

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



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





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

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
- par mail : 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 |
| 2.1. Les dioxines (PCDD) et furanes (PCDF)..... | 7 |
| 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 |
| 2.2. Les polychlorobiphényles (PCB) | 12 |
| 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 |
| 2.3. Les transferts de POP entre le sol et l'atmosphère..... | 15 |
| 3. Caractérisation expérimentale des transferts entre le sol et l'atmosphère .. | 18 |
| 3.1. Méthodologie | 18 |
| 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 |
| 3.2. Dispositif expérimental mis en place..... | 21 |
| 3.2.1. Matériel de mesures | 21 |
| 3.2.2. Analyses..... | 22 |
| 3.3. Résultats des mesures sur le site expérimental..... | 24 |
| 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 |
| 3.4. Bilan des mesures..... | 37 |
| 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.

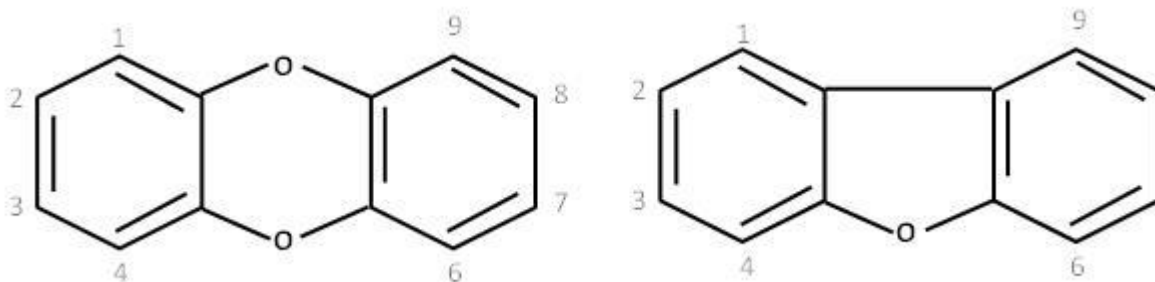


FIGURE 1 SCHEMA D'UNE MOLECULE DE DIOXINE (PCDD) A GAUCHE ET D'UNE MOLECULE DE FURANE (PCDF) A DROITE – LES CHIFFRES CORRESPONDENT AUX POSITIONS POSSIBLES DES ATOMES DE CHLORE

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 émis lors de l'incinération des ordures ménagères, les dioxines et furanes sont aussi émis 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).

Entre 2000 et 2010, les émissions régionales de dioxines ont été quasiment divisées par cinq (Figure 2). Cette diminution est liée à la mise progressive aux normes des incinérateurs qui est effective depuis 2005 (mise aux normes des systèmes d'épuration des fumées et fermeture des plus petites unités). Avec cette mise aux normes des incinérateurs, le sous secteur de l'incinération des déchets qui est inclus dans le secteur de **l'industrie manufacturière** n'est plus en Rhône Alpes le premier émetteur de dioxines. Il est devancé par le secteur du **résidentiel/tertiaire** en lien avec le chauffage (et plus particulièrement le chauffage au bois). Une autre source, plus difficile à évaluer, est le brûlage de câbles ; cette activité est comptabilisée dans le **secteur résidentiel/tertiaire** sur le graphique suivant

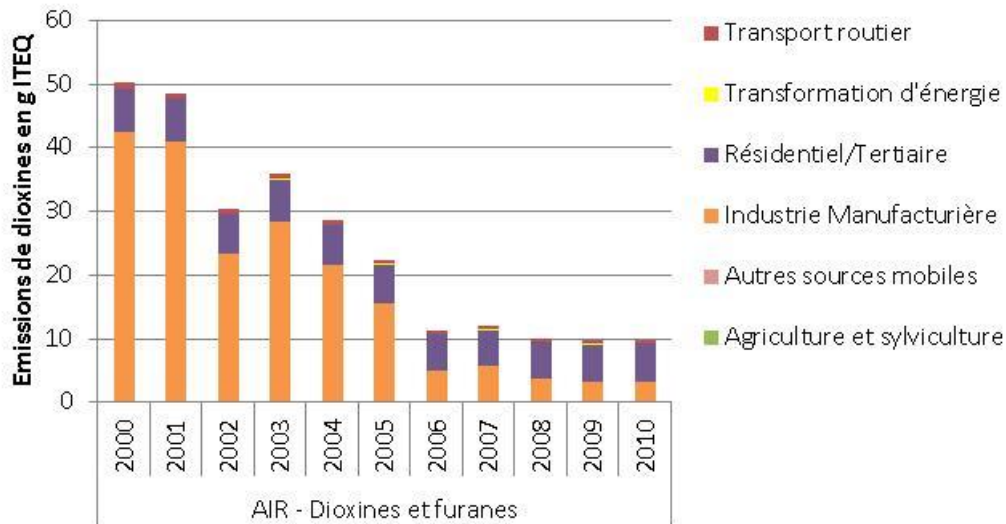


FIGURE 2 INVENTAIRE DES EMISSIONS ATMOSPHERIQUES DE DIOXINES EN RHONE-ALPES ENTRE 2000 ET 2010

Enfin, les émissions peuvent être aussi naturelles (feu de forêt, activité volcanique). Pour une zone donnée, les apports extérieurs de dioxines peuvent aussi être importants puisque ces composés peuvent circuler sur de longues distances dans l'atmosphère du fait de leur durée de vie importante.

2.1.3. Comportement des dioxines dans l'air

Dans l'atmosphère, les PCDD/F peuvent se trouver sous forme gazeuse et particulaire. Toutefois, la répartition des dioxines entre les deux phases n'est pas uniforme selon le congénère ou l'homologue considéré : elle est fonction du degré de chloration du congénère (Figure 3). En effet, les dioxines les plus faiblement chlorées (congénères tétra et penta chlorés contenant respectivement 4 et 5 atomes de chlore) se retrouvent en plus forte proportion à l'état gazeux alors que les dioxines fortement chlorées (congénères hexa à octa chlorés contenant 6 à 8 atomes de chlore) se retrouvent associées aux particules.

