait également intégrer la recherche de nouvelles espèces végétales exsudant de l'acide citrique avec une production de biomasse supérieure à celle du lupin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Afanasov I.M., Kepman A.V., Morozov V.A., Seleznev A.N., Avdeev V.V. (2009), Determination of polyaromatic hydrocarbons in coal tar pitch, Journal of Analytical Chemistry, **64** (4) 361-365.
- Ahn S., Werner D., Luthy R.G. (2005), Physicochemical characterization of coke-plant soil for the assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon availability and the feasibility of phytoremediation, Environmental Toxicology and Chemistry, **24** (9) 2185-2195.
- Amellal S. (2004), Biodégradation, mobilité et stabilisation du phénanthrène dans deux sols agricoles. Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France.
- Angers D.A., Caron J. (1998), Plant-induced changes in soil structure: Processes and feedbacks, Biogeochemistry, **42** (1-2) 55-72.
- Appert-Collin J.C., Dridi-Dhaouadi S., Simonnot M.O., Sardin M. (1999), Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media, Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere, **24** (6) 543-548.
- Aprill W., Sims R.C. (1990), Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil, Chemosphere, **20** (1-2) 253-265.
- Awogi T., Sato T. (1989), Micronucleus test with benzo[a]pyrene using a single peroral administration and intraperitoneal injection in males of the MS/Ae and CD-1 mouse strains, Mutation Research, **223** (4) 353-356.
- Baer U., Calvet R. (1999), Fate of soil applied herbicides: Experimental data and prediction of dissipation kinetics, Journal of Environmental Quality, **28** (6) 1765-1777.
- Banks M.K., Lee E., Schwab A.P. (1999), Evaluation of dissipation mechanisms for benzo[a]pyrene in the rhizosphere of tall fescue, Journal of Environmental Quality, **28** (1) 294-298.
- Bayard R., Barna L., Mahjoub B., Gourdon R. (2000), Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils, Journal of Contaminant Hydrology, **46** (1-2) 61-80.
- Bayon R.C.L., Weisskopf L., Martinoia E., Jansa J., Frossard E., Keller F., Föllmi K.B., Gobat J.M. (2006), Soil phosphorus uptake by continuously cropped *Lupinus albus*: A new microcosm design, Plant and Soil, **283** (1-2) 309-321.
- Bertin C., Yang X., Weston L.A. (2003), The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere, Plant and Soil, **256** (1) 67-83.
- Bogan B.W., Sullivan W.R. (2003), Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, Chemosphere, **52** (10) 1717-1726.
- Bosma T.N.P., Middeldorp P.J.M., Schraa G., Zehnder A.J.B. (1997), Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability, Environmental Science and Technology, **31** (1) 248-252.
- Bouchez M., Blanchet D., Haeseler F., Vandecasteele J.P. (1996), Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 1ère partie : Propriétés, origines, devenir., Revue de l'IFP, **51** 407-419.
- Brandli R.C., Hartnik T., Henriksen T., Cornelissen G. (2008), Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil, Chemosphere, **73** (11) 1805-1810.
- Bronick C.J., Lal R. (2005), Soil structure and management: A review, Geoderma, **124** (1-2) 3-22.
- Brown D.G., Gupta L., Kim T.H., Keith Moo-Young H., Coleman A.J. (2006), Comparative assessment of coal tars obtained from 10 former manufactured gas plant sites in the Eastern United States, Chemosphere, **65** (9) 1562-1569.
- Bugna G.C., Chanton J.P., Kelley C.A., Stauffer T.B., MacIntyre W.G., Libelo E.L. (2004), A field test of ^{13}C as a tracer of aerobic hydrocarbon degradation, Organic Geochemistry, **35** (2) 123-

135.

- Cebon A., Norini M.P., Beguiristain T., Leyval C. (2008), Real-Time PCR quantification of PAH-ring hydroxylating dioxygenase (PAH-RHD) genes from Gram positive and Gram negative bacteria in soil and sediment samples, Journal of Microbiological Methods, **73** (2) 148-159.
- Cerniglia C.E. (1984), Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons, Advances in Applied Microbiology, **30** 31-71.
- Cerniglia C.E. (1997), Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Past, present and future applications in bioremediation, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, **19** (5-6) 324-333.
- Chung N., Alexander M. (1998), Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils, Environmental Science & Technology, **32** (7) 855-860.
- Cofield N., Banks M.K., Schwab A.P. (2008), Lability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere, Chemosphere, **70** (9) 1644-1652.
- Cofield N., Schwab A.P., Banks M.K. (2007), Phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: Part I. Dissipation of target contaminants, International Journal of Phytoremediation, **9** (5) 355-370.
- Collins J.C., Reilly E.J. (1968), Chemical composition of the exudate from excised maize roots, Planta, **83** (2) 218-222.
- Connaughton D.F., Stedinger J.R., Lion L.W., Shuler M.L. (1993), Description of time-varying desorption kinetics: Release of naphthalene from contaminated soils, Environmental Science and Technology, **27** (12) 2397-2403.
- Corgié S.C., Beguiristain T., Leyval C. (2004), Spatial distribution of bacterial communities and phenanthrene degradation in the rhizosphere of *Lolium perenne* L, Applied and Environmental Microbiology, **70** (6) 3552-3557.
- Corgie S.C., Joner E.J., Leyval C. (2003), Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots, Plant and Soil, **257** (1) 143-150.
- Corgié S.C., Joner E.J., Leyval C. (2003), Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots, Plant and Soil, **257** (1) 143-150.
- Cornelissen G., Elmquist M., Groth I., Gustafsson Ö. (2004), Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption, Environmental Science and Technology, **38** (13) 3574-3580.
- Cornelissen G., Gustafsson Å. (2004), Sorption of Phenanthrene to Environmental Black Carbon in Sediment with and without Organic Matter and Native Sorbates, Environmental Science and Technology, **38** (1) 148-155.
- Cornelissen G., Rigterink H., Ferdinandy M., Van Noort P. (1998), Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation, Environmental Science and Technology, **32** (7) 966-970.
- Cornelissen G., Rigterink H., Ten Hulscher D.E.M., Vrind B.A., Van Noort P.C.M. (2001), A simple tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds, Environmental Toxicology and Chemistry, **20** (4) 706-711.
- Cornelissen G., Van Noort P.C.M., Govers H.A.J. (1997), Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity, Environmental Toxicology and Chemistry, **16** (7) 1351-1357.
- Cornelissen G., Van Noort P.C.M., Parsons J.R., Govers H.A.J. (1997), Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments, Environmental Science and Technology, **31** (2) 454-460.
- Cozzolino A., Conte P., Piccolo A. (2001), Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids, Soil Biology and Biochemistry, **33** (4-5) 563-571.
- Cunningham S., Anderson T., Schwab A., Hsu F. (1996), Phytoremediation of soils contaminated with

- organic pollutants, Advances in Agronomy, **56** 55-114.
- Dakora F.D., Phillips D.A. (2002), Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments, Plant and Soil, **245** (1) 35-47.
- Dieffenbach A., Matzner E. (2000), In situ soil solution chemistry in the rhizosphere of mature Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) trees, Plant and Soil, **222** (1-2) 149-161.
- Dinkelaker B., Romheld V., Marschner H. (1989), Citric-acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L), Plant cell and environment, **12** (3) 285-292.
- Duchaufour P. (1983), Pédologie tome II: Constituants et propriétés du sol, Masson, 2^e édition: 491 p.
- Duthion C. (1992), Critical levels of CaCO₃ in white lupin (*Lupinus albus* L) cultivation, Comportement du lupin blanc, Lupinus albus L, cv Lublanc, en sols calcaires. Seuils de tolérance à la chlorose, **12** (6) 439-445.
- Egle K., Romer W., Keller H. (2003), Exudation of low molecular weight organic acids by *Lupinus albus* L., *Lupinus angustifolius* L. and *Lupinus luteus* L. as affected by phosphorus supply, Agronomie, **23** (5-6) 511-518.
- Eschenbach A., Wienberg R., Mahro B. (1998), Fate and stability of nonextractable residues of [¹⁴C]PAH in contaminated soils under environmental stress conditions, Environmental Science and Technology, **32** (17) 2585-2590.
- Fava F., Di Gioia D. (2001), Soya lecithin effects on the aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in an artificially contaminated soil, Biotechnology and Bioengineering, **72** (2) 177-184.
- Feng Y., Park J.H., Voice T.C., Boyd S.A. (2000), Bioavailability of soil-sorbed biphenyl to bacteria, Environmental Science and Technology, **34** (10) 1977-1984.
- Ghosh U., Zimmerman J.R., Luthy R.G. (2003), PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability, Environmental Science and Technology, **37** (10) 2209-2217.
- Grayston S.J., Vaughan D., Jones D. (1997), Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: The importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability, Applied Soil Ecology, **5** (1) 29-56.
- Groshal S., Ramaswami A., Luthy R.G. (1996), Biodegradation of naphthalene from coal tar and heptamethylnonane in mixed batch systems, Environmental Science and Technology, **30** (4) 1282-1291.
- Guerin W.F., Boyd S.A. (1997), Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents, Water Research, **31** (6) 1504-1512.
- Günther T., Dornberger U., Fritsche W. (1996), Effects of ryegrass on biodegradation of hydrocarbons in soil, Chemosphere, **33** (2) 203-215.
- Gustafsson O., Haghseta F., Chan C., Macfarlane J., Gschwend P.M. (1997), Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability, Environmental Science and Technology, **31** (1) 203-209.
- Hatzinger P.B., Alexander M. (1995), Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, Environmental Science and Technology, **29** (2) 537-545.
- Hawthorne S., Poppendieck D., Grabanski C., Loehr R. (2002), Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction, Environmental Science and Technology, **36** (22) 4795-4803.
- Hegde R., Fletcher J. (1996), Influence of plant growth stage and season on the release of root phenolics by mulberry as related to development of phytoremediation technology, Chemosphere, **32** (12) 2471-2479.
- Henner P. (2000), Phytoremédiation appliquée au traitement de sols contaminés par des

- hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France.
- Hiltner L. (1904), Über neuere Erfahrungen und probleme auf dem gebiete der Bodenbakteriologie unter besonderer Berücksichtigung der gründung und Brache, Arbeiten der Deutschen Landwirtschaftlichen Gesellschaft, **98** 59-78.
- Hinsinger P. (2001), Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review, Plant and Soil, **237** (2) 173-195.
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C., Jaillard B. (2003), Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review, Plant and Soil, **248** (1-2) 43-59.
- Hoffland E. (1992), Quantitative evaluation of the role of organic acid exudation in the mobilization of rock phosphate by rape, Plant and Soil, **140** (2) 279-289.
- Holman H.Y.N., Nieman K., Sorensen D.L., Miller C.D., Martin M.C., Borch T., McKinney W.R., Sims R.C. (2002), Catalysis of PAH biodegradation by humic acid shown in synchrotron infrared studies, Environmental Science and Technology, **36** (6) 1276-1280.
- Hwang S., Cutright T.J. (2002), Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil, Chemosphere, **47** (9) 891-899.
- Hwang S., Cutright T.J. (2002), Impact of clay minerals and DOM on the competitive sorption/desorption of PAHs, Soil and Sediment Contamination, **11** (2) 269-291.
- Hwang S., Cutright T.J. (2003), Effect of expandable clays and cometabolism on PAH biodegradability, Environmental Science and Pollution Research, **10** (5) 277-280.
- Hwang S., Ramirez N., Cutright T.J., Ju L.K. (2003), The role of soil properties in pyrene sorption and desorption, Water, Air, and Soil Pollution, **143** (1-4) 65-80.
- Isler D. (1991). Elaboration du métal primaire. Coke métallurgique. T. d. l'ingénieur. Paris.
- Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H. (2005), Principles of microbial PAH-degradation in soil, Environmental Pollution, **133** (1) 71-84.
- Johnson D.L., Maguire K.L., Anderson D.R., McGrath S.P. (2004), Enhanced dissipation of chrysene in planted soil: The impact of a rhizobial inoculum, Soil Biology and Biochemistry, **36** (1) 33-38.
- Jones D.L. (1998), Organic acids in the rhizosphere - A critical review, Plant and Soil, **205** (1) 25-44.
- Jones D.L., Dennis P.G., Owen A.G., Van Hees P.A.W. (2003), Organic acid behavior in soils - Misconceptions and knowledge gaps, Plant and Soil, **248** (1-2) 31-41.
- Jones K.D., Tiller C.L. (1999), Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: a comparison of dissolved and clay bound humic, Environmental Science & Technology, **33** (4) 580-587.
- Jonker M.T.O., Hawthorne S.B., Koelmans A.A. (2005), Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical fluid extraction, Environmental Science and Technology, **39** (20) 7889-7895.
- Jonker M.T.O., Koelmans A.A. (2002), Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: Mechanistic considerations, Environmental Science and Technology, **36** (17) 3725-3734.
- Karl J., Nieman C., Sims R.C., Sims J.L., Sorensen D.L., McLean J.E., Rice J.A. (1999), [¹⁴C]Pyrene bound residue evaluation using MIBK fractionation method for creosote-contaminated soil, Environmental Science and Technology, **33** (5) 776-781.
- Kastner M., Mahro B. (1996), Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost, Applied Microbiology and Biotechnology, **44** (5) 668-675.
- Kastner M., Streibich S., Beyrer M., Richnow H.H., Fritsche W. (1999), Formation of bound residues during microbial degradation of [¹⁴C]anthracene in soil, Applied and Environmental Microbiology, **65** (5) 1834-1842.

- Kelsey J., Kottler B., Alexander M. (1997), Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals, Environmental Science and Technology, **31** (1) 214-217.
- Khalil M.F., Ghosh U., Kreitinger J.P. (2006), Role of weathered coal tar pitch in the partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant site sediments, Environmental Science and Technology, **40** (18) 5681-5687.
- Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C. (1999), Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area, Environmental Pollution, **106** (3) 369-380.
- Koelmans A.A., Jonker M.T.O., Cornelissen G., Bucheli T.D., Van Noort P.C.M., Gustafsson O. (2006), Black carbon: The reverse of its dark side, Chemosphere, **63** (3) 365-377.
- Kottler B.D., Alexander M. (2001), Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil, Environmental Pollution, **113** (3) 293-298.
- Kwon S., Pignatello J.J. (2005), Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): Pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N₂-probed surface properties of natural sorbents, Environmental Science and Technology, **39** (20) 7932-7939.
- Laor Y., Farmer W., Aochi Y., Strom P. (1998), Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid, Water Research, **32** (6) 1923-1931.
- Leboeuf E.J., Weber J., W. J. (1997), A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model, Environmental Science and Technology, **31** (6) 1697-1702.
- Leboeuf E.J., Weber J., W. J. (1999), Reevaluation of general partitioning model for sorption of hydrophobic organic contaminants by soil and sediment organic matter, Environmental Toxicology and Chemistry, **18** (8) 1617-1626.
- Leboeuf E.J., Weber J., W. J. (2000), Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior, Environmental Science and Technology, **34** (17) 3623-3631.
- Leduc R., Samson R., Al-Bashir B., Al-Hawari J., Cseh T. (1992), Biotic and abiotic disappearance of four PAH compounds from flooded soil under various redox conditions, Water Science and Technology, **26** (1-2) 51-60.
- Lee L.S., C. Rao P.S., Okuda I. (1992), Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water, Environmental Science and Technology, **26** (11) 2110-2115.
- Leigh M.B., Fletcher J.S., Fu X., Schmitz F.J. (2002), Root turnover: An important source of microbial substrates in rhizosphere remediation of recalcitrant contaminants, Environmental Science and Technology, **36** (7) 1579-1583.
- Lichtfouse E., Budzinski H., Garrigues P., Eglinton T.I. (1997), Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: ¹³C,¹⁴C and biomarker evidence, Organic Geochemistry, **26** (5-6) 353-359.
- Liste H.-H., Alexander M. (2000), Plant-promoted pyrene degradation in soil, Chemosphere, **40** (1) 7-10.
- Liste H.-H., Alexander M. (2002), Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil, Chemosphere, **46** (7) 1011-1017.
- Liste H.-H., Prutz I. (2006), Plant performance, dioxygenase-expressing rhizosphere bacteria, and biodegradation of weathered hydrocarbons in contaminated soil, Chemosphere, **62** (9) 1411-1420.
- Liste H., Alexander M. (2000), Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil, Chemosphere, **40** (1) 11-14.
- Luthy R.G., Aiken G.R., Brusseau M.L., Cunningham S.D., Gschwend P.M., Pignatello J.J., Reinhard M., Traina S.J., Weber Jr W.J., Westall J.C. (1997), Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, Environmental Science and Technology, **31** (12) 3341-3347.

- Marschner H. (1991), Plant-soil relationships: acquisition of mineral nutrients by roots from soils, Plant growth 125-155.
- Materechera S.A., Kirby J.M., Alston A.M., Dexter A.R. (1994), Modification of soil aggregation by watering regime and roots growing through beds of large aggregates, Plant and Soil, **160** (1) 57-66.
- McDonald B.G., Chapman P.M. (2002), PAH phototoxicity - An ecologically irrelevant phenomenon?, Marine Pollution Bulletin, **44** (12) 1321-1326.
- McRae C., Sun C.G., Snape C.E., Fallick A.E., Taylor D. (1999), $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment, Organic Geochemistry, **30** (8 B) 881-889.
- Mench M., Morel J.L., Guckert A. (1987), Metal binding properties of high molecular weight soluble exudates from maize (*Zea mays* L.) roots, Biology and Fertility of Soils, **3** (3) 165-169.
- Mitchell R.L., Burchett M.D., Pulkownik A., McCluskey L. (1988), Effects of environmentally hazardous chemicals on the emergence and early growth of selected Australian plants, Plant soil, **112** (2) 195-199.
- Monserie M.F., Watteau F., Villemin G., Ouvrard S., Morel J.L. (2009), Technosol genesis: identification of organo-mineral associations in a young Technosol derived from coking plant waste materials, Journal of Soils and Sediments 1-10.
- Morel J.L., Habib L., Plantureux S., Guckert A. (1991), Influence of maize root mucilage on soil aggregate stability, Plant and Soil, **136** (1) 111-119.
- Morel J.L., Mench M., Guckert A. (1986), Measurement of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots, Biology and Fertility of Soils, **2** (1) 29-34.
- Mueller K.E., Shann J.R. (2006), PAH dissipation in spiked soil: Impacts of bioavailability, microbial activity, and trees, Chemosphere, **64** (6) 1006-1014.
- Müller S., Totsche K.U., Kögel-Knabner I. (2000). PAH sorption to soil minerals low in or free of organic matter: Kinetics and mechanisms. ACS National Meeting Book of Abstracts.
- Murphy E., Zachara J., Smith S. (1990), Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, Environmental Science and Technology, **24** (10) 1507-1516.
- Nam K., Alexander M. (1998), Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids, Environmental Science and Technology, **32** (1) 71-74.
- Nardi S., Concheri G., Dell'Agnola G., Scrimin P. (1991), Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of two humic fractions, Soil Biology and Biochemistry, **23** (9) 833-836.
- Nardi S., Concheri G., Pizzeghello D., Sturaro A., Rella R., Parvoli G. (2000), Soil organic matter mobilization by root exudates, Chemosphere, **41** (5) 653-658.
- Neff J.M., Stout S.A., Gunster D.G. (2005), Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard, Integrated environmental assessment and management, **1** (1) 22-33.
- Neumann G., Romheld V. (1999), Root excretion of carboxylic acids and protons in phosphorus-deficient plants, Plant and Soil, **211** (1) 121-130.
- Nguyen C. (2003), Rhizodeposition of organic C by plants: Mechanisms and controls, Agronomie, **23** (5-6) 375-396.
- Olson P.E., Castro A., Joern M., Duteau N.M., Pilon-Smiths E.A.H., Reardon K.F. (2007), Comparison of plant families in a greenhouse phytoremediation study on an aged polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil, Journal of Environmental Quality, **36** (5) 1461-1469.
- Ouvrard S., Lapole D., Morel J.L. (2006), Root exudates impact on phenanthrene availability, Water, Air, and Soil Pollution: Focus, **6** (3-4) 343-352.
- Parrish Z.D., Banks M.K., Schwab A.P. (2004), Effectiveness of phytoremediation as a secondary treatment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in composted soil, International

- Journal of Phytoremediation, **6** (2) 119-137.
- Parrish Z.D., Banks M.K., Schwab A.P. (2005), Bioremediation and biodegradation: Effect of root death and decay on dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of yellow sweet clover and tall fescue, Journal of Environmental Quality, **34** (1) 207-216.
- Phillips T.M., Seech A.G., Liu D., Lee H., Trevors J.T. (2000), Monitoring biodegradation of creosote in soils using radiolabels, toxicity tests, and chemical analysis, Environmental Toxicology, **15** (2) 99-106.
- Piatt J.J., Brusseau M.L. (1998), Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter, Environmental Science and Technology, **32** (11) 1604-1608.
- Piccolo A., Nardi S., Concheri G. (1992), Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth regulation in plant systems, Soil Biology and Biochemistry, **24** (4) 373-380.
- Piccolo A., Nardi S., Concheri G. (1996), Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids, European Journal of Soil Science, **47** (3) 319-328.
- Piccolo A., Nardi S., Concheri G. (1996), Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography, Chemosphere, **33** (4) 595-602.
- Pies C., Ternes T.A., Hofmann T. (2008), Identifying sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils: Distinguishing point and non-point sources using an extended PAH spectrum and n-alkanes, Journal of Soils and Sediments, **8** (5) 312-322.
- Pignatello J. (1998), Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants, Advances in Colloid and Interface Science, **76-77** (1 July) 445-467.
- Pignatello J.J. (1990), Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. I. Formation of residual fractions, Environmental Toxicology and Chemistry, **9** (9) 1107-1115.
- Pignatello J.J., Xing B. (1996), Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, Environmental Science and Technology, **30** (1) 1-11.
- Ping L., Luo Y., Wu L., Qian W., Song J., Christie P. (2006), Phenanthrene adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions, Environmental Geochemistry and Health, **28** (1-2) 189-195.
- Poot A., Quik J.T.K., Veld H., Koelmans A.A. (2009), Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods, Journal of Chromatography A, **1216** (3) 613-622.
- Prévot A.R. (1970), HUMUS -Biogénèse-Biochimie-Biologie-.
- Qiu X., Leland T., Shah S., Sorensen D., Kendall E. (1997), Field study: grass remediation for clay soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, Phytoremediation of soil and water contaminants, E. Kruger, T. Anderson and J. Coats, Washington, DC, American Chemical Society.
- Qiu X., Reed B.E., Viadero R.C. (2004), Effects of flavonoids on 14C[7,10]-benzo[a]pyrene degradation in root zone soil, Environmental Engineering Science, **21** (5) 637-646.
- Raber B., Koegel-Knabner I., Stein C., Klem D. (1998), Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils, Chemosphere, **36** (1) 79-97.
- Read D.B., Bengough A.G., Gregory P.J., Crawford J.W., Robinson D., Scrimgeour C.M., Young I.M., Zhang K., Zhang X. (2003), Plant roots release phospholipid surfactants that modify the physical and chemical properties of soil, New Phytologist, **157** (2) 315-326.
- Reeves W.R., McDonald T.J., Cizmas L., Donnelly K.C. (2004), Partitioning and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons from disparate sources, Science of the Total Environment, **332** (1-3) 183-192.
- Reilley K.A., Banks M.K., Schwab A.P. (1996), Organic chemicals in the environment: dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere, Journal of Environmental Quality, **25** (2) 212-219.

