

# Transferts de dioxines / furanes et PCB entre le sol et l'atmosphère



TRANSFERTS ENTRE LE SOL ET L'ATMOSPHERE – 2012-2013

[www.air-rhonealpes.fr](http://www.air-rhonealpes.fr)



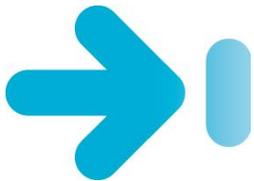
**Diffusion : Octobre 2014**

Siège social : 3 allée des Sorbiers – 69500 BRON

Tel : 09 72 26 48 90 - Fax : 09 72 15 65 64

[contact@air-rhonealpes.fr](mailto:contact@air-rhonealpes.fr)





## CONDITIONS DE DIFFUSION

Air Rhône-Alpes est une association de type « *loi 1901* » agréée par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable des Transports et du Logement (*décret 98-361 du 6 mai 1998*) au même titre que l'ensemble des structures chargées de la surveillance de la qualité de l'air, formant le réseau national ATMO.

Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996. La structure agit dans l'esprit de la charte de l'environnement de 2004 adossée à la constitution de l'Etat français et de *l'article L.220-1 du Code de l'environnement*. Elle gère un observatoire environnemental relatif à l'air et à la pollution atmosphérique au sens de *l'article L.220-2 du Code de l'Environnement*.

Air Rhône-Alpes communique publiquement sur les informations issues de ses différents travaux et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux.

A ce titre, les rapports d'études sont librement disponibles sur le site [www.air-rhonealpes.fr](http://www.air-rhonealpes.fr)

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Air Rhône-Alpes. Toute utilisation partielle ou totale de ce document (extrait de texte, graphiques, tableaux, ...) doit faire référence à l'observatoire dans les termes suivants : « © **Air Rhône-Alpes (2014) Transferts de dioxines, furanes et PCB entre le sol et l'atmosphère** ».

Les données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.

Par ailleurs, Air Rhône-Alpes n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses résultant de ses travaux et pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec Air-Rhône-Alpes :

- depuis le formulaire de contact sur le site [www.air-rhonealpes.fr](http://www.air-rhonealpes.fr)
- par mail : [contact@air-rhonealpes.fr](mailto:contact@air-rhonealpes.fr)
- par téléphone : 09 72 26 48 90

Un questionnaire de satisfaction est également disponible en ligne à l'adresse suivante <http://www.surveymonkey.com/s/ecrits> pour vous permettre de donner votre avis sur l'ensemble des informations mis à votre disposition par l'observatoire Air Rhône-Alpes.

Cette étude a reçu le concours financier de la DREAL.

# Sommaire



1. Introduction .....	6
2. Les Polluants Organiques Persistants : origine et comportement dans l'environnement.....	7
<b>2.1. Les dioxines (PCDD) et furanes (PCDF).....</b>	<b>7</b>
2.1.1. Qu'est ce qu'une dioxine et un furane ? .....	7
2.1.2. Origine et formation des dioxines et furanes.....	7
2.1.3. Comportement des dioxines dans l'air.....	8
2.1.4. Comportement des dioxines dans les sols .....	10
2.1.5. Comportement des dioxines dans l'eau .....	12
<b>2.2. Les polychlorobiphényles (PCB) .....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Qu'est qu'un PCB.....	12
2.2.2. Nomenclature des PCB.....	12
2.2.3. Principaux composés mesurés .....	12
2.2.4. Origine et formation des PCB.....	13
2.2.5. Les PCB dans l'environnement.....	14
<b>2.3. Les transferts de POP entre le sol et l'atmosphère.....</b>	<b>15</b>
3. Caractérisation expérimentale des transferts entre le sol et l'atmosphère ..	18
<b>3.1. Méthodologie .....</b>	<b>18</b>
3.1.1. Identification et quantification des PCDD/F et PCB dans le compartiment Sol .....	18
3.1.2. Evaluation des flux de PCDD/F et PCB émis par le sol sur le site expérimental en phase gazeuse et particulaire .....	19
3.1.3. Evaluation des flux de PCDD/F et PCB dans les retombées atmosphériques sèches et humides.....	20
<b>3.2. Dispositif expérimental mis en place.....</b>	<b>21</b>
3.2.1. Matériel de mesures .....	21
3.2.2. Analyses.....	22
<b>3.3. Résultats des mesures sur le site expérimental.....</b>	<b>24</b>
3.3.1. Analyse du sol.....	24
3.3.2. Retombées totales .....	26
3.3.3. PCDD/F et PCB en air ambiant et émis par le sol .....	28
3.3.4. Répartition des congénères des PCDD/F et PCB entre les différents compartiments .....	32
3.3.5. Bilan des flux de PCB en entrée sortie du site expérimental .....	33
3.3.6. Bilan des flux de PCDD/F en entrée/sortie du site expérimental.....	35
<b>3.4. Bilan des mesures.....</b>	<b>37</b>
4. Conclusions .....	38
5. Bibliographie .....	43

## Annexes

ANNEXE 1 : FACTEURS D'EQUIVALENCE DE TOXICITE (TEF) DES PCDD, PCDF ET PCB ASSIMILES AUX DIOXINES .....	39
ANNEXE 2 : PROPRIETES DES PCDD/F, PCB – DONNEES ISSUES DE LA LITTERATURE.....	40



# Résumé



Certains polluants organiques persistants (POP) et notamment les dioxines (PCDD), furanes (PCDF) et polychlorobiphényles (PCB) ont, en plus de leur persistance importante et de leur toxicité avérée, la capacité de migrer d'un compartiment de l'environnement à un autre. Ces composés présents dans les sols pourraient constituer une source d'émission secondaire pour l'air, soit par volatilisation de la fraction gazeuse, soit par remise en suspension de la fraction particulaire.