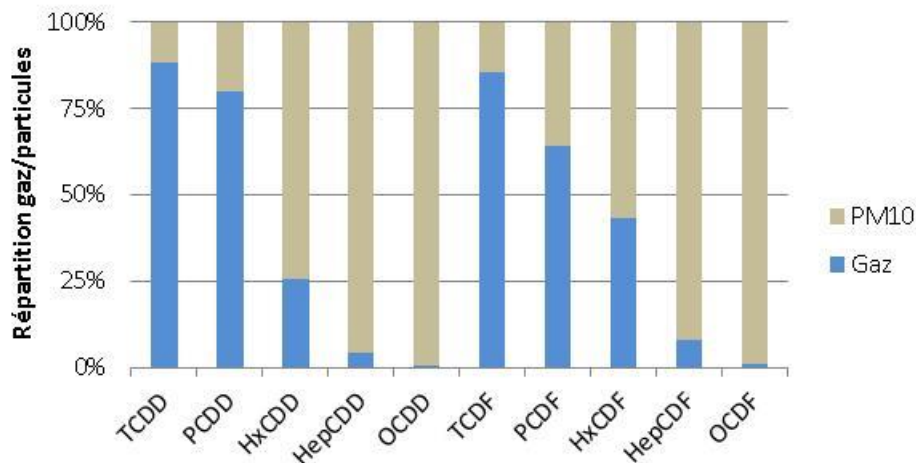


FIGURE 3 REPARTITION DES PCDD ET DES PCDF ENTRE LA PHASE GAZEUSE (EN BLEU) ET LA PHASE PARTICULAIRE (PM10) – MESURES REALISEES EN RHONE-ALPES

Les niveaux de dioxines mesurés en air ambiant en Rhône-Alpes dans le cadre du programme de suivi de ces composés sont proches de ceux mesurés sur d’autres sites en Europe (Tableau 1). Si les gammes de concentrations mesurées en Europe occidentale sont homogènes ; elles sont toutefois bien inférieures à celles mesurées actuellement dans certaines villes de Chine.

| Pays | Région - Typologie | Concentration en air ambiant pg ITEQ/m ³ | Référence |
|-----------|--|---|------------------------|
| France | Rhône Alpes Site urbain de fond (Lyon) | 0,005 - 0,74 | (Air Rhône Alpes) |
| France | Rhône Alpes Proximité industrielle | 0,02 - 0,34 | (Air Rhône Alpes) |
| Belgique | Air ambiant, 6 sites | 0,02 - 0,59 | (Wevers, 1993) |
| Allemagne | Rural | <0,07 | (Prinz, 1990) |
| Allemagne | Urbain | 0,07 - 0,35 | (Prinz, 1990) |
| Allemagne | Proximité de sources importantes | 0,35 - 1,6 | (Prinz, 1990) |
| Allemagne | Rural, 1 site | 0,05 | (Prinz, 1990) |
| Allemagne | Proximité industrielle, rural avec proximité industrielle, 5 sites | 0,08 - 0,15 | (König, 1993) |
| Pays Bas | Air en provenance de la mer du Nord | 0,005 | (Bolt, et al.) |
| Pays Bas | Sous le vent d’un incinérateur d’ordures ménagères | 0,140 | (Bolt, et al.) |
| Suède | Urbain, périurbain | 0,013 - 0,024 | (Broman, 1991) |
| Espagne | Industriel | 0,016-0,954 | (Abad, et al., 2004) |
| | Urbain/Péri urbain | 0,01 - 0,357 | |
| | Rural | 0,005-0,125 | |
| Chine | Guangzhou - Urbain | 0,056-1,279 | (Liping, et al., 2006) |
| Chine | Dalian - Urbain | 0,06 - 1,182 | (QIN, et al., 2012) |

TABLEAU 1 NIVEAUX DE PCDD/F EN AIR AMBIANT

Les résultats issus du programme européen pour la surveillance et le suivi du transport sur longue distance de la pollution (EMEP) montrent une nette diminution des concentrations de dioxines en air ambiant et dans les retombées en France entre 1990 et 2011 (Figure 4). Cette diminution est liée à la réduction des émissions (de 1745 gITEQ en 1990 à 92 gITEQ en 2011). En 2011, la majorité des dépôts de dioxines est liée aux **sources secondaires (dont la revolatilisation)**. La contribution des **émissions anthropiques françaises** a nettement diminué dans les dépôts atmosphériques. Les émissions anthropiques françaises représentaient 33% des dépôts atmosphériques (4742 gITEQ) en 1990 puis seulement 9% en 2011(227 gITEQ).

Les teneurs les plus faibles en dioxines dans les sols sont de l'ordre de 1 à 2 pg ITEQ/g sec. Elles peuvent être aussi plus faibles.

Localement, elles peuvent être importantes du fait d'une activité émettrice de dioxines (présence d'une UIOM, brûlage de câbles, etc.) ou suite à la contamination des sols par d'autres produits comme les pesticides. L'étude à différentes distances d'une UIOM à Columbus a montré une décroissance rapide des concentrations (de 458 à 4 pg ITEQ/g de sol) en fonction de l'éloignement de la source (Lorber, 1998).

A proximité de sites chimiques, les concentrations peuvent être encore plus importantes :

- 16,5-8 840 pg ITEQ/g en 1996 puis 170-17 030 pg ITEQ/g en 1998 au voisinage du site chimique Dow dans le Michigan (prélèvements dans l'usine du Michigan Department of Community Health, source ATSDR)
- 2.10⁹ pg TEQ/g sur un site de production d'acide 2,4,5-trichlorophenoxy-acétique ou 2,4,5-T ou Silvex (herbicide) aux USA (étude EPA de 1994 citée par Halden et Dwyer en 1998)

Dans l'union européenne, il existe une base de données importante de concentrations de dioxines dans les sols. Pour les sites contaminés, les concentrations vont de quelques centaines à environ 100 000 pg-ITEQ/g. Les plus fortes concentrations ont été mesurés en Finlande à proximité de sites contaminés par des agents conservateurs du bois et au Pays Bas à proximité d'incinérateurs de carcasse de voitures (Tableau 3).

| | Tout type de sol | Forêt | Pâturages | Terre agricole | Site rural | Site contaminé |
|---------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|---------------|-------------------|
| Autriche | | 0,01-64 | 1,6-14 | | | 332 |
| Belgique | 2,7-8,9 | | | | 2,1-2,7 | |
| Finlande | | | | | | 85 000 |
| Allemagne | 0,1-42 | 10-30 | 0,004-30 | 0,03-25 | 1 | 30 000 |
| Grèce | 2-45 | | | | | 1 144 |
| Irlande | 0,15-8,6 | 4,8 | 0,8-13 | | | |
| Italie | 0,057-0,12 | | 0,1-43 | 1,9-3,1 | | |
| Luxembourg | 1,8-20 | 6,0 | | | 1,4 | |
| Pays Bas | 2-55 | | | | 2,2-17 | 98 000 |
| Espagne | 0,63-8,4 | | | | 0,1-8,4 | |
| Suède | | | | | 0,11 | 11 446 |
| Royaume Unis | 0,78-87 | | | | 0,78-20 | 1 585 |
| Gamme UE | 0,057-87 | 0,01-64 | 0,004-43 | 0,03-25 | 0,1-20 | 332-98 000 |