- Ressler B.P., Kneifel H., Winter J. (1999), Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation, Applied Microbiology and Biotechnology, **53** (1) 85-91.
- Richnow H.H., Eschenbach A., Mahro B., Ka?stner M., Annweiler E., Seifert R., Michaelis W. (1999), Formation of nonextractable soil residues: A stable isotope approach, Environmental Science and Technology, **33** (21) 3761-3767.
- Richnow H.H., Eschenbach A., Mahro B., Seifert R., Wehrung P., Albrecht P., Michaelis W. (1998), The use of ¹³C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil, Chemosphere, **36** (10) 2211-2224.
- Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Kastner M., Mahro B., Michaelis W. (1994), Metabolites of xenobiotica and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments, Organic Geochemistry, **22** (3-5) 671-681.
- Richnow H.H., Seifert R., Hefter J., Link M., Francke W., Schaefer G., Michaelis W. (1997), Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: Mode of binding, Organic Geochemistry, **26** (11-12) 745-758.
- Richnow H.H., Seifert R., Kastner M., Mahro B., Horsfield B., Tiedgen U., Bohm S., Michaelis W. (1995), Rapid screening of PAH-residues in bioremediated soils, Chemosphere, **31** (8) 3991-3999.
- Rittenhouse R.L., Hale M.G. (1971), Loss of organic compounds from roots - II. Effect of O₂ and CO₂ tension on release of sugars from peanut roots under axenic conditions, Plant and Soil, **35** (1) 311-321.
- Rockne K.J., Shor L.M., Young L.Y., Taghon G.L., Kosson D.S. (2002), Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties, Environmental Science and Technology, **36** (12) 2636-2644.
- Rockne K.J., Taghon G.L., Kosson D.S. (2000), Pore structure of soot deposits from several combustion sources, Chemosphere, **41** (8) 1125-1135.
- Rovira A.D. (1969), Plant root exudates, The Botanical Review, **35** (1) 35-57.
- Sabate J., Vin?as M., Solanas A.M. (2006), Bioavailability assessment and environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in biostimulated creosote-contaminated soil, Chemosphere, **63** (10) 1648-1659.
- Saison C. (2001). Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. Nancy, INPL.
- Schaller G. (1987), pH changes in the rhizosphere in relation to the pH-buffering of soils, Plant and Soil, **97** (3) 439-444.
- Schlautman M.A., Morgan J.J. (1993), Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials, Environmental Science and Technology, **27** (5) 961-969.
- Schwab K., Brack W. (2007), Large volume TENAX® extraction of the bioaccessible fraction of sediment-associated organic compounds for a subsequent effect-directed analysis, Journal of Soils and Sediments, **7** (3) 178-186.
- Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. (2006), Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': Bulk characterization and quantification of degradation, European Journal of Soil Science, **57** (3) 344-355.
- Semple K.T., Morriss A.W.J., Paton G.I. (2003), Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: Fundamental concepts and techniques for analysis, European Journal of Soil Science, **54** (4) 809-818.
- Shopp G.M., White Jr K.L., Holsapple M.P. (1984), Naphthalene toxicity in CD-1 mice: General toxicology and immunotoxicology, Fundamental and Applied Toxicology, **4** (3 I) 406-419.
- Shu L., Shen J., Rengel Z., Tang C., Zhang F., Cawthray G.R. (2007), Formation of cluster roots and citrate exudation by *Lupinus albus* in response to localized application of different phosphorus sources, Plant Science, **172** (5) 1017-1024.

- Sims R.C., Overcash M.R. (1983), Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, Residue Reviews, **88** 1-68.
- Strobel B.W. (2001), Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - A review, Geoderma, **99** (3-4) 169-198.
- Subramaniam K., Stepp C., Pignatello J.J., Smets B., Grasso D. (2004), Enhancement of polynuclear aromatic hydrocarbon desorption by complexing agents in weathered soil, Environmental Engineering Science, **21** (4) 515-523.
- Sverdrup L.E., Krogh P.H., Nielsen T., Kjaer C., Stenersen J. (2003), Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapsis alba*), Chemosphere, **53** (8) 993-1003.
- Tang J., Alexander M. (1999), Mild extractability and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, Environmental Toxicology and Chemistry, **18** (12) 2711-2714.
- Tang J., Carroquino M.J., Robertson B.K., Alexander M. (1998), Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, Environmental Science and Technology, **32** (22) 3586-3590.
- Tankari Dan-Badjo A., Ducoilombier-CrÃ©pineau C., Soligot C., Feidt C., Rychen G. (2007), Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic, Agronomy for Sustainable Development, **27** (3) 261-266.
- Thiele-Bruhn S., Brümmer G.W. (2004), Fractionated extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polluted soils: Estimation of the PAH fraction degradable through bioremediation, European Journal of Soil Science, **55** (3) 567-578.
- Van Noort P.C.M., Cornelissen G., Ten Hulscher T.E.M., Vrind B.A., Rigterink H., Belfroid A. (2003), Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: Influence of sorbate planarity, Water Research, **37** (10) 2317-2322.
- Vancura V., Stanek M. (1975), Root exudates of plants - V. Kinetics of exudates from bean roots as related to the presence of reserve compounds in cotyledons, Plant and Soil, **43** (1) 547-559.
- Veith G.D., DeFoe D.L., Bergstedt B.V. (1979), Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish, J. FISH. RES. BOARD CANADA, **36** (9) 1040-1048.
- Vindimian E. (2001), The biological monitoring of toxic impacts on the environment, Cellular and Molecular Biology, **47** (8) 1309-1318.
- Wang Z., Gottlein A., Bartonek G. (2001), Effects of growing roots of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) on rhizosphere soil solution chemistry, Journal of Plant Nutrition and Soil Science, **164** (1) 35-41.
- Wasaki J., Rothe A., Kania A., Neumann G., Röllmheld V., Shinano T., Osaki M., Kandeler E. (2005), Root exudation, phosphorus acquisition, and microbial diversity in the rhizosphere of white lupine as affected by phosphorus supply and atmospheric carbon dioxide concentration, Journal of Environmental Quality, **34** (6) 2157-2166.
- Weisskopf L., Fromin N., Tomasi N., Aragno M., Martinoia E. (2005), Secretion activity of white lupin's cluster roots influences bacterial abundance, function and community structure, Plant and Soil, **268** (1) 181-194.
- Xing B. (1997), The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene, Chemosphere, **35** (3) 633-642.
- Xu S.Y., Chen Y.X., Wu W.X., Wang K.X., Lin Q., Liang X.Q. (2006), Enhanced dissipation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by combined plants cultivation, Science of The Total Environment, **363** (1-3) 206-215.
- Yang Y., Ratté D., Smets B., Pignatello J., Grasso D. (2001), Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption, Chemosphere, **43** (8) 1013-1021.
- Yeom I.T., Ghosh M.M., Cox d. C. (1996), Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Science and Technology, **30** (5) 1589-1595.

You J., Landrum P.F., Lydy M.J. (2006), Comparison of chemical approaches for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants, Environmental Science and Technology, **40** (20) 6348-6353.