Afin de mieux caractériser les conditions favorisant l'envol et la diffusion dans l'atmosphère des dioxines, furanes et PCB, Air Rhône-Alpes et le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie (LCME) se sont associés pour mener une **étude expérimentale de caractérisation de ces transferts**.

**L'objectif de cette étude est de déterminer dans quelle mesure le sol peut constituer une source secondaire d'émissions atmosphériques pour ces composés, ce qui pourrait conduire à terme à introduire une nouvelle variable (facteur d'émission du sol) dans l'établissement des cadastres d'émission et permettre une amélioration de leur modélisation dans l'air.**

Ainsi, un dispositif original de mesures, développé par le LCME, a été déployé entre octobre et décembre 2013, sur un site expérimental présentant des concentrations en PCDD/F et PCB supérieures à celles observées habituellement.

Ce dispositif associant des mesures dans le sol, en air ambiant, dans les retombées atmosphériques et des mesures des émissions du sol, a permis d'établir un bilan quantitatif des transferts entre le sol et l'atmosphère de ces composés. De plus, ce dispositif met en évidence des comportements différents selon les composés (comportement différent entre les PCDD/F et les PCB) et leurs concentrations initiales dans les deux compartiments.

Les principales conclusions de cette expérimentation sont les suivantes :

Pour les **polychlorobiphényles (PCB)** :

- les émissions du sol vers l'atmosphère sont plus importantes que celles des PCDD/F et se font majoritairement sous forme gazeuse ;
- les flux d'émissions du sol vers l'atmosphère sont globalement supérieurs aux flux dans les retombées : le sol constitue donc bien pour ces composés un **émetteur substantiel** : la prise en compte du rôle du sol est donc nécessaire pour expliquer les niveaux de PCB observés en air ambiant
- les flux de PCB dépendent des concentrations initiales dans les sols, mais aussi des conditions météorologiques dont la température.

Pour les **dioxines et furanes (PCDD/F)** :

- les flux dans les retombées atmosphériques sont systématiquement supérieurs aux flux d'émissions du sol : le sol reste donc un récepteur pour ces composés. Toutefois, il existe un flux non négligeable de PCDD/F du sol vers l'atmosphère qui est lié à la volatilisation et remise en suspension des composés présents dans les sols
- les retombées restent donc le principal facteur d'enrichissement du sol en PCDD/F pour ce site expérimental.
- Contrairement aux PCB, les flux des PCDD/F se font essentiellement sous forme particulaire



Cette étude est une première étape dans la prise en compte du rôle du sol dans le devenir des dioxines, furanes et PCB dans l'environnement. Toutefois, l'établissement des facteurs d'émission du sol pour les polluants ciblés nécessite la mise en œuvre de plusieurs techniques combinant des nouvelles mesures et de la modélisation. Pour ce faire, il faudrait reproduire le dispositif mis en place dans le cadre de cette étude sur un ensemble de sites caractéristiques des différents environnements rencontrés en Rhône-Alpes. Enfin, cette démarche pourrait aussi être complétée par des travaux de modélisation des transferts entre le sol et l'atmosphère puisqu'il existe des modèles multi médias permettant de les caractériser. Ces modèles pourraient être confrontés aux résultats issus des mesures.

## 1. Introduction

Le terme POP, Polluants Organiques Persistants, désigne l'ensemble des substances persistantes dans l'environnement (caractérisées par une longue durée de vie) et qui sont toxiques pour le monde vivant. Certains polluants organiques persistants et notamment les dioxines (PCDD), furanes (PCDF) et polychlorobiphényles (PCB) ont, en plus de leur persistance importante et de leur toxicité avérée, la caractéristique de pouvoir migrer d'un compartiment de l'environnement à un autre. Initialement émis vers l'atmosphère (émission primaire), ces composés sont ensuite présents dans les sols après leur dépôt. Puis, ils pourraient constituer une source d'émission secondaire pour l'air, soit par volatilisation de la fraction gazeuse, soit par remise en suspension de la fraction particulaire des composés présents dans les sols.

Afin d'améliorer les connaissances sur les transferts de ces polluants et de mieux caractériser les conditions favorisant l'envol et la diffusion vers l'atmosphère des PCDD, PCDF et PCB, Air Rhône-Alpes a souhaité s'associer avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie (LCME) pour mener une **étude expérimentale de caractérisation de ces transferts**.

Le LCME via l'association AEE (Air Eau Environnement) a apporté son expertise dans ce domaine ainsi qu'une aide technique et scientifique à Air Rhône-Alpes pour caractériser les émissions de ces composés issues du sol. Cette aide comprend l'identification et la caractérisation des composés, leur quantification en phase gazeuse et particulaire, l'établissement des profils correspondants et, la comparaison de ces derniers avec ceux qui sont obtenus dans les sols, l'atmosphère (gaz et particule) ainsi que dans les retombées totales collectées.