TABLEAU 3 CONCENTRATIONS EN PCDD/PCDF DANS LES SOLS DE PAYS MEMBRES DE L'UNION EUROPEENNE. LES CONCENTRATIONS SONT EXPRIMEES EN PG TEQ/G MATIERE SECHE

Lorsqu'ils sont présents dans les sols, les composés peuvent évoluer en suivant plusieurs processus :

- ✓ Déplacement des composés par leur volatilisation du sol vers l'air, une remise en suspension dans les particules, ingestion par les animaux, captation par les végétaux ou le lessivage du sol vers les eaux souterraines
- ✓ Dégradation chimique et plus particulièrement la photolyse
- ✓ Dégradation biologique
- ✓ Mise en place d'une liaison irréversible entre les dioxines et le sol

Des travaux menés par Air Rhône-Alpes s'attachent à évaluer la capacité du sol à se comporter comme une source d'émission secondaire de dioxines dans l'air par deux processus, la volatilisation de la fraction gazeuse des dioxines et la resuspension de la fraction particulaire (Duarte-Davidson, et al., 1997). La prédominance de l'un ou de l'autre des deux processus dépend notamment de la pression de vapeur de chacun des congénères.

2.1.5. Comportement des dioxines dans l'eau

Les dioxines contaminent les milieux aquatiques via les retombées atmosphériques, l'érosion des sols, les rejets industriels dans l'eau. En raison de leur caractère hydrophobe, les dioxines s'associent aux particules en suspension et à la matière organique dissoute. Leurs concentrations dans l'eau sont très souvent non détectables

Les eaux de surface perdent leur charge en dioxines par les phénomènes de sédimentation des particules, par photodégradation mais aussi par volatilisation.

2.2. Les polychlorobiphényles (PCB)

2.2.1. Qu'est qu'un PCB

Les PCB ou Polychlorobiphényles, appelés encore Biphényles Chlorés (BPC) sont des hydrocarbures chlorés de synthèse composés d'un squelette biphényle sur lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de chlore (de 1 à 10 atomes de chlore).

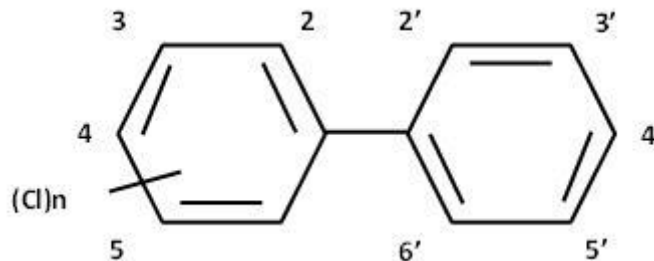


FIGURE 5 REPRÉSENTATION D'UNE MOLECULE DE POLYCHLOROBIPHENYLE (PCB)

Il existe donc 10 degrés de chlorations possibles, appelés « homologues » qui désignent les groupes de molécules possédant le même nombre d'atomes de chlore (ex : les dichlorobiphényles possèdent deux atomes de chlore, les trichlorobiphényles 3 atomes de chlore, les tétrachlorobiphényles 4 atomes de chlore, ... le décachlorobiphényle 10 atomes de chlore).

Au sein d'un groupe d'homologues, les différents PCB différenciés par la position de leurs atomes de chlore (dans les positions 2 à 6 et 2' à 6') sont appelés isomères. Par exemple, les tétrachlorobiphényles sont composés de 39 isomères.

2.2.2. Nomenclature des PCB

Le jeu des substitutions des atomes d'hydrogène par des atomes de chlore permet l'existence possible de 209 composés chimiques différents appelés congénères. Il existe plusieurs nomenclatures permettant de définir chaque congénère.

Par exemple, le congénère pour lequel les 4 atomes de chlore se trouvent sur les carbones 3,4,5 et 4' pourra être désigné par la méthode de l'IUPAC comme 344'5 ou 345-4' ou encore 345-4 tétrachlorobiphényle. Il pourra aussi être désigné comme le PCB 81 grâce à la méthode de conversion développée par Ballschmiter & Zell en 1980 qui est plus pratique et majoritairement utilisée aujourd'hui.

2.2.3. Principaux composés mesurés

Certains PCB ou mélanges de PCB portent des noms commerciaux comme le pyralène commercialisé en France.

Les dénominations commerciales AROCLOR 1242, 1248, 1254, 1260 désignent des mélanges de PCB produits aux Etats Unis. Ils comportent respectivement 42%, 48%, 54% et 60% de chlore et ont été longtemps utilisés comme seuls standards de quantification des PCB jusqu'à l'adoption par la CEE d'une norme basée sur la somme de 7 congénères représentatifs de la diversité des degrés de chloration et présents majoritairement dans les mélanges commerciaux les plus répandus. Ce sont les **PCB indicateurs** (ou PCBi). Ils sont principalement di-ortho substitués et très rémanents, bio accumulable et donc très présents dans l'environnement.

| | | |
|---------------------------|----------|--|
| PCBi mono-ortho substitué | PCB 28 | 2,4,4'-Tri chlorobiphényle |
| | PCB 118* | 2,3',4,4',5-Penta chlorobiphényle |
| PCBi di-ortho substitué | PCB 52 | 2,2',5,5'-Tétra chlorobiphényle |
| | PCB 101 | 2,2',4,5,5'-Penta chlorobiphényle |
| | PCB 153 | 2,2',4,4',5,5'-Hexa chlorobiphényle |
| | PCB 138 | 2,2',3,4,4',5'-Hexa chlorobiphényle |
| | PCB 180 | 2,2',3,4,4',5,5'-Hepta chlorobiphényle |
| | | |

* Le PCB 118 fait aussi partie des PCB Dioxin-like

TABLEAU 4 LISTE DES PCB INDICATEURS

Un deuxième groupe de congénères est mesuré pour caractériser la présence des PCB dans un milieu. Ce sont les **PCB Dioxin-like**, ou PCB DL, qui présentent une toxicité similaire à celle des dioxines.

2.2.4. Origine et formation des PCB

Même s'il a considérablement réduit ses émissions de PCB, le secteur de **l'industrie manufacturière** reste le principal émetteur de PCB vers l'atmosphère en France.