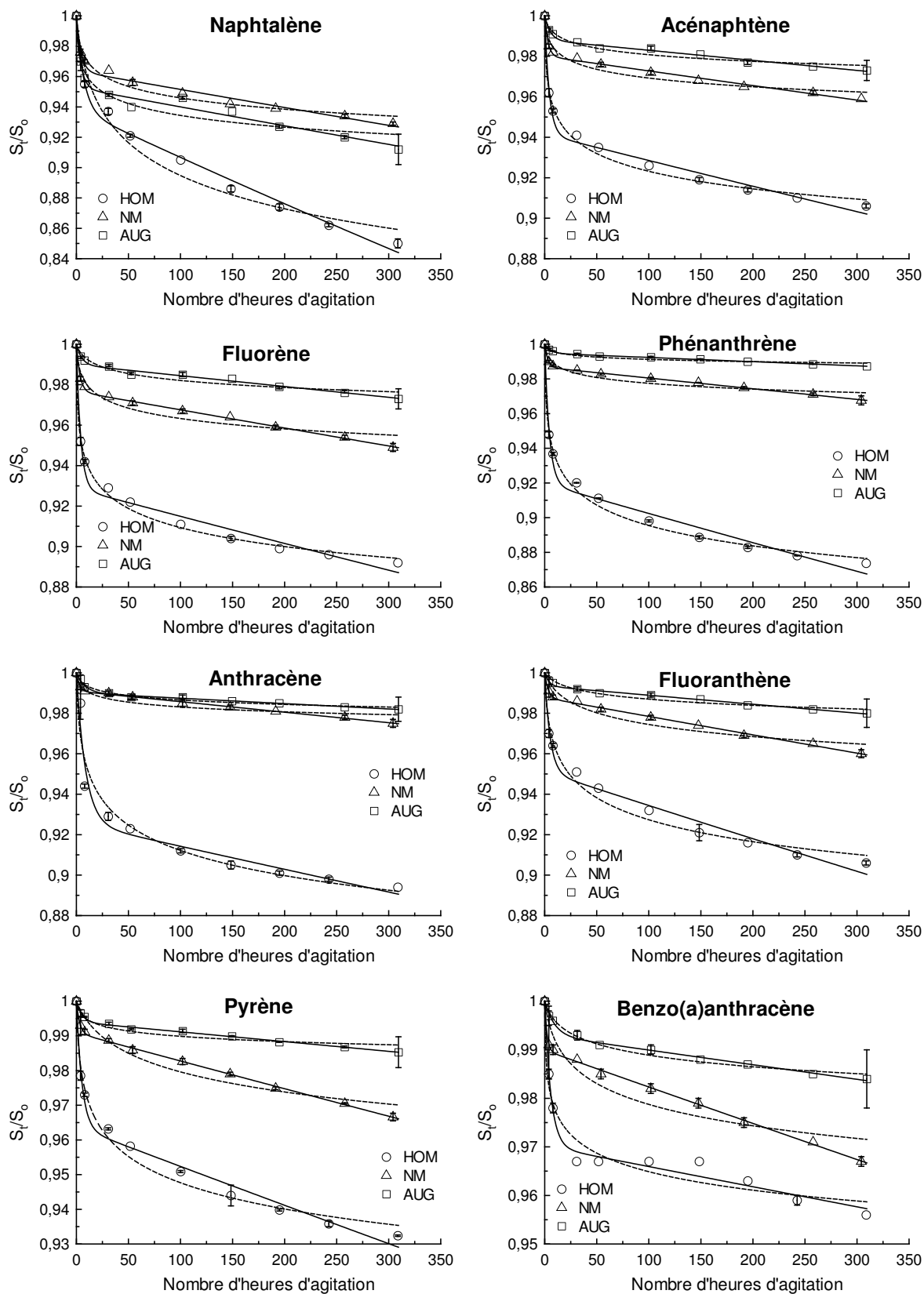
ANNEXES

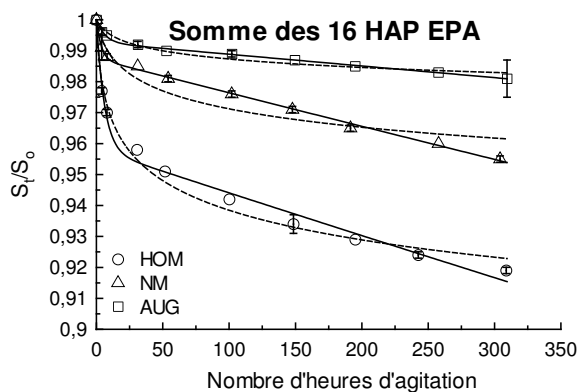
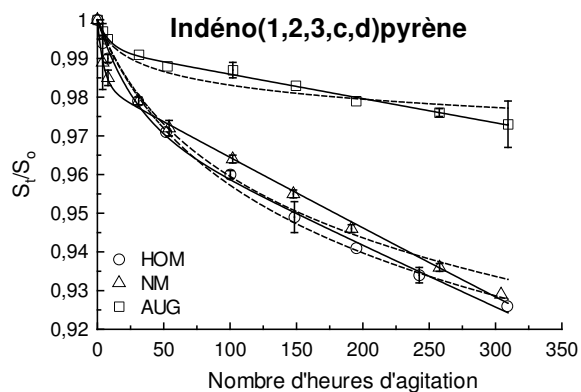
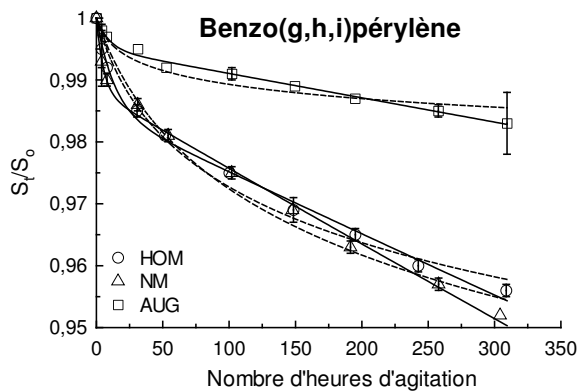
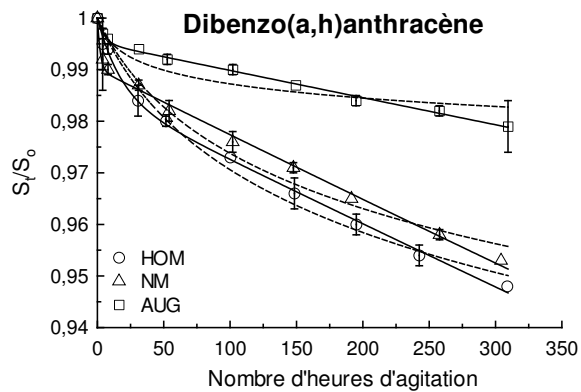
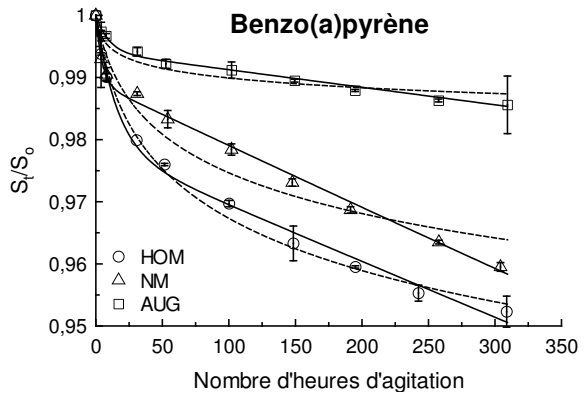
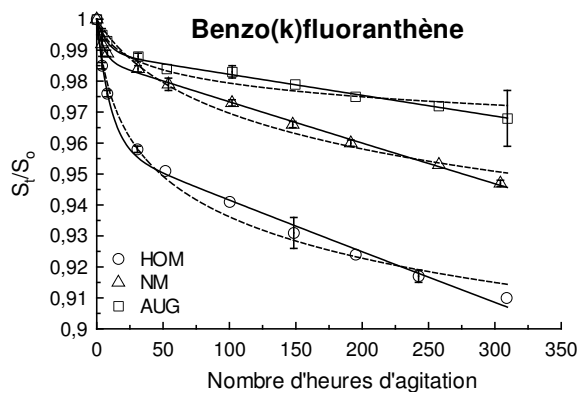
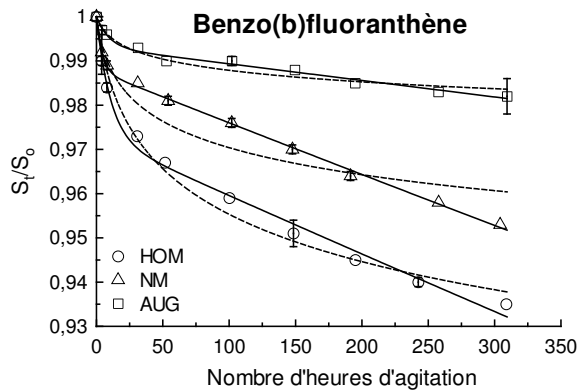
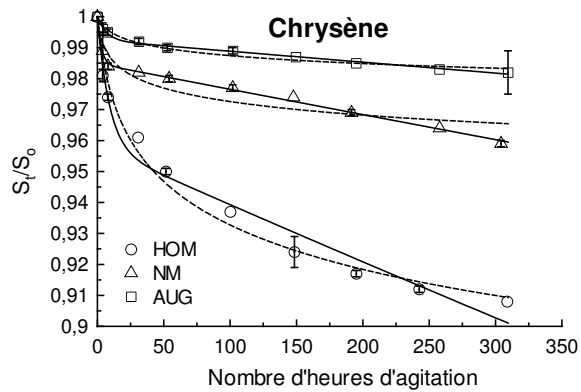
Annexe 1 : Teneurs en chacun des 16 HAP US-EPA dans les trois sols étudiés.

Tableau 29 : Teneurs (mg kg⁻¹) en HAP dans les trois sols de friche. Analyses réalisées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA selon la norme XP X 33-012.

	HOM	NM	AUG
Naphtalène	24,2	21,4	8,26
Acénaphylène	39,5	13,4	5,58
Acénaphène	16,1	8,9	9,3
Fluorène	28	5,11	79,6
Phénanthrène	160	31,5	37,5
Anthracène	108	12,9	171
Fluoranthène	335	87,2	124
Pyrène	229	103	88,4
Benzo(a)Anthracène	149	73,5	94,9
Chrysène	221	91,1	73,3
Benzo(b)fluoranthène	104	90	38,5
Benzo(k)fluoranthène	59,2	45,2	81,2
Benzo(a)pyrène	97,4	81,8	16,7
Dibenzo(a,h)anthracène	16,4	19,1	54,6
Benzo[g,h,i]pérylène	46,5	65,4	43
Indéno (1,2,3,c,d)pyrène	53,9	59,2	26,2

Annexe 2 : Modélisation des courbes de désorption sur la résine Tenax pour chacun des HAP.





Annexe 3 : Résultats de l'ajustement des cinétiques de désorption sur la résine Tenax avec chacun des modèles testés.

	Modèle à deux compartiments (Cornelissen)				R ²
	F _{rapide}	k _{rapide} (h ⁻¹)	F _{lent}	k _{lent} (10 ⁻⁴ h ⁻¹)	
HOM					
Naphtalène	0,062	0,14	0,938	3,44	0,989
acénaphthène	0,058	0,22	0,941	1,38	0,978
Fluorène	0,071	0,24	0,929	1,47	0,965
Phénanthrène	0,080	0,22	0,920	1,88	0,947
Anthracène	0,070	0,24	0,929	1,42	0,963
Fluoranthène	0,049	0,19	0,951	1,77	0,973
Pyrène	0,036	0,19	0,964	1,19	0,98
Chrysène	0,041	0,12	0,959	2,01	0,973
Benzo(b)fluoranthène	0,028	0,09	0,972	1,36	0,992
Benzo(k)fluoranthène	0,041	0,09	0,959	1,80	0,995
Benzo(a)pyrène	0,021	0,06	0,979	0,95	0,992
Dibenzo(a,h)anthracène	0,014	0,06	0,986	1,31	0,995
Benzo(g,h,i) pérylène	0,014	0,08	0,986	1,05	0,995
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,027	0,03	0,973	1,65	0,995
Somme des 16 HAP EPA	0,042	0,17	0,958	1,48	0,983
NM					
Naphtalène	0,037	0,23	0,963	1,28	0,976
acénaphthène	0,020	0,30	0,980	0,74	0,991
Fluorène	0,024	0,28	0,976	0,94	0,997
Phénanthrène	0,013	0,32	0,987	0,63	0,998
Anthracène	0,009	0,40	0,991	0,53	0,997
Fluoranthène	0,012	0,40	0,988	0,96	0,997
Pyrène	0,009	0,40	0,991	0,83	0,998
Chrysène	0,015	0,35	0,985	0,84	0,996
Benzo(b)fluoranthène	0,012	0,21	0,988	1,20	0,997
Benzo(k)fluoranthène	0,013	0,21	0,987	1,42	0,997
Benzo(a)pyrène	0,011	0,21	0,989	1,03	0,995
Dibenzo(a,h)anthracène	0,011	0,26	0,989	1,25	0,997
Benzo(g,h,i) pérylène	0,012	0,18	0,988	1,27	0,995
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,017	0,21	0,983	1,92	0,995
Somme des 16 HAP EPA	0,013	0,26	0,987	1,10	0,997
AUG					
Naphtalène	0,049	0,22	0,951	1,28	0,982
acénaphthène	0,012	0,22	0,988	0,54	0,988
Fluorène	0,010	0,18	0,990	0,54	0,991
Phénanthrène	0,005	0,18	0,995	0,24	0,993
Anthracène	0,010	0,22	0,990	0,28	0,981
Fluoranthène	0,007	0,22	0,993	0,42	0,994
Pyrène	0,006	0,22	0,994	0,29	0,994
Chrysène	0,008	0,13	0,992	0,36	0,989
Benzo(b)fluoranthène	0,007	0,13	0,993	0,38	0,992
Benzo(k)fluoranthène	0,011	0,11	0,989	0,68	0,995
Benzo(a)pyrène	0,006	0,11	0,994	0,30	0,988
Dibenzo(a,h)anthracène	0,005	0,15	0,995	0,54	0,993
Benzo(g,h,i) pérylène	0,005	0,15	0,995	0,42	0,995
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,008	0,10	0,992	0,62	0,996
Somme des 16 HAP EPA	0,008	0,15	0,992	0,38	0,996