**L'objectif de cette étude est de déterminer dans quelle mesure le sol peut constituer une source secondaire d'émissions atmosphériques pour ces composés, ce qui pourra conduire à terme à introduire une nouvelle variable (facteur d'émission du sol) dans l'établissement des cadastres d'émission et permettre une amélioration de leur modélisation.**

Ce rapport comporte deux grandes parties. La première partie comprend une bibliographie relative aux composés ciblés et aux notions de transferts concernant les POP. Puis la seconde partie présente la méthodologie retenue pour caractériser les transferts, le dispositif expérimental mis en place et les principaux résultats des mesures.

## 2. Les Polluants Organiques Persistants : origine et comportement dans l'environnement

### 2.1. Les dioxines (PCDD) et furanes (PCDF)

#### 2.1.1. Qu'est ce qu'une dioxine et un furane ?

Le terme « dioxines » désigne deux grandes familles, les dioxines (polychlorodibenzodioxines ou PCDD) et les furanes (polychlorodibenzofuranes ou PCDF). Ce sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés (HAPC). Il existe de nombreux composés identifiés (75 PCDD et 135 PCDF, appelés « congénères ») en fonction du nombre et de la position des atomes de chlore qu'ils possèdent.

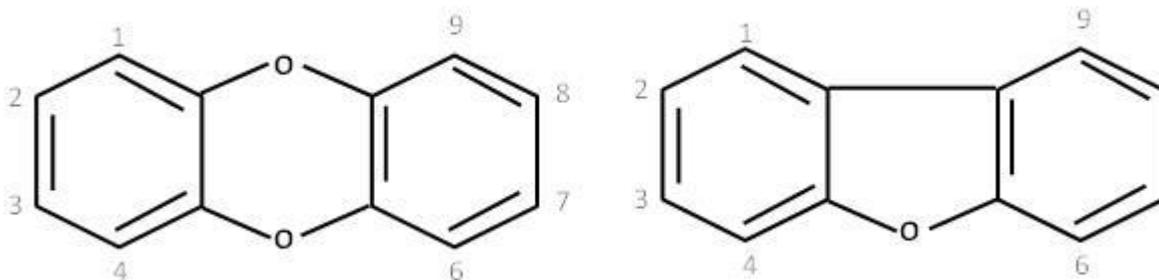


FIGURE 1 SCHEMA D'UNE MOLECULE DE DIOXINE (PCDD) A GAUCHE ET D'UNE MOLECULE DE FURANE (PCDF) A DROITE – LES CHIFFRES CORRESPONDENT AUX POSITIONS POSSIBLES DES ATOMES DE CHLORE

Dans le cadre des études portant sur ces composés, 17 congénères (7PCDD et 10 PCDF) sont mesurés et étudiés, en raison de leur toxicité avérée. Il s'agit des congénères dont les positions 2,3,7 et 8 de la molécule sont substituées par des atomes de chlore.

Les homologues (composés ayant le même nombre d'atomes de chlore ou degré de chloration et donc des propriétés physicochimiques proches) peuvent aussi être étudiés.

#### 2.1.2. Origine et formation des dioxines et furanes

Les PCDD et PCDF se forment involontairement lors des processus de combustion dans la mise en œuvre de procédés industriels mais aussi dans la nature lors de combustion faisant intervenir des composés carbonés et chlorés (d'origine organique ou inorganique). Connues pour être émises lors de l'incinération des ordures ménagères, les dioxines et furanes sont aussi émises lors de processus industriels faisant intervenir de fortes températures comme la fabrication des métaux, notamment lors de l'agglomération de minéraux de fer. De plus, certains procédés de production de l'industrie chimique émettent des dioxines et furanes qui sont issus de réactions secondaires qui ont lieu lors de la fabrication de composés aromatiques contenant du chlore.

Il est aussi possible de synthétiser des dioxines à partir de molécules organiques telles que les composés aromatiques chlorés (chlorobenzène) ou de molécules qui sont à la fois chlorés et hydroxylés (chlorophénol). Les dioxines se forment dans ce cas lors d'une réaction de condensation/cyclisation des précurseurs monocycliques (réaction d'Ullmann) (INSERM, 2000).

Dans le cas de l'incinération, les dioxines étaient produites majoritairement sur les cendres lors du refroidissement des fumées. Ces cendres apportent les éléments essentiels à cette synthèse (appelée synthèse de novo) qui est fortement dépendante de la présence de chlore inorganique. L'acide chlorhydrique et les dérivés métallochlorés comme le chlorure de cuivre en sont les principales sources (INSERM, 2000).



















tensions de vapeur d'autant plus faible que leur degré de chloration est élevé. Ceci rend négligeable leur dispersion sous forme gazeuse, mais n'exclut pas leur dispersion par voie aérienne en cas d'adsorption sur des particules pour les dioxines les plus chlorées.

**Les mécanismes régissant les transferts des POP entre les différents compartiments de l'environnement sont complexes. Les paramètres intervenant sont multiples : ainsi le transfert des POP du sol vers l'atmosphère n'est pas lié uniquement aux concentrations initialement présentes dans les sols. Ils sont liés aux propriétés intrinsèques des POP mais aussi aux caractéristiques du compartiment dans lequel ils se trouvent qui peuvent accentuer ou ralentir les transferts.**



## 3. Caractérisation expérimentale des transferts entre le sol et l'atmosphère

### 3.1. Méthodologie

Afin de mener à bien cette caractérisation, un dispositif original de mesure des émissions du sol, conçu par le LCME, a été installé sur un site expérimental. Ce site a été notamment choisi pour ses concentrations initiales élevées dans les sols, afin d'avoir des flux suffisamment élevés et qui puissent être quantifiés lors des analyses.