Les PCB sont induits par l'activité humaine et plus particulièrement par l'aciérie électrique, la combustion de biomasse et l'incinération des déchets. Depuis 1990, les émissions de PCB sont en diminution, elles ont quasiment été divisées par 3 entre 1990 et 2009. Cette diminution est liée à la diminution du secteur industriel qui constitue toujours le principal émetteur.

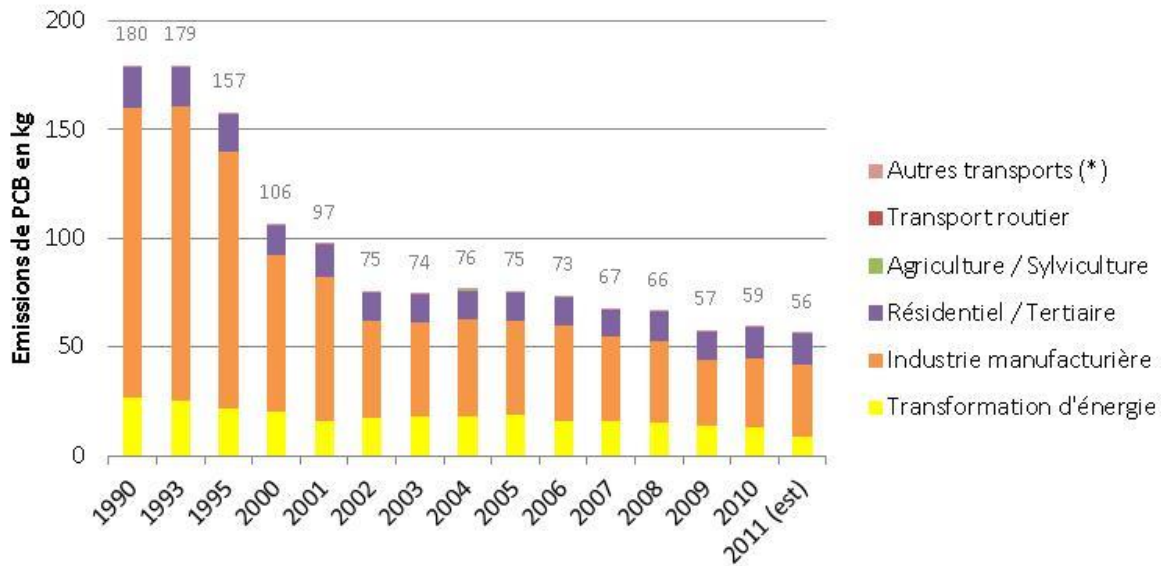


FIGURE 6 EMISSIONS DE PCB EN FRANCE ENTRE 1990 ET 2011 (ESTIMATION) – SOURCE : CITEPA

Au sein du secteur industriel, le sous secteur de la métallurgie des métaux ferreux représente à lui seul 41% des émissions nationales de PCB (Tableau 5).

| Classement | Sous-secteur | Part du sous-secteur dans les émissions nationales de la France métropolitaine |
|--------------|---|--|
| 1 | Métallurgie des métaux ferreux | 41% |
| dont: | Fours électriques pour l'acier | 36% |
| | Chaînes d'agglomération de minerai | 5,0% |
| 2 | Résidentiel | 21% |
| 3 | Incinération de déchets avec récupération d'énergie | 19% |
| 4 | Chimie | 4,7% |
| 5 | Tertiaire | 3,1% |

TABLEAU 5 CLASSEMENT DES SOUS SECTEURS INDUSTRIELS EMETTEURS DE PCB EN FRANCE

Dans le secteur de l'industrie manufacturière, la baisse des émissions de 76% (-101 kg) entre 1990 et 2010 est imputable, d'une part, aux installations de traitement des déchets industriels dangereux (arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux déchets dangereux) et, d'autre part, à l'incinération de déchets hospitaliers suite à la baisse des quantités incinérées et à la mise en conformité de ces installations avec l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux déchets non dangereux.

Entre 2008 et 2009, les émissions ont diminué de presque 21% suite à la baisse de production des aciéries électriques.

La volatilisation de PCB à partir de décharges non contrôlées, de zone d'épandage de boue de stations d'épuration ou de sédiments fluviaux et portuaires, ou créée lors de l'incinération de déchets industriels et médicaux, de l'explosion et des surchauffes de transformateurs et de condensateurs électriques sont des sources non négligeables de contamination du compartiment atmosphérique.

Il existe une réelle difficulté à caractériser la part précise que prend une source ponctuelle, la mesure pouvant être facilement perturbée par tous les apports diffus.

2.2.5. Les PCB dans l'environnement

Les PCB s'accumulent progressivement dans l'environnement en particulier dans certains réservoirs dont les sédiments marins et des rivières. Présentant une affinité particulière pour les graisses (caractère lipophile), les PCB s'accumulent tout au long de la chaîne alimentaire (bioamplification), en se concentrant surtout dans les tissus graisseux des animaux.

La principale voie de contamination de la population (97%) est donc l'ingestion d'aliments contaminés riches en graisses, tels que les poissons, les crustacés, mais aussi les produits laitiers et les œufs. Le reste de l'exposition (3%) est liée aux PCB dans l'air.

Au même titre que les dioxines et les furanes, les sols conservent les PCB pendant plusieurs décennies. Les PCB atteignent les sols par dépôts atmosphériques qui peuvent être localement importants (Tanabe, et al., 1983). Les sols présentent une grande disparité au niveau des concentrations de PCB ; les échantillons de sols superficiels récoltés en Europe montrent des différences des résultats compris entre 26 (Groenland) et 97 000 pg de PCB par kilogramme de sols secs (Europe continentale : France, Allemagne, Pologne) (Meijer, 2003). Les sols de l'hémisphère Nord sont plus contaminés que les sols de l'hémisphère Sud. Dans l'hémisphère Nord, les retombées totales de PCB ont été estimées à 21 000 tonnes (Meijer, 2003).

Ensuite, les PCB sont véhiculés par l'eau et comme ils sont peu solubles dans l'eau ils vont être stockés dans les sédiments des cours d'eau ou dans les estuaires.

Les PCB présents dans les sols peuvent aussi se volatiliser. La volatilité des PCB est corrélée au nombre d'atomes de chlore du congénère : moins le congénère est chloré, plus il aura tendance à se volatiliser. Les taux de volatilisation des PCB sont plus importants dans les sols dont le taux d'humidité est élevé du fait de la co-vaporisation

des PCB et de l'eau. La volatilisation des PCB depuis le sol conduit à un enrichissement relatif de l'atmosphère en PCB faiblement chlorés (INERIS, 2005).