Modèle à trois compartiments (Cornelissen)							
	F_{rapide}	$k_{\text{rapide}} (\text{h}^{-1})$	F_{lent}	$k_{\text{lent}} (\text{h}^{-1})$	$F_{\text{très lent}}$	$k_{\text{très lent}} (10^{-4} \text{h}^{-1})$	R^2
HOM							
Naphtalène	0,0470	0,21	0,0765	0,007	0,876	1,35	0,993
acénaphthène	0,0461	0,37	0,0287	0,015	0,925	0,70	0,993
Fluorène	0,0557	0,43	0,0387	0,014	0,906	0,50	0,993
Phénanthrène	0,0604	0,51	0,0460	0,019	0,894	0,76	0,995
Anthracène	0,0526	2,10	0,0351	0,018	0,912	0,68	0,995
Fluoranthène	0,0286	2,10	0,0387	0,027	0,933	0,98	0,996
Pyrène	0,0202	2,10	0,0238	0,033	0,956	0,84	0,995
Chrysène	0,0182	2,10	0,0527	0,052	0,929	0,82	0,996
Benzo(b)fluoranthène	0,0077	2,10	0,0248	0,032	0,967	1,15	0,996
Benzo(k)fluoranthène	0,0084	2,10	0,0357	0,037	0,956	1,67	0,997
Benzo(a)pyrène	0,0041	2,10	0,0204	0,017	0,976	0,82	0,996
Dibenzo(a,h)anthracène	0,0027	2,10	0,0131	0,030	0,984	1,25	0,998
Benzo(g,h,i) pérylène	0,0036	2,10	0,0135	0,029	0,983	0,93	0,998
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,0043	2,10	0,0289	0,019	0,967	1,41	0,999
Somme des 16 HAP	0,0211	2,10	0,0290	0,030	0,950	1,11	0,996
NM							
Naphtalène	0,0234	2,10	0,0228	0,022	0,954	0,86	0,993
acénaphthène	0,0148	2,10	0,0080	0,030	0,977	0,62	0,995
Fluorène	0,0065	2,10	0,0172	0,210	0,976	0,93	0,998
Phénanthrène	0,0052	2,10	0,0083	0,210	0,987	0,63	0,998
Anthracène	0,0037	2,10	0,0056	0,210	0,991	0,52	0,997
Fluoranthène	0,0043	2,10	0,0081	0,210	0,988	0,93	0,998
Pyrène	0,0031	2,10	0,0063	0,033	0,991	0,81	0,998
Chrysène	0,0145	2,10	0,0006	0,027	0,985	0,85	0,996
Benzo(b)fluoranthène	0,0073	2,10	0,0069	0,016	0,986	1,12	0,997
Benzo(k)fluoranthène	0,0075	2,10	0,0080	0,029	0,984	1,30	0,997
Benzo(a)pyrène	0,0069	2,10	0,0087	0,030	0,984	0,85	0,995
Dibenzo(a,h)anthracène	0,0073	2,10	0,0057	0,037	0,987	1,17	0,997
Benzo(g,h,i) pérylène	0,0066	2,10	0,0100	0,019	0,983	1,07	0,999
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,0100	2,10	0,0101	0,031	0,980	1,78	0,998
Somme des 16 HAP	0,0086	2,10	0,0061	0,029	0,985	1,04	0,999
AUG							
Naphtalène	0,0044	2,10	0,0452	0,203	0,950	1,28	0,983
acénaphthène	0,0050	0,36	0,0069	0,131	0,988	0,52	0,989
Fluorène	0,0036	2,10	0,0072	0,093	0,989	0,53	0,991
Phénanthrène	0,0024	2,10	0,0031	0,093	0,994	0,23	0,993
Anthracène	0,0040	2,10	0,0061	0,093	0,990	0,26	0,983
Fluoranthène	0,0023	2,10	0,0055	0,093	0,992	0,39	0,994
Pyrène	0,0021	2,10	0,0042	0,093	0,994	0,28	0,994
Chrysène	0,0016	2,10	0,0064	0,093	0,992	0,35	0,997
Benzo(b)fluoranthène	0,0006	2,10	0,0067	0,092	0,993	0,37	0,995
Benzo(k)fluoranthène	0,0012	2,10	0,0103	0,049	0,989	0,68	0,997
Benzo(a)pyrène	0,0006	2,10	0,0053	0,050	0,994	0,30	0,997
Dibenzo(a,h)anthracène	0,0019	2,10	0,0037	0,049	0,994	0,52	0,995
Benzo(g,h,i) pérylène	0,0011	2,10	0,0046	0,042	0,994	0,38	0,998
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,0020	2,10	0,0072	0,108	0,991	0,58	0,997
Somme des 16 HAP	0,0029	2,10	0,0054	0,108	0,992	0,34	0,997

Modèle à distribution de sites			
	α	β	R ²
HOM			
Naphtalène	3,72E-02	5,27	0,967
acénaphène	1,38E-02	0,31	0,983
Fluorène	1,49E-02	0,17	0,987
Phénanthrène	1,45E-02	0,16	0,989
Anthracène	1,71E-02	1,24	0,969
Fluoranthène	1,16E-02	1,00	0,974
Pyrène	1,84E-02	9,21	0,984
Chrysène	2,61E-02	9,21	0,985
Benzo(b)fluoranthène	1,34E-02	9,21	0,988
Benzo(k)fluoranthène	1,32E-02	9,21	0,982
Benzo(a)pyrène	3,40E-02	38,34	0,984
Dibenzo(a,h)anthracène	1,50E-02	1,47	0,976
Benzo(g,h,i) pérylène	1,53E-02	19,61	0,988
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	3,38E-02	37,88	0,994
Somme des 16 HAP EPA	1,50E-02	1,45	0,987
NM			
Naphtalène	1,16E-02	0,81	0,953
acénaphène	6,52E-03	0,81	0,920
Fluorène	7,79E-03	0,81	0,908
Phénanthrène	6,33E-03	8,13	0,865
Anthracène	9,93E-03	8,13	0,892
Fluoranthène	8,13E-03	8,13	0,891
Pyrène	1,14E-02	8,13	0,912
Chrysène	1,29E-02	8,13	0,906
Benzo(b)fluoranthène	1,00E-02	8,13	0,918
Benzo(k)fluoranthène	1,13E-02	8,13	0,896
Benzo(a)pyrène	1,73E-02	8,13	0,947
Dibenzo(a,h)anthracène	1,11E-02	8,00	0,894
Benzo(g,h,i) pérylène	1,16E-02	8,00	0,944
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	1,72E-02	8,04	0,936
Somme des 16 HAP EPA	9,12E-03	4,25	0,924
AUG			
Naphtalène	1,24E-02	0,37	0,938
acénaphène	4,99E-03	1,90	0,944
Fluorène	4,69E-03	1,90	0,933
Phénanthrène	3,46E-03	1,90	0,930
Anthracène	3,42E-03	1,90	0,947
Fluoranthène	2,60E-03	1,90	0,951
Pyrène	3,77E-03	3,62	0,944
Chrysène	6,42E-03	3,62	0,970
Benzo(b)fluoranthène	3,05E-03	3,62	0,980
Benzo(k)fluoranthène	4,01E-03	3,62	0,937
Benzo(a)pyrène	5,26E-03	3,62	0,965
Dibenzo(a,h)anthracène	3,90E-03	3,62	0,950
Benzo(g,h,i) pérylène	3,49E-03	4,77	0,945
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	5,52E-03	4,77	0,933
Somme des 16 HAP EPA	4,13E-03	4,77	0,964

Annexe 4 : Spectre des HAP totaux dans chaque fraction granulométrique.

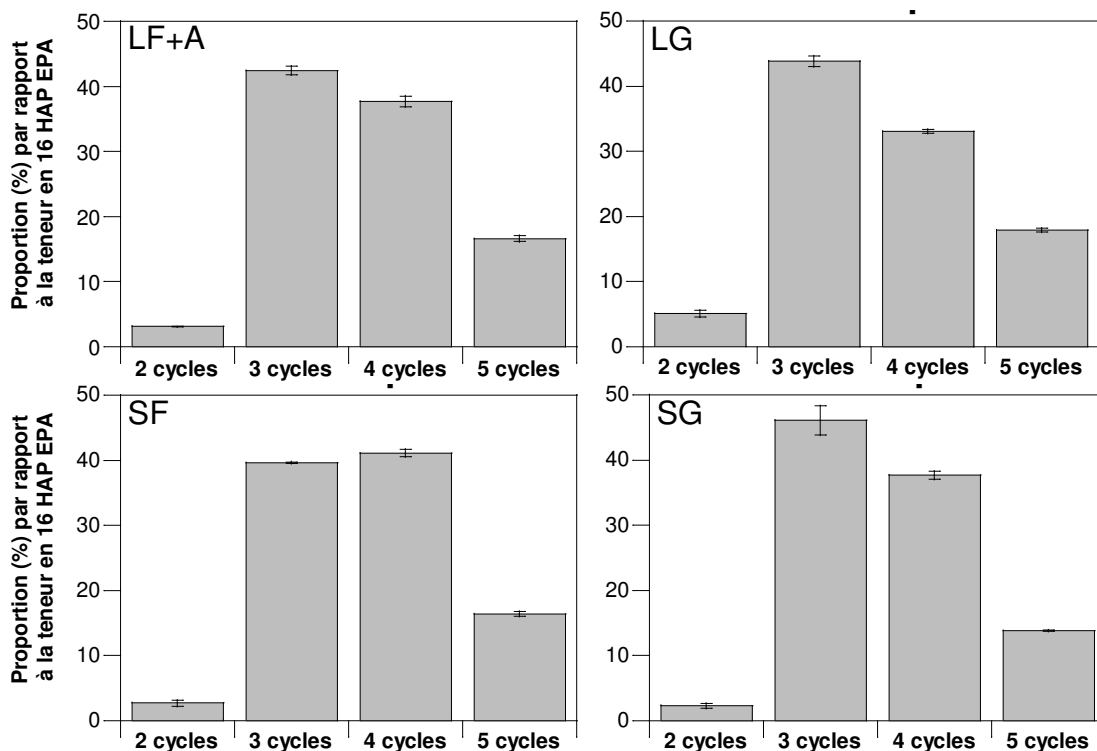


Figure 75 : Spectres des HAP totaux dans les fractions du sol HOM.