Le système utilisé permet d'évaluer les quantités en composés émis par le sol à la fois en phase particulaire et en phase gazeuse, à l'instar de ce qui est mesuré en air ambiant. Les composés initialement présents dans le sol du site expérimental sont les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD), les Polychlorodibenzo-Furanes (PCDF) et les Polychlorobiphényles (PCB).

Un bilan de flux surfacique journalier (quantité de composé par unité de surface et de temps) en entrée et sortie du sol sera finalement dressé en considérant le sol comme compartiment de référence. La campagne de mesure a été réalisée sur 8 semaines consécutives (4 bilans de transferts, chaque bilan étant représentatif d'une période de 2 semaines), de l'automne à l'hiver 2013.

Le programme de cette étude a été divisé en plusieurs phases, chacune ayant ses objectifs propres :

1. Phase 1 : l'identification et la quantification des PCDD/F et PCB initialement présents dans le compartiment sol du site expérimental.
2. Phase 2: Evaluation des flux de PCDD/F et PCB émis par le sol sur site en phase gazeuse et particulaire.
3. Phase 3 : Evaluation des flux des PCDD/F et PCB dans les retombées atmosphériques totales collectées sur site. Cette tâche est réalisée en parallèle de la tâche 2.

#### 3.1.1. Identification et quantification des PCDD/F et PCB dans le compartiment Sol

##### **Objectifs :**

L'objectif de la première phase est de réaliser un état des lieux sur la quantité de PCDD, PCDF et PCB présent dans le sol du site expérimental. Cette première phase permet de s'assurer de la présence de ces composés dans les sols du site expérimental en quantité suffisamment importante pour mettre en évidence des phénomènes de transfert.

##### **Programme détaillé des travaux, description des méthodes et choix techniques :**

- a) Prélèvements du sol tamisé à 2 mm sur l'horizon de surface (< 5 cm de profondeur) (Figure 9) et quantification des PCDD, PCDF, PCB par GC/MS en Laboratoire accrédité COFRAC (CARSO).
- b) Caractérisation physicochimique du sol: texture granulométrique, détermination du taux de matière minérale et organique.



érosion) de ceux qui auront tendance à s'accumuler dans les sols entraînant un stockage à long terme.

### 3.1.3. Evaluation des flux de PCDD/F et PCB dans les retombées atmosphériques sèches et humides

#### **Objectifs :**

- Il s'agit de mesurer le flux surfacique journalier des retombées atmosphériques totales de PCDD, PCDF, PCB (ng/m<sup>2</sup>/j) sur le site grâce à l'utilisation d'une jauge Owen.
- Ces mesures permettent de recueillir des données essentielles en vue d'établir un bilan de flux entrée/sortie en COSV à partir du sol, pris comme compartiment de référence.
- Enfin, cette étape comprend aussi une comparaison entre le profil des retombées totales sèche et humide à ceux issus du compartiment atmosphérique (Air Rhône-Alpes) et du compartiment sol (Phase 1).

#### **Programme détaillé des travaux, description des méthodes et choix techniques :**

Les prélèvements des dioxines, furanes et PCB dans les retombées atmosphériques totales ont été réalisés à l'aide d'une Jauge OWEN avec un entonnoir en verre présentant une surface de collectage de 315 cm<sup>2</sup>. Le flacon récepteur d'un volume de 10 L est en verre et possède un bouchon de raccordement avec l'entonnoir.

#### **Résultat attendu :**

- Evaluer le flux surfacique (ng/m<sup>2</sup>/j) en PCDD, PCDF, PCB déposés par voie atmosphérique sur le sol du site.
- Profils en PCDD, PCDF, PCB des retombées totales atmosphériques au droit du site expérimental.





correspond au milieu d'exposition directe pour la population. L'analyse des caractéristiques physicochimiques du sol a été effectuée par le LCME et des quantités initiales de PCDD/F et PCB par le Laboratoire externe CARSO (Lyon).

(ii) Les **filtres** : les filtres permettent l'analyse des dioxines, furanes et PCB de la phase particulaire émise à partir du sol recouvert par la chambre. Ils ont été analysés par le Laboratoire externe CARSO.

(iii) Les **mousses PUF** : les mousses PUF permettent l'analyse des dioxines, furanes et PCB de la phase gazeuse émise à partir du sol recouvert par la chambre. Ils ont été analysés par le laboratoire externe CARSO.

(iv) Les **retombées totales** : les jauges permettent l'analyse des dioxines, furanes et PCB dans la phase aqueuse comprenant de la matière en suspension issues des retombées humides de l'atmosphère ainsi que les composés issus des retombées sèches au droit du site d'étude. Les jauges ont aussi été analysées au laboratoire externe CARSO.





