2.3. Les transferts de POP entre le sol et l'atmosphère

Les PCDD/F et PCB font partie des Polluants Organiques Persistants (POP). **Le comportement et le devenir des Polluants Organiques Persistants (POP) dépendent de la nature de l'environnement dans lequel ils résident et de leurs propriétés physiques** telles que leur solubilité dans l'eau, dans l'octanol et la pression de vapeur.

Dans l'environnement, les polluants organiques persistants vont se retrouver sous plusieurs formes :



Et ces trois formes peuvent se retrouver dans tous les compartiments de l'environnement (air, sols, eau).

La distribution des Polluants Organiques Persistants au sein de chaque compartiment de l'environnement et leur transfert entre chaque compartiment sont gouvernés par des **coefficients de partage** (ce sont des coefficients sans dimension) :

- ✓ K_{aw} : coefficient de partage entre l'air et l'eau (water), aussi exprimé par la loi de Henry
- ✓ K_{ow} : coefficient de partage entre l'octanol et l'eau
- ✓ K_{oa} : coefficient de partage entre l'octanol et l'air

Le mode de calcul de ces coefficients est illustré sur la Figure 7. S_A correspond à la solubilité dans l'air, S_O à la solubilité dans l'octanol et S_W à la solubilité dans l'eau (exprimée en mol/m^3).

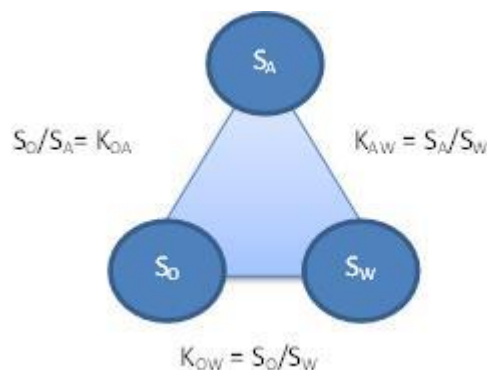


FIGURE 7 RELATIONS ENTRE LA SOLUBILITE ET LES COEFFICIENTS DE PARTAGE

Très souvent, les rapports de solubilité sont élevés ou très petits. Ces coefficients de partage sont donc exprimés sur une échelle logarithmique. Ainsi pour la dioxine de Seveso (2,3,7,8-TCDD), le $\log K_{ow}$ est compris entre 5,5 et 8,93. Ce rapport signifie que cette dioxine est beaucoup plus soluble dans l'octanol que dans l'eau ($S_O \gg S_W$ avec $S_O/S_W > 80000$). Cette caractéristique commune à beaucoup de POP conditionne leur devenir dans l'environnement ; elle caractérise l'affinité des dioxines avec la matière organique présente dans les sols ou dans les particules de l'air (adsorption). Un K_{ow} important pour une molécule signifie que dans l'air elle aura tendance à s'adsorber sur la matière organique des particules.

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.

c) Contrôle en continu de l'humidité et de la température pour toute la durée de la campagne.



FIGURE 9 PRELEVEMENT ET TAMISAGE DU SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL

Résultat attendu :

- Un bilan qualitatif et quantitatif de l'ensemble des PCDD, PCDF, PCB détectés dans le sol
- Etablissement du profil des trois familles de COSV sélectionnés, qui permettront de connaître « la signature » de ces composés dans le sol du site d'étude.

3.1.2. Evaluation des flux de PCDD/F et PCB émis par le sol sur le site expérimental en phase gazeuse et particulaire

Objectifs :

- Il s'agit dans un premier temps d'évaluer sur site la capacité d'émission en PCDD/F et PCB en direction de l'atmosphère du sol sélectionné, sous forme gazeuse et particulaire. Cette évaluation permet l'estimation des **flux surfaciques journalier** (quantité de composé émise par unité de temps et de surface exprimée $ng/m^2/j$ pour les PCB et $pg/m^2/jour$ pour les PCDD/F) durant la période de mesure.
- Dans un deuxième temps, l'obtention des profils des composés permet de déterminer si les processus de volatilisation et de remise en suspension sont uniformes pour l'ensemble des composés.

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

Le dispositif déployé sur site est un système original non hermétique et transparent à la lumière du jour (Figure 10 – Page 21). Le système permet de canaliser les flux de polluants d'une masse d'air ayant circulé sur une surface au sol d'environ $0,5 m^2$. La pompe à faible débit (15 L/min, i.e. $0,9 m^3/h$) utilisée permet de créer un vent apparent de l'ordre de 1 cm/s. Ce choix permet de limiter la mise en suspension forcée des particules solides issues du sol. Le volume d'air intérieur de l'enceinte est prélevé au travers d'un filtre à particule ($0,45 \mu m$) et d'une mousse (PUF).

Résultat attendu :

- Déterminer si le sol étudié constitue ou non une source d'émission de PCDD, PCDF, PCB pour l'atmosphère, en relation avec l'évolution de la température et de l'humidité de l'air et du sol.
- Etudier la partition gaz/particule des COSV émis à partir du sol, permettant de distinguer les composés qui auront tendance à repartir vers l'atmosphère (gaz ou

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/m²/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 cm². 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/m²/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.