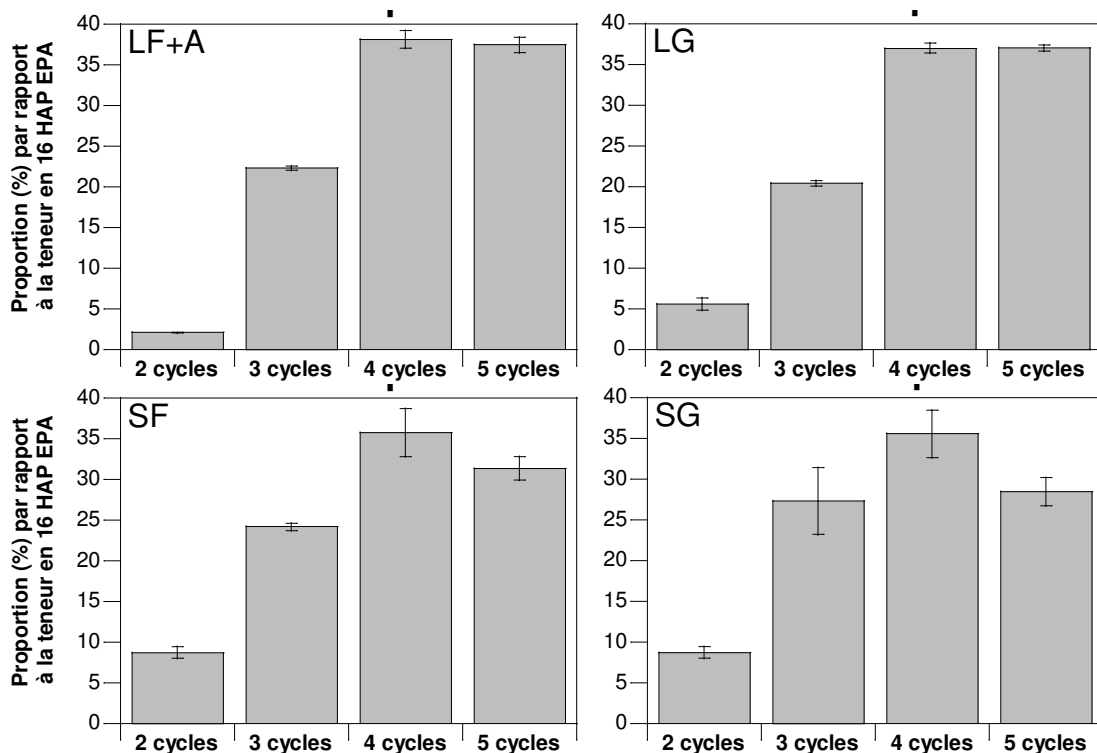


Figure 76 : Spectres des HAP totaux dans les fractions du sol NM.

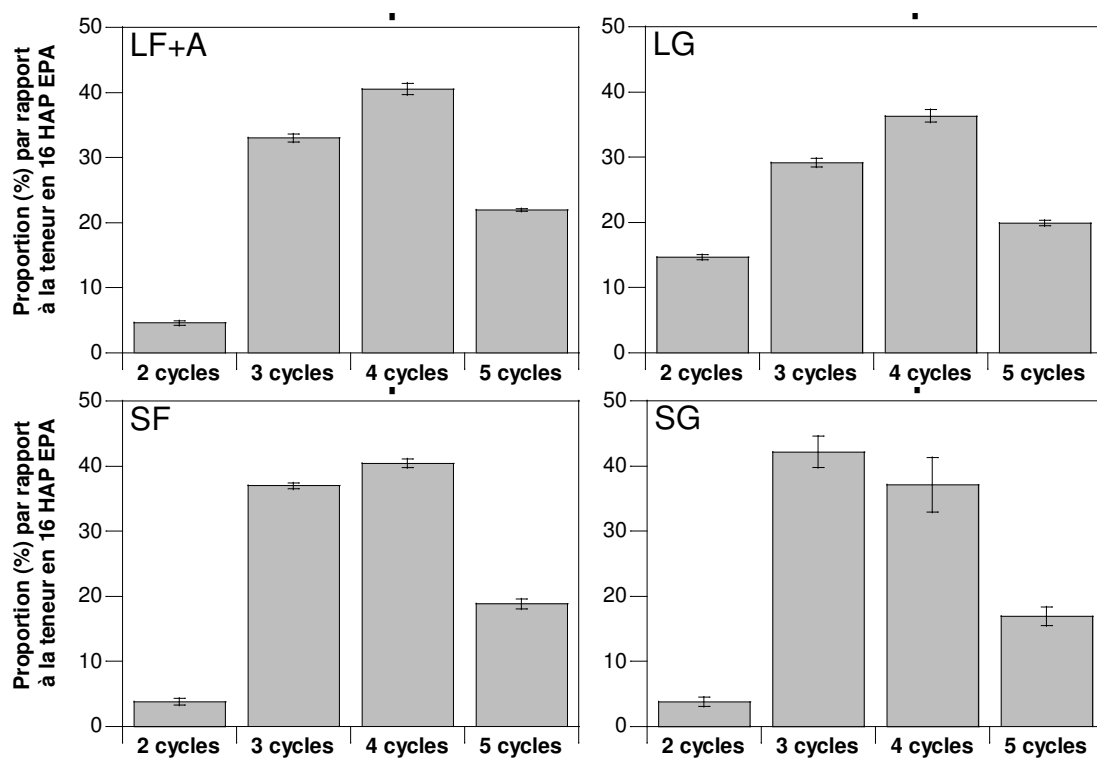


Figure 77 : Spectres des HAP totaux dans les fractions du sol AUG.

Annexe 5 : Contribution de chacune des fractions aux différentes classes de HAP.

Tableau 30 : Contribution de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux à 2, 3, 4 et 5 cycles dans le sol HOM.

	LF+A	LG	SF	SG
2 cycles benzéniques	27,60	3,25	12,44	56,71
3 cycles benzéniques	21,83	1,64	10,54	65,99
4 cycles benzéniques	22,68	1,44	12,76	63,11
5 cycles benzéniques	25,65	2,00	13,10	59,25

Tableau 31 : Contribution de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux à 2, 3, 4 et 5 cycles dans le sol NM.

	LF+A	LG	SF	SG
2 cycles benzéniques	11,23	3,16	19,61	66,00
3 cycles benzéniques	30,22	2,97	13,93	52,87
4 cycles benzéniques	35,27	3,67	14,07	46,99
5 cycles benzéniques	39,22	4,17	13,97	42,64

Tableau 32 : Contribution de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux à 2, 3, 4 et 5 cycles dans le sol AUG.

	LF+A	LG	SF	SG
2 cycles benzéniques	22,50	9,67	19,02	48,81
3 cycles benzéniques	17,90	2,12	20,30	59,68
4 cycles benzéniques	22,10	2,66	22,35	52,90
5 cycles benzéniques	24,98	3,03	21,71	50,28

Annexe 6 : Courbes de pouvoir tampon des trois sols de friches étudiés

Nous avons réalisé une courbe de pouvoir tampon afin de connaître les quantités de base et d'acide nécessaires pour faire varier le pH des suspensions (Figure 78).

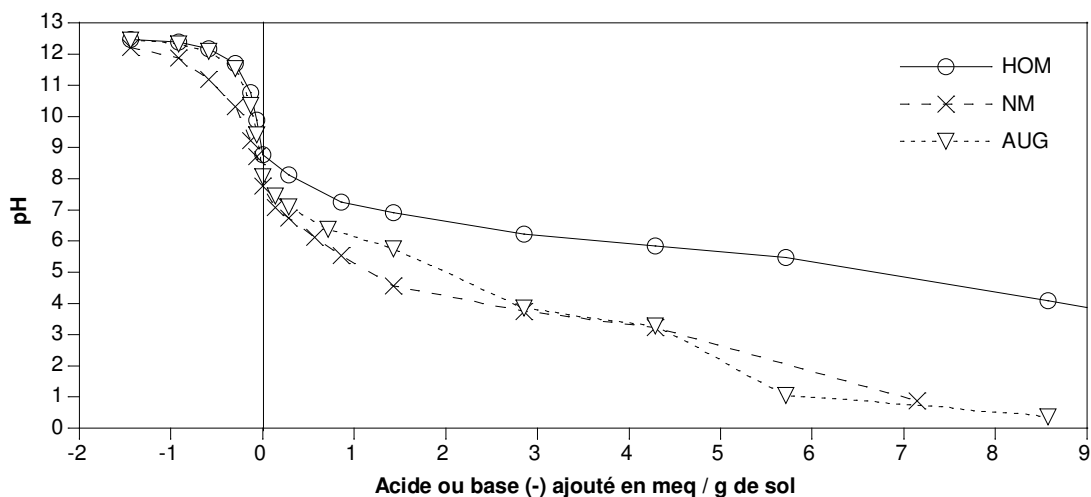


Figure 78 : Courbe de pouvoir tampon ($pH = f(\text{meq base ou acide} / \text{g de sol})$) des trois sols étudiés.

On remarque dans un premier temps que le pouvoir tampon des trois sols est beaucoup plus élevé dans le domaine acide que dans le domaine alcalin. En effet, les quantités de base ajoutées pour alcaliniser les suspensions sont très faibles comparées aux quantités d'acide nécessaires pour leur acidification. Dans le domaine basique, les courbes des trois sols de friche sont relativement proches. Le sol NM a une capacité tampon à l'alcalinisation légèrement supérieure aux sols HOM et AUG pour lesquels les courbes se superposent. Dans le domaine acide, les différences entre les trois sols sont plus marquées. Les sols NM et AUG présentent des réactions à l'acidification proches. Par exemple, pour obtenir un pH de 5 dans les suspensions de ces deux derniers sols, $1,2 \text{ meq g}^{-1}$ d'acide nitrique doivent être ajoutés dans le sol NM alors que 2 meq g^{-1} doivent être ajoutés dans le sol AUG. Le sol HOM a une capacité tampon beaucoup plus élevée que ces deux autres sols. Dans la suspension de sol contenant le sol HOM, $6,5 \text{ meq g}^{-1}$ sont nécessaires pour atteindre un pH de 5.