### 3.4. Bilan des mesures

Les différents résultats obtenus montrent que :

- Il est effectivement possible de **quantifier les flux de PCDD/F et PCB du sol vers l'atmosphère** à l'aide d'un tel dispositif. Pour les PCDD/F et PCB, ces flux se font sous forme gazeuse (volatilisation) et particulaire (érosion, abrasion des sols).
- En considérant le sol comme compartiment de référence, le sol du site expérimental agit, sur la période de mesures, comme un **récepteur de PCDD/F** et un **émetteur de PCB**. **Si les flux du sol vers l'atmosphère sont supérieurs aux dépôts atmosphériques, le sol agit comme un émetteur : c'est le cas des PCB. Si ces flux sont inférieurs aux dépôts, le sol reste un réservoir mais constitue quand même un émetteur secondaire. En effet, pour les PCDD/F, les émissions du sol ne sont pas nulles prouvant qu'une partie du dépôt atmosphérique va pouvoir repartir vers l'atmosphère.**

**Les flux de ces composés sont dépendant des concentrations initiales dans les sols mais aussi des conditions météorologiques qui vont moduler ces transferts. Ainsi pour les plus volatils de ces composés, les PCB, leur volatilisation (transfert dans la phase gazeuse) diminue avec la température.**

- Ces différents flux sont aussi en accord avec les **caractéristiques physicochimiques** des composés étudiés, notamment concernant la répartition entre les phases gazeuses et particulaires :
  - La signature chimique du sol du site de mesures en PCDD/F est quasiment équivalente à celle des retombées atmosphériques, elles-mêmes impactées par la phase particulaire.
  - Les PCB sont majoritairement présents en phase gazeuse, tandis que les PCDD/F le sont en phase particulaire en accord avec l'étude des propriétés physicochimiques de ces composés. De plus, la partition gaz/particule de l'ensemble des COSV émis à partir du sol, montrent que les composés possédant le plus d'atome de chlore (de 6 à 8) sont associés aux particules soumises à l'érosion éolienne et que ceux contenant le moins d'atome de chlore sont émis en phase gazeuse (de 4 à 6).

## 4. Conclusions

Air Rhône-Alpes souhaite évaluer les transferts des PCDD/F et PCB entre le sol et l'atmosphère. La prise en compte de ces transferts est une étape importante dans la compréhension du cycle de vie de ces composés qui peuvent passer d'un compartiment de l'environnement à un autre.

L'analyse bibliographique montre que le rôle des transferts entre le sol et l'atmosphère est non négligeable. Certes, les PCDD/F et les PCB ne font pas partie des composés les plus volatils mais leurs caractéristiques physicochimiques n'excluent pas le rôle de ces transferts. Les émissions directes de ces composés vers l'atmosphère ne suffisent plus à elles seules à expliquer les niveaux actuellement mesurés et l'approche multi-compartiments devient nécessaire pour avoir une bonne description de leur devenir dans l'environnement.

Les mécanismes régissant les transferts des POP entre les différents compartiments de l'environnement sont complexes. Les paramètres intervenant sont multiples : ainsi le transfert des POP du sol vers l'atmosphère n'est pas lié uniquement aux concentrations initialement présentes dans les sols. Ils sont liés aux propriétés intrinsèques des POP mais aussi aux caractéristiques du compartiment dans lequel ils se trouvent, qui peuvent accentuer ou ralentir les transferts.

La phase expérimentale a permis de valider la méthodologie mise en œuvre ainsi que le dispositif expérimental élaboré par le LCME. En effet, ce dispositif avait été antérieurement utilisé pour les éléments traces métalliques (arsenic dans la Loire), les PCB et les HAP mais pas encore pour les PCDD/F. Cette expérimentation met en évidence les transferts de ces composés entre le sol et l'atmosphère. Pour les transferts du sol vers l'atmosphère, ces phénomènes sont connus de façon théorique car ils sont compatibles avec les propriétés de ces composés mais il existe peu d'études expérimentales, surtout à cette (micro) échelle.

Cette étude a permis une évaluation quantitative des **flux de transferts** à l'interface sol-atmosphère pour les PCDD/F et les PCB. De plus, elle a montré des flux différents selon les composés qui mettent en évidence le rôle du sol comme source secondaire de PCB vers l'atmosphère. Pour les PCDD/F, le sol demeure bien un récepteur de ces composés ; mais leur réémission vers l'atmosphère après leur dépôt n'est pas négligeable à l'image d'une balle de tennis qui rebondirait sur le sol.

Toutefois, il n'est pas possible avec cette étude de déterminer des **facteurs d'émission du sol** qui puissent être généralisés aux PCDD/F et PCB et appliqués à d'autres sites. En effet, le sol du site expérimental était atypique du fait de ces concentrations initiales élevées. L'établissement de ces facteurs nécessiterait d'investiguer d'autres sites avec des gammes de concentration proches de celles observées habituellement.

L'investigation porterait notamment sur des sols contenant de faibles concentrations, afin d'étudier les phénomènes de dépôts suivi d'une réémission. Ces investigations complémentaires pourraient aussi comprendre des étapes de modélisation avec la mise en œuvre de modèles multimédias.



## ANNEXE 2 : Propriétés des PCDD/F, PCB – Données issues de la littérature

D'après Weber et al.(2011)

Some key POPs or POPs precursors and information relevant for deposition and release from deposition

Compound	Water solubility*	Vapour pressure*	log Kow**	Type of wastes	Type of landfills
PCBs	Low 0.0009–0.058 mg L <sup>-1</sup>	6.5E–2 to 7.7E–5 Pa	6.29–8.7	Condensers, transformers, demolition wastes, shredder residues	All types, production, municipal solid and construction waste
HCH isomers	Moderate 0.2 to 10 mg L <sup>-1</sup>	1.2E–3 to 2.1E–5 Pa	3.5–3.7	Lindane/HCH production wastes, waste pesticides	Chemical landfill of HCH and Lindane production
PCDDs/PCDFs	Very low 7.9–317 ng L <sup>-1</sup>	2.17E–5 to 9.8 E–8 Pa	6.64–7.02	Production wastes organochlorines (e.g. chlorophenols, triclosan, EDC/PVC, etc.), PCP-treated wood, combustion residues	Landfills of organochlorine industry, combustion residues, ashes secondary metal industry