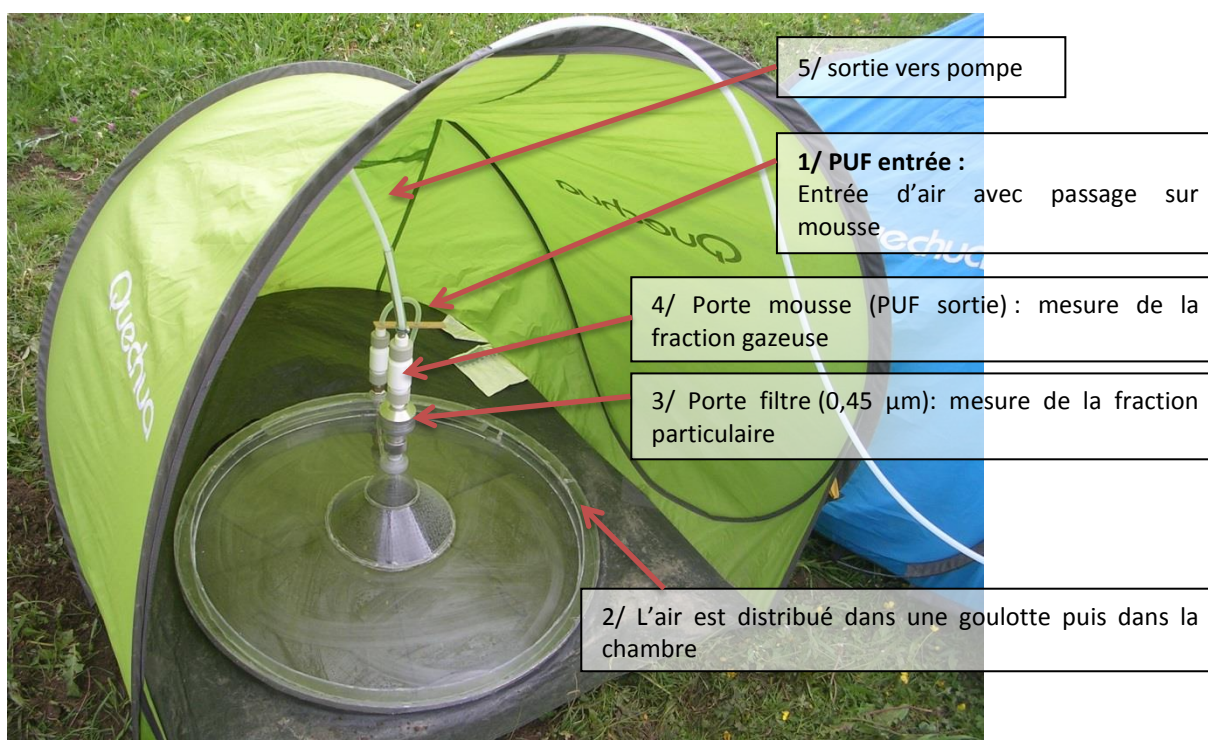


FIGURE 11 : MISE EN PLACE DU DISPOSITIF DE MESURES DES EMISSIONS DU SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL

Le dispositif est complété par l'évaluation des retombées totales (sèches et humides), caractérisant les apports atmosphériques au sol, à l'aide d'une jauge Owen (Figure 12).



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

Ces mesures de transfert sont complétées par des mesures en air ambiant. Un préleveur Haut débit (Digitel DA-80) permettra une mesure des dioxines (PCDD), furanes (PCDF) et PCB en air ambiant avec une distinction de la phase particulaire PM₁₀ (inférieure à 10 microns) et de la phase gazeuse. L'ensemble des dispositifs fonctionnaient de manière concomitante pendant toute la durée de l'expérimentation, d'octobre à décembre 2013.

3.2.2. Analyses

(i) **Le sol** : l'horizon de surface (0-5 cm) a été prélevé sur le site expérimental. La couche de surface constitue le réceptacle des dépôts atmosphériques locaux et

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.



- ◇ Le pourcentage d'eau est déterminé par voie thermique à 105°C, chauffage pendant 12h.
- ◇ Le pourcentage de matière organique (MO) est déterminé par voie thermique à 525°C, chauffage pendant 24h.
- ◇ Le pourcentage de matière minérale est déterminé par différence entre la masse de sol sec initial et la masse de MO.
- ◇ Les pourcentages de sable fin, de limons et d'argile sont déterminés par granulométrie Laser (Malvern Instrument HYDRO 2000G).
- ◇ La fraction de carbone organique est calculée par la relation $f_{OC} = 0,56 \times f_{SOM}$ selon Cousins et al. (1998).

La granulométrie observée est de type monodisperse centrée à 600 µm. Elle confirme que le sol est principalement composé de sable fin, ce qui implique une faible porosité. La faible quantité de limon, correspondant à la quasi totalité de la matière organique présente, montre que les composés organiques émis dans l'atmosphère se déposeront sur de la matière minérale de faible porosité. Le dépôt se fera donc en surface du sol, ce qui favorisera le phénomène de revolatilisation dès que les conditions deviendront favorables (élévation de la température et déshydratation du sol).

Les teneurs en dioxines, furanes et PCB du sol du site expérimental sont supérieures à celles observés habituellement et caractérisent un sol ayant été le récepteur des émissions de ces composés. Le fond géochimique annoncé par le BRGM en France est pour la somme des PCDD/F en moyenne de 123 ng/kg sols sec et de 4,7 ng/kg en zone urbaine pour les PCB. Les teneurs mesurées sont donc du même ordre de grandeur que celles observée en Europe centrale pour des sites industriels.

Les valeurs ITEQ en PCDD/F et PCB_i calculées sont respectivement de 110 ng ITEQ/kg sol sec et 98 ng ITEQ/kg. Ces concentrations sont plus élevée que la valeur du fond géochimique indiqué par le BRGM pour des sites urbains et industrialisés (Figure 14).