Liste des abréviations

Ace : Acénaphène

Acy : Acénaphylène

Ant : Anthracène

B(a)A : Benzo(a)anthracène

B(a)P: Benzo(a)pyrène

B(b)F : Benzo(b)fluoranthène

B(k)F : Benzo(k)fluoranthène

B(g,h,i)P : Benzo(g,h,i) pérylène

BC: Black carbon

CEC: Capacité d'échange cationique

Chry : Chrysène

COS : Carbone organique soluble

COT : Carbone organique total

CTO : Chemothermal oxydation (oxydation chimiothermique)

D(a,h)A: Dibenzo(a,h)anthracène

Fluo : Fluorène

Flut : Fluoranthène

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HPLC : High performance Liquid Chromatography

IH : Indice d'hydrogène

IndenoP : Indéno(1,2,3-c,d)pyrène

IO : Indice d'oxygène

MO : matière organique

Naph : Naphtalène

PES : Polyéthersulfurone

Phe : Phénanthrène

PVC : Polyvinyle chloré

Pyr : Pyrène

TN : Terre nue

VS : Végétation spontanée

Liste des figures

Figure 1 : Structure des HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA.....	19
Figure 2 : Modèle théorique d'une matière organique naturelle macromoléculaire (Pignatello, 1998). Des brins d'acides organiques reliés entre eux par des ponts cationiques forment un réseau plus ou moins condensé. La diffusion des HAP dans le réseau dépend de son niveau de condensation.....	27
Figure 3 : Concept de la biodisponibilité avec différenciation des HAP biodisponibles et non biodisponibles (adsorbés ou séquestrés)(Semple et al., 2003).	33
Figure 4 : Concept d'évolution des HAP dans un sol de friches industrielle et mise en évidence de la distribution différente des HAP à la suite de la contamination et après leur vieillissement (adapté de Pan et al, 2008).	34
Figure 5 : Métabolisme bactérien des HAP (Juhasz, 2000).Des dioxygénases et deshydrogénases intra-cellulaires permettent la transformation des HAP en catéchol puis l'ouverture de leurs cycles aromatiques.	37
Figure 6 : Métabolisme fongique des HAP (Cerniglia, 1997). L'oxydation des HAP par les champignons peut être induite par des enzymes intra-cellulaires (monooxygénases associées à un cytochrome P-450) ou extra-cellulaires (péroxydases, laccases).	38
Figure 7 : Formation de résidus liés après dégradation incomplète des HAP (Richnow et al., 1994). Lors de la dégradation incomplète des HAP, leur fonctionnalisation par l'insertion dans leur structure de molécules d'oxygène induit une liaison facilitée des HAP avec la matière organique du sol (et notamment les acides humiques).	39
Figure 8 : Principaux acides organiques retrouvés dans la rhizosphère (Strobel, 2001).	42
Figure 9 : Représentation conceptuelle des mécanismes rhizosphériques influençant la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle.....	48
Figure 10 : Photographie des parcelles lysimétriques de grands volumes avec le sol de Neuves-Maisons. Modalités sol nu (a) et végétation spontanée (b).	52
Figure 11 : Répartition du sol des parcelles lysimétriques remplies de sol NM et des différentes modalités sur le site expérimental du GISFI.	53
Figure 12 : Photographie et schéma des bacs lysimétriques remplies de sols du site AUG.....	54
Figure 13 : Plan de répartition des bacs lysimétriques remplies de sol G1 et G2 et gérés en modalités sol nu (SN), luzerne (L), ray-grass (R) et ray-grass+trèfle violet (RT).	54
Figure 14 : Photographie du test de germination du lupin blanc (<i>Lupinus albus</i>) dans les boîtes de Pétri témoin (a) et avec les boîtes de Pétri remplies de sol contaminé (b).	55
Figure 15 : Photographie et schéma des dispositifs de culture du lupin blanc sur sols.	56
Figure 16 : Schéma de remplissage des cellules d'extraction servant à extraire les HAP des sols par un extracteur ASE (Accelerated Extraction Solvant).	57
Figure 17 : Chromatogramme et paramètres de séparation des HAP totaux avec la colonne Prospère.....	59
Figure 18 : Chromatogramme et paramètres de séparation des HAP disponibles avec la colonne Stability.	61

Figure 19 : Protocole expérimental du fractionnement granulo-densimétrique suivi au LSE.....	63
Figure 20 : Types de carbones organiques déterminés par les deux analyses testés : l'analyse élémentaire après une oxydation chimiothermique à 375°C (CTO-375), et l'analyse Rockeval (adapté de (Poot et al., 2009).....	64
Figure 21 : Préparation des incubateurs des sols. (a : échantillons de sol, b : flacon de soude, c : eau)	72
Figure 22 : Photographie du flacon sérum permettant la mise en contact entre une suspension de sol et la résine adsorbante.....	74
Figure 23 : Système d'aspiration sous vide du Tenax flottant à la surface de la suspension.	74
Figure 24 : Dispositif de récupération de l'hexane chargé de HAP.....	75
Figure 25 : Dégagement instantané de CO ₂ (μmol g ⁻¹ j ⁻¹) dans les trois sols incubés.	76
Figure 26 : Dégagement cumulé de CO ₂ depuis les sols HOM, NM et AUG incubés.....	77
Figure 27 : Teneurs en HAP totaux (somme des 16 HAP EPA) en mg kg ⁻¹ au cours de l'incubation des trois sols Homécourt (HOM, Neuves-Maisons (NM) et ancienne usine à gaz (AUG).....	79
Figure 28 : Evolution des teneurs en HAP au cours de l'incubation trois sols Homécourt (HOM, Neuves-Maisons (NM) et ancienne usine à gaz (AUG).pour les HAP à 2 cycles benzéniques (a), 3 cycles benzéniques (b), 4 cycles benzéniques (c) et 5 cycles benzéniques (d).	80
Figure 29 : Teneurs en HAP totaux et extraits au butanol pour les trois sols étudiés a) HOM, b) NM et c) AUG.....	84
Figure 30 : Teneurs cumulées en HAP (Somme des 16 HAP EPA) désorbés des trois sols étudiés par extraction avec une résine Tenax.....	86
Figure 31 : Cinétiques de désorption du phénanthrène (a), pyrène (b) et benzo(a)pyrène (c) dans les sols trois sols. S _t /S ₀ représente le pourcentage de HAP encore adsorbé au sol au temps t. Les cinétiques sont modélisées par un modèle à deux fractions(—) et un modèle à distribution de sites(---).....	87
Figure 32 : Schéma conceptuel de la mesure de la fraction disponible de HAP par extraction sur résine Tenax.	94
Figure 33 : Distributions des particules minérales (texture) et des agrégats stables à l'eau (structure) dans les sols a) HOM, b) NM et c) AUG.....	98
Figure 34 : Quantité de composés hydrocarbonés (courbe S2) produits durant la phase de pyrolyse de l'analyse Rockeval® des trois sols.....	100
Figure 35 : Quantité de CO ₂ (courbe S4) produit durant la phase de d'oxydation de l'analyse Rockeval® des sols.	101
Figure 36 : Types de carbones organiques déterminés par les deux analyses testés : l'analyse élémentaire après une oxydation chimiothermique (CTO-375), et l'analyse Rockeval (adapté de (Poot et al., 2009).....	102
Figure 37 : Proportion (%) de carbone labile, de black carbon sensible à une oxydation à 375°C et de black carbon résistant à une oxydation à 375 °C dans les sols a) HOM, b) NM et c) AUG.	103
Figure 38 : Teneurs en carbone total (CT), carbone organique (CO) et black carbon (BC) dans les fractions granulométriques des trois sols de friche a)HOM, b)NM et c)AUG.....	104

Figure 39 : Proportion (%) des HAP à 2, 3, 4 et 5 cycles benzéniques parmi les 16 HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA.....	107
Figure 40 : Teneurs totales en HAP dans les fractions granulodensimétriques des sols a) HOM, b) NM et c) AUG.....	109
Figure 41 : Teneurs en HAP dans chacune des fractions granulométriques en fonction de leur teneur en black carbon pour les sols HOM, NM et AUG.....	109
Figure 42 : Disponibilité en fonction du nombre de cycles benzéniques pour les trois sols.....	113
Figure 43 : Teneurs en HAP disponibles suivant leur nombre de cycles benzéniques pour les trois sols.....	113
Figure 44 : Disponibilité de la somme des 16 HAP dans a) HOM, b) NM et c) AUG.	117
Figure 45 : Spectre des HAP disponibles dans les différentes fractions granulométriques des sols a) HOM, b) NM et c) AUG (Proportion = mg HAP dispo à x cycles / mg HAP totaux dispo).....	119
Figure 46 : Disponibilité de la somme des 16 HAP EPA (%) dans les fractions granulodensimétriques des sols de friche en fonction a) des teneurs en black carbon b) des teneurs en carbone organique.	120
Figure 47 : Photographie d'une matière organique anthropogénique peu enrobée (a) et d'une totalement enrobée (b) dans les sables grossiers du sol HOM (observation à la loupe binoculaire)....	123
Figure 48 : Contribution (%) des fractions LF+A (limons fins + argiles), LG (limons grossiers), SF (sables fins) et SG (sables grossiers) à la masse du sol (distribution granulométrique), à la quantité de HAP totaux et la quantité de HAP disponibles dans les sols a) d'Homécourt b) de Neuves-Maisons et c) d'ancienne usine à gaz.	125
Figure 49 : Schéma des niveaux auxquels interviennent les facteurs de contrôle de la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle.	128
Figure 50 : Variations de pH induites dans les suspensions de sols par l'ajout d'acide et de base minérale.....	135
Figure 51 : Effet d'une acidification (-2) et d'une alcalinisation (+2) du sol HOM sur la disponibilité des 16 HAP EPA.....	136
Figure 52 : Effet d'une acidification (-2) et d'une alcalinisation (+2) des sols NM et AUG sur la disponibilité des 16 HAP EPA.....	136
Figure 53 : Variations de la disponibilité des HAP avec une modification du pH, en fonction du nombre de cycles benzéniques dans les sols a) HOM, b) NM, c) AUG (*indique une différence significativement différente de la valeur sans modification de pH, au seuil de 5%).....	138
Figure 54 : Teneur en Mg (en g kg ⁻¹ de sol) échangeable à l'acétate d'ammonium et libéré à pH naturel, acide et basique dans les suspensions de sols a) HOM, b) NM et c) AUG.....	139
Figure 55 : Teneur en Ca (en g kg ⁻¹ de sol) échangeable à l'acétate d'ammonium et désorbée (ordonnée positive) ou adsorbée (ordonnée négative) à différents pH dans les suspensions de sols a) HOM, b) NM et c) AUG.	140
Figure 56 : Teneurs en carbone organique dissous (mg kg ⁻¹ de sol) en fonction du pH dans les suspensions des trois sols HOM, NM et AUG.....	142
Figure 57 : Variation de pH induite dans les suspensions de sols par l'ajout d'acide organique (acide	

<i>citrique) et de base organique (citrate de sodium).....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 58 : Teneur en acétate, citrate et acide citrique dans les suspensions de sols de friche amendés en acides organique et dans les suspensions témoins sans sol.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 59 : Concentration en HAP disponibles des 16 HAP EPA dans les suspensions témoins (sans ajout d'acide organique) ainsi que les suspensions amendées en acétate de sodium, citrate de sodium et acide citrique dans les sols a) HOM, b) NM et c) AUG.....</i>	<i>148</i>
<i>Figure 60 : Comparaison entre l'effet des composés minéraux et des composés organiques sur la disponibilité des HAP.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 61 : Teneur en HAP totaux et disponibles (extractibles au Tenax) dans le sol NM installés en parcelles lysimétriques sur la modalité terre nue (TN).....</i>	<i>158</i>
<i>Figure 62 : pH du sol NM des parcelles lysimétriques des modalités TN et VS.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 63 : Evolution de la teneur en HAP (somme des 16 HAP EPA) du sol NM en parcelles lysimétriques.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 64 : Evolution des teneurs en HAP à 2, 3, 4 et 5 cycles benzéniques dans le sol NM des parcelles lysimétriques des modalités a) TN et b) VS.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure 65 : Vitesses de dégradation des HAP à 2, 3, 4, 5 cycles et de la somme des 16 HAP EPA dans le sol NM des parcelles lysimétriques gérées en terre nue (TN) et végétation spontanée (VS) entre septembre 2005 et septembre 2008.....</i>	<i>162</i>
<i>Figure 66 : pH des sols AUG 1 (non chaulé) et AUG 2 (chaulé) lors de leur mise en bac (1998) et au moment de leur mesure en 2008.....</i>	<i>165</i>
<i>Figure 67 : Teneur en la somme des 16 HAP EPA dans les sols AUG 1 (non chaulé) et AUG 2 (chaulé) installés en bacs lysimétriques.....</i>	<i>166</i>
<i>Figure 68: vitesse de dégradation dans les sols AUG 1 et AUG 2 installés en bacs lysimétriques de a) 1998 à 2000, b) 2000 à 2008.....</i>	<i>167</i>
<i>Figure 69 : Test de germination du lupin dans les trois sols de friches étudiés et dans les boîtes de Pétri témoins.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 70 : Photographie des plants de lupin blanc en phase de croissance dans le sol NM.....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 71 : Plant de lupin blanc (Lupinus albus) atteint de chlorose sur le sol HOM.....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 72 : Plant de lupin blanc (Lupinus albus) au stade floraison.....</i>	<i>171</i>
<i>Figure 73 : Teneur en HAP dans le sol avant sa mise en pot (initial), dans les pots témoin (sol non rhizosphérique) et dans les pots plantés de lupin (sol rhizosphérique).....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 74 : Représentation conceptuelle des avancées concernant l'effet rhizosphérique sur la disponibilité des HAP dans un sol de friche industrielle.....</i>	<i>182</i>
<i>Figure 75 : Spectres des HAP totaux dans les fractions du sol HOM.....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 76 : Spectres des HAP totaux dans les fractions du sol NM.....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 77 : Spectres des HAP totaux dans les fractions du sol AUG.....</i>	<i>202</i>
<i>Figure 78 : Courbe de pouvoir tampon ($pH = f(\text{meq base ou acide /g de sol})$) des trois sols étudiés.....</i>	<i>204</i>