D'après Cousin et al. (1998)

### Summary of physical–chemical parameters

Congener	M.W. (g mol <sup>-1</sup> )	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	V <sub>P</sub> (Pa)	S <sub>w</sub> (mg litre <sup>-1</sup> )	LogK <sub>OW</sub>	H (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
18	257.5	247.3	1.43e-1	4.0e-1	5.6	92.21
33	257.5	247.3	1.36e-2	8.0e-2	5.8	43.67
47	292	268.2	5.4e-3	9.0e-2	5.9	17.38
52	292	268.2	4.9e-3	3.0e-2	6.1	47.59
87	326.4	289.1	3.0e-4	4.0e-3	6.5	24.81
101	326.4	289.1	1.1e-3	3.1e-2	6.4	35.48

M.W. = molecular weight, V<sub>M</sub> = molecular volume, V<sub>P</sub> = vapour pressure, S<sub>w</sub> = water solubility, K<sub>OW</sub> = octanol–water partition coefficient, H = Henry's Law constant and K<sub>OA</sub> = octanol–air partition coefficient. Physical–chemical data for PCBs were obtained from Mackay *et al.* (1992) and were measured at 298 K. H', the dimensionless Henry's Law constant, is calculated from H' = H/RT.

D'après Cousin et al. (1999)

Key physicochemical properties for a selected range of non-ionic organic chemicals at 298 K

Compound	Log K <sub>OW</sub>	H'	V <sub>P</sub> (Pa)	Log (K <sub>OW</sub> /H')	Jury class
1,4-DCB	3.5	6.46 × 10 <sup>-2</sup>	83	4.69	I
HCB	5.5	2.72 × 10 <sup>-2</sup>	0.24	7.07	I
Naphthalene	3.37	1.74 × 10 <sup>-2</sup>	36.8	5.13	I
Phenanthrene	4.57	1.31 × 10 <sup>-3</sup>	0.11	7.45	I
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	6.04	1.86 × 10 <sup>-5</sup>	2.13 × 10 <sup>-5</sup>	10.77	II
Coronene	6.75	1.72 × 10 <sup>-7</sup>	1.9 × 10 <sup>-10</sup>	13.51	III
Toluene	2.69	2.74 × 10 <sup>-1</sup>	3800	3.25	I
<i>p</i> -Xylene	3.18	2.33 × 10 <sup>-1</sup>	1170	3.81	I
2,3,7,8-TCDD	6.8	1.35 × 10 <sup>-3</sup>	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	9.67	I
OCDD	8.2	2.76 × 10 <sup>-4</sup>	9.53 × 10 <sup>-7</sup>	11.76	II
PCB-18	5.72	1.95 × 10 <sup>-2</sup>	0.026	7.43	I
PCB-52	5.83	1.75 × 10 <sup>-2</sup>	0.0123	7.59	I
PCB-101	6.3	8.74 × 10 <sup>-3</sup>	0.00285	8.36	I
PCB-138	6.69	1.00 × 10 <sup>-2</sup>	1.69 × 10 <sup>-4</sup>	8.69	I
PCB-206	7.94	5.59 × 10 <sup>-3</sup>	3.8 × 10 <sup>-5</sup>	10.19	I

Note. Physicochemical data collected from Mackay *et al.* (1992a,b).

Abbreviations: DCB, dichlorobenzene; HCB, hexachlorobenzene; TCDD, tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin; OCDD, octachlorinated dibenzo-*p*-dioxin; PCB, polychlorinated biphenyl.