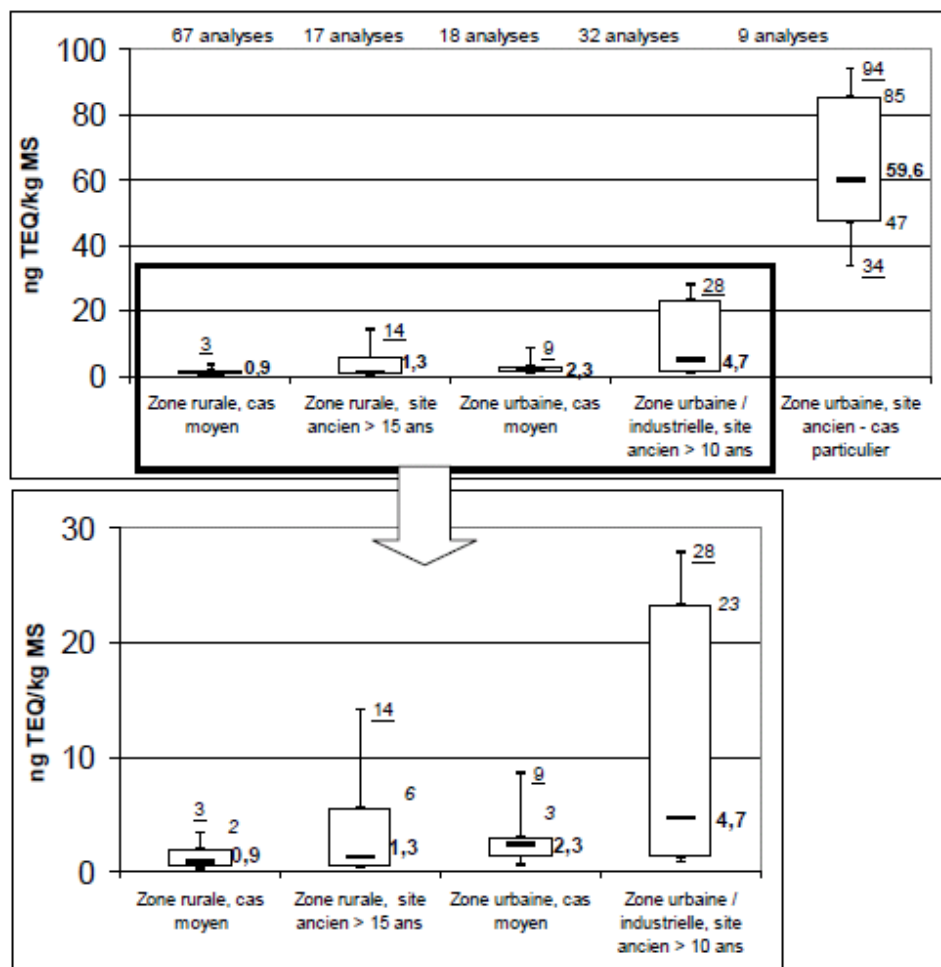


FIGURE 14 : GAMME DE CONCENTRATIONS DES PCDD/F DANS LES SOLS (SOURCE : BRGM)

3.3.2. Retombées totales

Les niveaux des flux des retombées totales observés en PCDD/F et PCB sur le site expérimental (Figure 15) sont supérieurs aux niveaux moyens observés sur d'autres sites proches en 2013 (Figure 16).

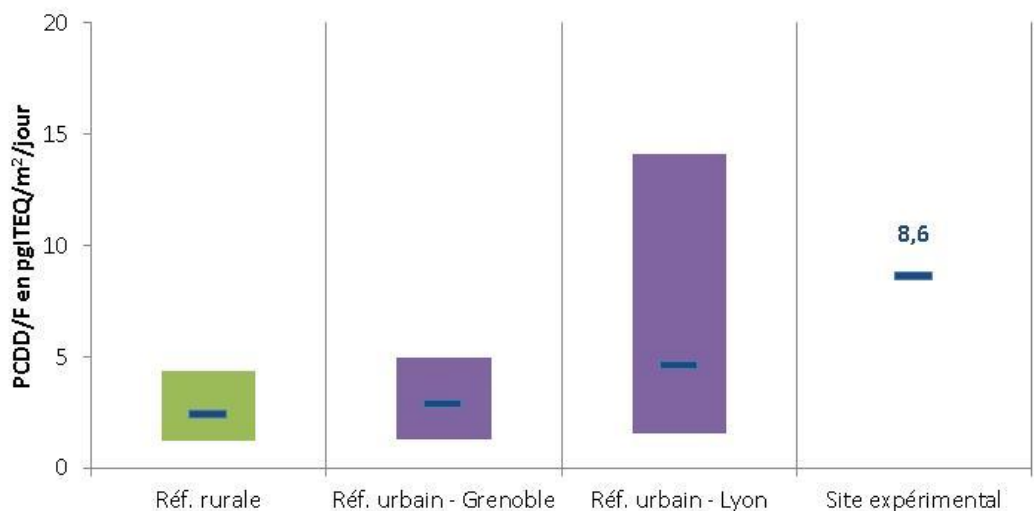


FIGURE 17 CONCENTRATIONS EN PCDD/F ITEQ MESUREES SUR LE SITE EXPERIMENTAL EN NOVEMBRE 2013 ET COMPARAISON AVEC LA GAMME DE CONCENTRATIONS EN PCDD/F MESUREES SUR LES SITES DE REFERENCE EN 2013 (MIN, MOY ET MAX)

3.3.3. PCDD/F et PCB en air ambiant et émis par le sol

Les concentrations de PCDD/F mesurées en air ambiant (air ambiant (gaz) et air ambiant (PM10)) sur le site expérimental apparaissent sur la Figure 18. Elles sont comparées à celles obtenues avec la chambre de prélèvement mesurant les émissions directement issues du sol (sol > air ambiant (gaz) et sol > air ambiant (PM)).

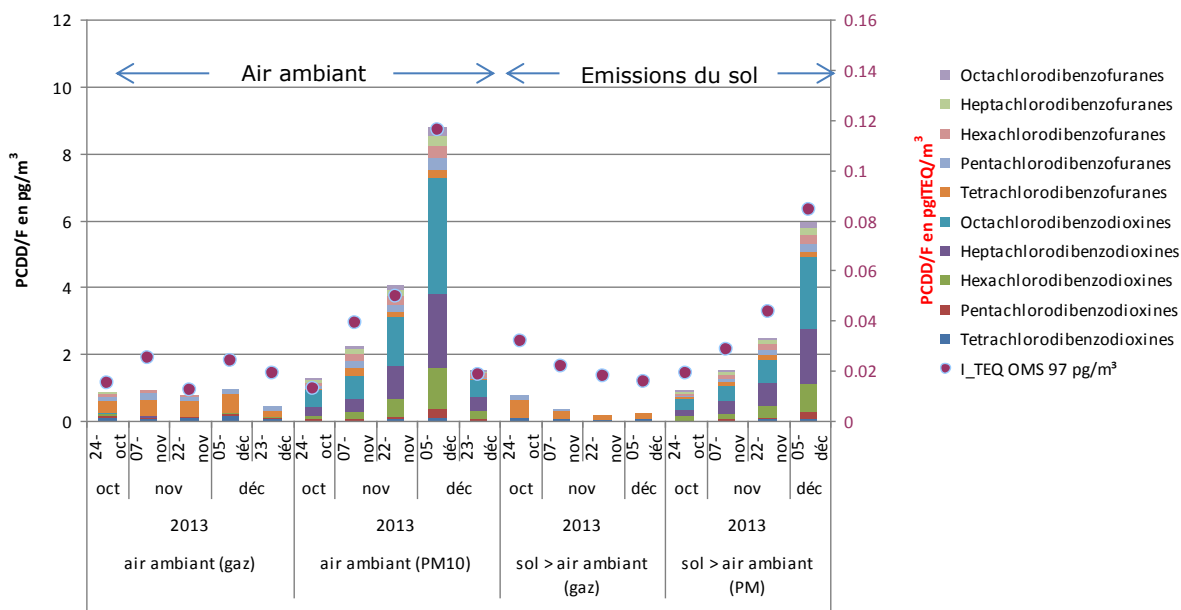


FIGURE 18 CONCENTRATIONS EN PCDD/F EN AIR AMBIANT ET EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC. 2013)

En air ambiant, les dioxines-furanes se distribuent de manière prioritaire en phase particulaire (air ambiant (PM10)) plutôt qu'en phase gazeuse (air ambiant (gaz)). Les concentrations en PCDD/F associés aux particules augmentent progressivement d'octobre à décembre et tendent à diminuer en phase gazeuse sur la même période. Ce sont les dioxines les plus chlorés (6 et 8 atomes de chlore, 74% en moyenne) qui sont majoritairement présentes sur les particules, alors que ce sont les furanes qui sont

prédominant en phase gazeuse (84% en moyenne), notamment avec le tétrachlorodibenzofurane le composé le plus volatil. Cette répartition des congénères est en accord avec les propriétés de volatilisation des composés respectifs.