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques chimiques des 16 HAP définis par l'US-EPA (issues des fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques de l'INERIS.).....	20
Tableau 2 : Valeurs seuils pour les HAP dans les sols. VDSS (Valeur de définition de source-sol) et VCI (Valeur de constat d'impact).....	24
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des sols de friches utilisés. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA selon les normes (1) XP X 33-012, (2) NF ISO 10390, (3) NF ISO 10693, (4) NF ISO 10694, (5) NF ISO 13878, (6) méthode Olsen NF ISO, (7) NF X 31-10711263, (8) NF X 31-108, (9) NF X 31-130, (10) ICP-MS méth. INRA.....	51
Tableau 4 : Temps de rétention et longueurs d'ondes utilisées pour l'analyse des HAP totaux avec la colonne Proosphère.....	60
Tableau 5 : Temps de rétention et longueurs d'ondes utilisés pour l'analyse des HAP disponibles avec la colonne Stability.....	61
Tableau 6 : Pourcentage de variation \pm écart type, entre les concentrations en HAP au temps initial et après 78 jours d'incubation. * La concentration après 78 jours est significativement différente que la teneur initiale au seuil $p=0,05$	81
Tableau 7 : Pourcentage (%) de HAP extractibles au butanol en fonction du nombre de cycle benzéniques dans les sols HOM, NM et AUG.....	84
Tableau 8 : Constantes cinétiques de désorption des compartiments de HAP rapidement et lentement désorbables obtenues avec le modèle à deux compartiments de Cornelissen (deux valeurs affectées de la même lettre pour deux classes de HAP dans un même sol ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%).....	89
Tableau 9 : Fractions de HAP rapidement désorbables (%) obtenus avec le modèle à deux compartiments de Cornelissen.....	91
Tableau 10 : Quantité de HAP de la fraction rapidement désorbable et de la fraction lentement désorbable transférés sur le Tenax après 30h d'agitation.....	93
Tableau 11 : Teneurs en $g\ kg^{-1}$ (\pm écarts type) en carbone total, organique et black carbon mesurées par analyse élémentaire après prétraitements.....	99
Tableau 12 : Résultats d'analyse Rockeval [®] des trois sols.....	100
Tableau 13 : Paramètres issus de l'analyse élémentaire : teneur en carbone inorganique, teneur en BC ramenée à la masse totale du sol (tenant donc compte de la structure) et rapport BC/CO. ^a les teneurs en carbone inorganique sont la somme des teneurs en carbone total et organique, les valeurs négatives peuvent être considérées comme nulles.....	105
Tableau 14 : Teneurs en HAP totaux en fonction du nombre de cycles benzéniques dans les sols HOM, NM et AUG.....	106
Tableau 15 : Corrélation entre la teneur en HAP totaux et les différents stocks de carbone des sols. <i>p</i> indique la probabilité que la somme des HAP ne soit pas corrélée à ce type de carbone.....	107
Tableau 16 : Rapport entre les teneurs en HAP et les teneurs en black carbon ($g\ HAP\ kg^{-1}$ de BC) dans les fractions granulodensimétriques des trois sols de friche.....	110

<i>Tableau 17 : Fraction disponible des 16 HAP US EPA déterminée pour les trois sols étudiés.....</i>	<i>112</i>
<i>Tableau 18 : Disponibilité globale (%) des HAP et différents paramètres agronomiques des trois sols de friches industrielles. p indique la probabilité que la disponibilité ne soit pas corrélée à ce paramètre.</i>	<i>114</i>
<i>Tableau 19 : Disponibilité (%) des HAP dans les trois sols en fonction du nombre de cycles benzéniques, dans chacune des fractions granulométriques.</i>	<i>118</i>
<i>Tableau 20 : Contribution de chacune des fraction à la quantité de HAP disponibles pour la somme des HAP, les HAP à 3 cycles et les HAP à 4 cycles.....</i>	<i>126</i>
<i>Tableau 21 : Quantité d'acide (HNO₃) et de base (NaOH) en milliéquivalent/g de sol ajoutée dans les suspensions pour faire varier le pH de +/- 2 unités.....</i>	<i>134</i>
<i>Tableau 22 : Pourcentage (%) de variation de la fraction disponible en HAP dans les trois sols de friches étudiés soumis à une acidification (-2) ou une alcalinisation (+2).....</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 23 : Variation de la fraction disponible (%) induite par l'acétate de sodium dans les trois sols étudiés.</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 24 : Variation de la fraction disponible (%) induite dans les trois sols étudiés par l'apport de citrate de sodium et d'acide citrique.</i>	<i>150</i>
<i>Tableau 25 : pH du sol AUG 1 des bacs lysimétriques.....</i>	<i>164</i>
<i>Tableau 26 : pH (avec écarts types) des sols NM et AUG avant la mise en pot (initial), dans la modalité témoin (sans plante) et dans la modalité lupin (sol rhizosphérique).</i>	<i>172</i>
<i>Tableau 27 : Pourcentage de variation (%) des teneurs en HAP dans les sols NM et AUG dans les pots témoin et plantés de lupin durant les cinq moins d'incubation.....</i>	<i>174</i>
<i>Tableau 28 : Vitesses de dissipation des HAP (mg kg⁻¹ mois⁻¹) dans le sol NM de mars à juillet 2009.</i>	<i>175</i>
<i>Tableau 29 : Teneurs (mg kg⁻¹) en HAP dans les trois sols de friche. Analyses réalisées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA selon la norme XP X 33-012.</i>	<i>195</i>
<i>Tableau 30 : Contribution de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux à 2, 3, 4 et 5 cycles dans le sol HOM.....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 31 : Contribution de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux à 2, 3, 4 et 5 cycles dans le sol NM.....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 32 : Contribution de chacune des fractions à la quantité de HAP totaux à 2, 3, 4 et 5 cycles dans le sol AUG.....</i>	<i>203</i>

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Enrique BARRIUSO, Directeur de Recherche, INRA, Thiverval Grignon

Monsieur Rémi BAYARD, Maître de Conférences, INSA de Lyon, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BARNIER Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**« Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions
rhizosphériques »**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

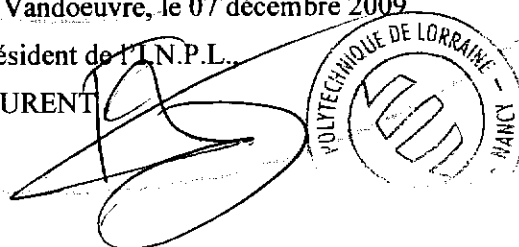
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Sciences agronomiques** »

Fait à Vandœuvre, le 07 décembre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Résumé

Les HAP contaminent de nombreux sols de friches industrielles. Leur dissipation par biodégradation est limitée par leur faible disponibilité. Nous avons étudié les facteurs contrôlant cette disponibilité dans les sols ainsi que les variables rhizosphériques qui la font varier. Nous avons préalablement défini que la disponibilité des HAP pouvait être estimée par une extraction en 30 heures sur une résine adsorbante, le Tenax[®]. Ce protocole a permis de comparer la disponibilité dans trois sols de friche et de déterminer les facteurs de contrôle de celle-ci. Le premier facteur est le diamètre des particules de black carbon qui sont la matrice porteuse de HAP. Ensuite, l'intensité d'agrégation par l'intermédiaire de ciments carbonatés est le deuxième facteur de contrôle important de la disponibilité des HAP. Des expériences de laboratoire ont montré que la disponibilité des HAP peut être influencée par des variables rhizosphériques. Ainsi, l'acidification d'un sol calcaire permet la dissolution des ciments carbonatés et augmente la disponibilité des HAP du fait de la désagrégation. L'alcalinisation quant à elle, augmente la disponibilité en diminuant les forces de sorption et parfois en décondensant la phase organique porteuse de HAP. En plus de son rôle acidifiant, l'acide citrique par ses propriétés complexantes permet d'augmenter la disponibilité des HAP de 40%. Les paramètres modifiés artificiellement au laboratoire ne sont pas toujours aussi facilement contrôlable *in situ*. Dans des expériences de terrain, nous avons vu qu'une alcalinisation artificielle du sol entraînait l'accroissement de la vitesse de dissipation des HAP. La culture de lupin blanc connu pour exsuder de l'acide citrique dans sa rhizosphère, a permis l'augmentation significative de la dissipation de l'anthracène, résultat très encourageant compte-tenu de la courte durée de culture et la relative phytotoxicité des sols étudiés.

Mots-clefs : Hydrocarbures aromatiques polycycliques, disponibilité, sol de friche, black carbon, rhizosphère, acide organique, désagrégation.

PAHs availability in industrial wasteland soils and rhizosphere effect

PAHs are present in many industrial wasteland soils. Their remediation using biological techniques remains limited because of their low availability. This work identifies some of the factors controlling this availability in soil and proposes management strategies able to modify it, focusing on plant assisted treatment. First, we have shown that PAHs availability can be estimated by a 30 hours extraction using a Tenax[®] resin. The analysis of PAHs availability for three wasteland soils showed that the size of black carbon particles, which is the main PAHs reservoir, and the aggregation intensity are the two main availability controlling factors. Laboratory experimentation also showed that this availability can be influenced by rhizosphere parameters. Acidification of a calcareous soil, in dissolving the carbonated cement, can increase PAHs availability by desaggregation. Soil alkalisation, in decreasing sorption forces between PAHs and the solid matrix, may also increase availability. Citric acid has an effect even more pronounced than the pH alone. Its chelating properties can increase PAHs availability by 40%. Some of these laboratory results have been confirmed by *in situ* experiments. Indeed, a white lupine culture was able to increase anthracene dissipation for one of the tested wasteland soil over a 5 months period.

Key-words : polycyclic aromatic hydrocarbons, availability, wasteland soils, black carbon, rhizosphere, organic acids, desaggregation.