# Table des illustrations

FIGURE 1 SCHEMA D'UNE MOLECULE DE DIOXINE (PCDD) A GAUCHE ET D'UNE MOLECULE DE FURANE (PCDF) A DROITE – LES CHIFFRES CORRESPONDENT AUX POSITIONS POSSIBLES DES ATOMES DE CHLORE .....	7
FIGURE 2 INVENTAIRE DES EMISSIONS ATMOSPHERIQUES DE DIOXINES EN RHONE-ALPES ENTRE 2000 ET 2010	8
FIGURE 3 REPARTITION DES PCDD ET DES PCDF ENTRE LA PHASE GAZEUSE (EN BLEU) ET LA PHASE PARTICULAIRE (PM10) – MESURES REALISEES EN RHONE-ALPES .....	9
FIGURE 4 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DE DIOXINES EN AIR AMBIANT ET DANS LES RETOMBEEES ATMOSPHERIQUES EN FRANCE ENTRE 1990 ET 2011 – SOURCE :EMEP .....	10
FIGURE 5 REPRESENTATION D'UNE MOLECULE DE POLYCHLOROBIPHENYLE (PCB) .....	12
FIGURE 6 EMISSIONS DE PCB EN FRANCE ENTRE 1990 ET 2011 (ESTIMATION) – SOURCE : CITEPA .....	13
FIGURE 7 RELATIONS ENTRE LA SOLUBILITE ET LES COEFFICIENTS DE PARTAGE.....	15
FIGURE 8 FLUX DE TRANSFERTS ENTRE LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS DE L'ENVIRONNEMENT .....	16
FIGURE 9 PRELEVEMENT ET TAMISAGE DU SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL .....	19
FIGURE 10 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU DISPOSITIF DE MESURE DES EMISSIONS DU SOL.....	21
FIGURE 11 MISE EN PLACE DU DISPOSITIF DE MESURES DES EMISSIONS DU SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL .....	22
FIGURE 12 JAUGE OWEN MISE EN PLACE SUR LE SITE EXPERIMENTAL. LE FLACON RECEPTEUR EST MIS A L'ABRI DE LA LUMIERE SOUS UNE BACHE NOIRE OPAQUE EMPECHANT TOUTE TRANSFORMATION PHOTOCHIMIQUE EN PHASE AQUEUSE .....	22
FIGURE 13 BILAN MASSIQUE A L'INTERFACE DU SOL ET DE L'ATMOSPHERE .....	24
FIGURE 14 GAMME DE CONCENTRATIONS DES PCDD/F DANS LES SOLS (SOURCE : BRGM) .....	26
FIGURE 15 FLUX DE PCDD/F (A GAUCHE) ET PCB (A DROITE) DANS LES RETOMBEEES TOTALES (DEPOTS SECS ET HUMIDES) SUR LE SITE EXPERIMENTAL (NOV. 2013).....	27
FIGURE 16 COMPARAISON ENTRE LES FLUX DE PCDD/F DANS LES RETOMBEEES SUR LE SITE EXPERIMENTAL AVEC LES NIVEAUX MOYENS MESURES SUR DES SITES DE REFERENCE EN RHONE-ALPES EN 2013 .....	27
FIGURE 17 CONCENTRATIONS EN PCDD/F ITEQ MESUREES SUR LE SITE EXPERIMENTAL EN NOVEMBRE 2013 ET COMPARAISON AVEC LA GAMME DE CONCENTRATIONS EN PCDD/F MESUREES SUR LES SITES DE REFERENCE EN 2013 (MIN, MOY ET MAX) .....	28
FIGURE 18 CONCENTRATIONS EN PCDD/F EN AIR AMBIANT ET EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC. 2013) .....	28
FIGURE 19 POURCENTAGE DES CONGENERES DES PCDD/F EN AIR AMBIANT ET EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC.2013) .....	30
FIGURE 20 CONCENTRATIONS EN PCB EN AIR AMBIANT ET EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC.2013).....	31
FIGURE 21 POURCENTAGE DES CONGENERES DES PCB EN AIR AMBIANT, EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC.2013) .....	31
FIGURE 22 POURCENTAGE DES CONGENERES DES PCDD/F EMIS PAR LE SOL EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE, COMPAREE AUX PROFILS DES PCDD/F DANS LES RETOMBEEES TOTALES ET LE SOL DU SITE EXPERIMENTAL ..	32
FIGURE 23 POURCENTAGE DES CONGENERES DES PCB EMIS PAR LE SOL EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE, COMPAREE AUX PROFILS DES PCB DANS LES RETOMBEEES TOTALES ET LE SOL DU SITE EXPERIMENTAL (NOV.2013).....	33
FIGURE 24 BILAN DES FLUX DE PCB DU 24 OCTOBRE AU 7 NOVEMBRE 2013.....	33
FIGURE 25 BILAN DES FLUX DE PCB DU 7 NOVEMBRE AU 22 NOVEMBRE 2013.....	34
FIGURE 26 BILAN DES FLUX DE PCB DU 22 NOVEMBRE AU 5 DECEMBRE 2013.....	34
FIGURE 27 BILAN DES FLUX DE PCB DU 5 DECEMBRE AU 19 DECEMBRE 2013 .....	34

FIGURE 28 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 24 OCTOBRE AU 7 NOVEMBRE 2013 .....	35
FIGURE 29 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 7 NOVEMBRE AU 22 NOVEMBRE 2013.....	35
FIGURE 30 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 22 NOVEMBRE AU 5 DECEMBRE 2013 .....	35
FIGURE 31 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 5 DECEMBRE AU 19 DECEMBRE 2013 .....	36

# Bibliographie

## 5. Bibliographie

[En ligne] / aut. United Nations Environment Program // UNEP. - [http://www.chem.unep.ch/pops/POPs\\_Inc/proceedings/abu-dhabi/FIEDLER2.html](http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/abu-dhabi/FIEDLER2.html).

[En ligne] / aut. EMEP. - <http://www.emep.int/>.

[Article] / aut. Sundhal M [et al.] // Environ. Monit.. - 1999. - 383-387 : Vol. 1.

**Ambiant levels of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo(p)dioxins at different sites in Hessen** [Article] / aut. König // Chemosphere. - 1993. - 851-861 : Vol. 26.

**Concentrations of PCDDs and PCDFs in ambient air at selected locations in Flanders.** [Conférence] / aut. Wevers M. et Al. // Dioxin'93: 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. - Vienna : [s.n.], 1993.

**Concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/fs in the urban air of Dalian, China** [Revue] / aut. QIN Song Tao [et al.]. - 2012.

**Devenir des dioxines dans les sols - Analyse critique de données bibliographiques - Rapport final** [Rapport] / aut. BRGM. - 2005.

**Dioxin in ambient air in the Netherlands. A pilot study** [Article] / aut. Bolt A et De Jong. - Helsinki : [s.n.].

**Etat des concentrations de PCB dans l'air ambiant et les retombées atmosphériques** [Rapport] / aut. Air Rhône Alpes. - 2010.

**Exploring the balance between source, deposition, and the terrestrial environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. Terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs** [Article] / aut. Duarte-Davidson R [et al.] // Environmental Science & Technology. - 1997. - 1-11,1 : Vol. 31.

**Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Polychlorobiphényles** [En ligne] / aut. INERIS. - 2005. - <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/1336-36-3>.

**Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils : Implications for Sources and Environmental Processes** [Article] / aut. Meijer S.N. // Environ. Sci. Technol. - 2003. - 667-672 : Vol. 37.

**Long-term high- and low-volume air sampling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons along a transect from urban to remote areas on the Swedish Baltic coast** [Article] / aut. Broman D // Environmental science and technology. - 1991. - 1841-1849 : Vol. 25.

**Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China** [Article] / aut. Liping Yu [et al.] // Atmospheric Environment. - 2006. - 40 (2006) 96-108.

**PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere** [Article] / aut. Tanabe S, Hidaka H et Tatsukawa R // Chemosphere. - 1983. - 277-288 : Vol. 12-2.

**Polychlorierte dibenzodioxine und dibenzofurane, untersuchungen zur belastung von gartenboden und nahrungspflanzen** [Article] / aut. Prinz B et Al. // Staub-Reinhakt Luft. - 1990. - 377-381 : Vol. 50.

**Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins** [Revue] / aut. Lorber L, Pinsky, O, Gehring, P, Braverman, C. - 1998. - Vol. Chemosphere 37, 2173-2197,9-2.

**Temporal trends of PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain)** [Article] / aut. Abad E. [et al.] // The science of the Total Environment. - 2004.

**Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany** [Article] / aut. Bruckmann Peter [et al.] // Chemosphere. - 2013.

M. Amann, J. Angelbratt (2011) Global scale modelling within EMEP: Progress report EMEP/MS-CHE Technical report 1/2011, O. Travnikov and J. E. Jonson (Eds.).

L. Serveau, J-P. Chang (2013) CITEPA, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France, séries sectorielles et analyses étendues, dans le cadre du Système National d'Inventaires d'Émissions et de Bilans dans l'Atmosphère (SNIEBA) selon l'arrêté du 24 août 2011.

L. Letinois, F. Guillot, K. Tack, B. Triard (2010) Rapport d'étude 26/11/10, n° DRC-10-109816-10161a - DREAL Rhône-Alpes, Cartographie croisée de la qualité des milieux et des activités industrielles dans le département de la Loire.

C. Carlon (2007) Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN.

F. Bodéan, P. Michel, C. Novak (2008) Dioxines/furanes dans les sols français : second état des lieux, analyses 1998-2007. Rapport final BRGM/RP-56132-FR.

S. N. Meijer, W. A. Ockenden (2003) Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils & Implications for Sources and Environmental Processes. 37: 667-672.

Environment Agency (2008) UK soil and herbage pollutant survey. Environmental concentrations of PCBs in UK soil and herbage. UKSHS Report N°8. p. 53.

I.T. Cousins, M.S. McLachlan and K.C. Jones (1998) Lack of an Aging Effect on the Soil-Air Partitioning of Polychlorinated Biphenyls. Environmental Science & Technology 32, 2734-2740.

M. Jartun, R. T. Ottesen, E. Steinnes, T. Volden (2009) Painted surfaces - Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment, Environmental Pollution 157(1) 295-302.

OFEV (2012) PCB, Office fédéral de l'environnement - Confédération Suisse, <http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01395/index.html?lang=fr>.

M. Chevreuil, M. Blanchard, C. Dargnat, J. Gasperi, C. Gourlay, C. Lorgeoux, R. Moilleron, E. Moreau-Guigon, D. Ollivon, M-J. Teil, J-M. Mouchel (2009) La micropollution organique dans le bassin de la Seine, programme PIREN-Seine.

T. Gouin, D. Mackay, K.C. Jones, T. Harner, and S.N. Meijer (2004) Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. Environmental Pollution 128, 139-148.

A. Pichard (2006) INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

P. Weiss, G. Lorbeer and S. Scharf (2000) Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites. Chemosphere 40, 1159-1171.

J.O. Grimalt, B.L. van Drooge, A. Ribes, P. Fernández and P. Appleby (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. Environmental Pollution 131, 13-24.

G.E. Piérard, G. Plomteux, R. Denooz and C. Charlier (2005) La dioxine, info ou intox ?  
Revue Médicale de Liège, 60: 18-22.

I. Chu, D.C. Villeneuve, A. Yagminas , P. Lecavalier, R. Poon, M. Feeley, S.W. Kennedy,  
R.F. Seegal, H. Hakansson, U.G. Ahlborg, V.E. Valli, A. Bergman (1996) Toxicity of of 2,  
2', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl in rats: Effects following 90-day oral exposure,  
Journal of Applied Toxicology, 16: 121-126.

INRS (2007) Biphényles chlorés- FT 194, Fiche Toxicologique ft194.

INRS (2008) Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France.  
ED 984 - Aide Mémoire Technique, [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%20984/\\$File/ed984.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/ED%20984/$File/ed984.pdf), consulté  
le 23 juin 2014.

INERIS (2009) Expertise relative à l'impact post-accidentel potentiel sur la contamination  
par les PCBs dans le secteur de Saint-Cyprien. Rapport DRC-09-104782-10464A.

A. GOUZY, J.-M. BRIGNON (2012) INERIS, Les polychlorobiphényles, Données technico-  
économiques sur les substances chimiques en France.

WHO (2000) WHO air quality guidelines for Europe. W. H. Organization.

WHO (2008) Guidelines for Drinking-water Quality. W. H. Organization.