La teneur moyenne en PCDD/F retrouvées en phase gazeuse dans l'air ambiant 0,76 pg/m³, est du même ordre de grandeur que les concentrations retrouvées sur d'autres sites en Rhône-Alpes. Au niveau particulaire les concentrations augmentent d'un facteur 7,1 entre l'automne (1,2 pg/m³) et l'hiver (8,8 pg/m³) toujours en accord avec une augmentation globale de la quantité de particules émise à l'approche de l'hiver (apport anthropique supérieur avec le chauffage notamment).

La Figure 18 montre également que l'émission de PCDD/F par les sols est possible à la fois en phase gazeuse et particulaire. Les mêmes tendances qu'en air ambiant apparaissent, avec une forte présence de dioxines/furanes sur les particules comparée à la phase gazeuse. Les dioxines sont majoritaires sur les particules et les furanes en phase gazeuse, en adéquation avec les données de pression de vapeur des deux familles de composés organiques (Figure 19). L'augmentation des concentrations en PCDD/F particulaires à l'approche de l'hiver dans la chambre de prélèvement est du en partie à l'assèchement du sol (desséchant placé dans la chambre pour éviter une trop forte condensation sur les filtres et mousses) et à la formation d'eau solide à 0°C qui réduit la coalescence des fines particules de sols entre elles et favorise ainsi l'envol de ces particules. Il est nécessaire de rappeler que l'air extérieur pénétrant dans l'enceinte est préalablement filtré par une mousse qui capte les composés organiques gazeux et joue également le rôle de filtre pour les particules PM10. Une arrivée latérale au sol de particules atmosphériques dans la chambre est quant à elle peu probable de part l'installation d'une jupe autour de la chambre.

Les concentrations en dioxines/furanes émis en phase gazeuse par le sol décroissent de l'automne à l'hiver, parallèlement à la baisse des températures enregistrée sur site (Tableau 7).

| | Fin octobre à début novembre 2013 | Novembre 2013 | Décembre 2013 |
|---------------------|-----------------------------------|---------------|---------------|
| Température nuit | 8 °C | 3 °C | - 1 °C |
| Température jour | 30 °C | 26 °C | 14 °C |
| Humidité air – nuit | 95% | 95% | 95% |
| Humidité air - jour | 50% | 65% | 71% |

TABLEAU 7 EVOLUTION DES TEMPERATURES ET HUMIDITES DE L'AIR DANS LA CHAMBRE DE PRELEVEMENT LORS DE L'EXPERIMENTATION SUR LE SITE DE MESURES

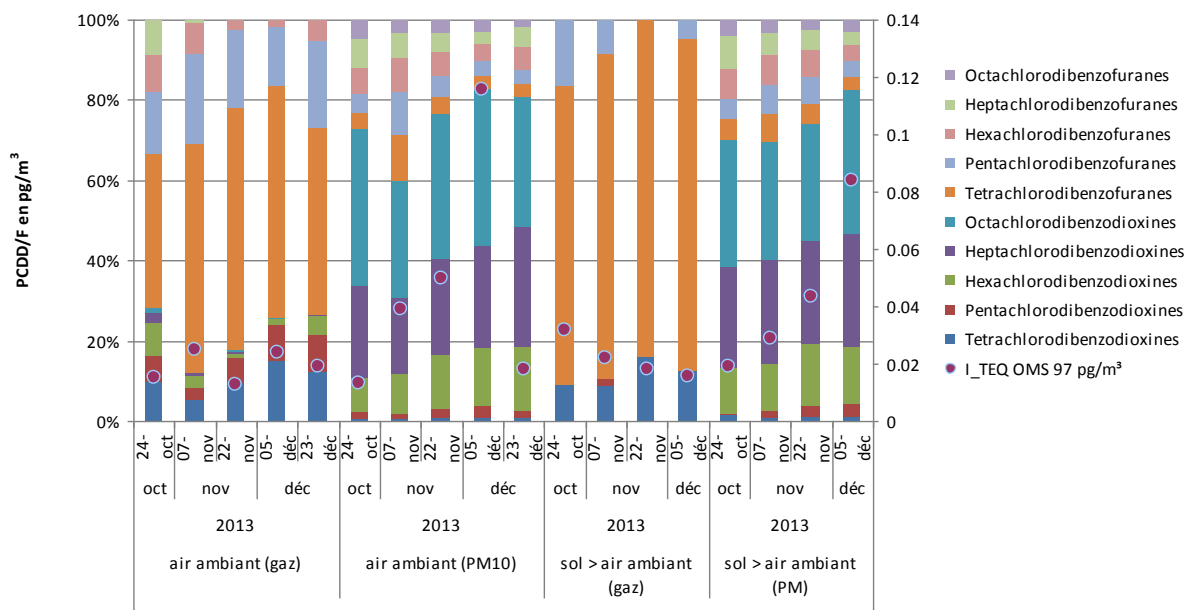


FIGURE 19 POURCENTAGE DES CONGENERES DES PCDD/F EN AIR AMBIANT ET EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC.2013)

Les PCB en air ambiant se retrouvent principalement en phase gazeuse et quasiment pas en phase particulaire (Figure 20). Les concentrations de PCB en phase gazeuse tendent à diminuer à l'approche de l'hiver, en période de basse température, et à l'inverse, les PCB particulaires apparaissent lors de cette période, tout en restant minoritaire. Ce phénomène se traduit par une forte baisse de la valeur de l'ITEQ en phase gazeuse d'octobre à décembre, accompagnée d'une légère augmentation en phase particulaire. Les observations précédentes s'appliquent également aux émissions issues du sol, avec cependant une amplification du phénomène. La revolatilisation des PCB à partir du sol est importante en octobre (concentrations 19 fois supérieures à celles en air ambiant) et diminue en hiver. La part du particulaire émis à partir du sol augmente à l'inverse de la précédente à l'approche de l'hiver, avec une valeur d'ITEQ qui devient égale entre les deux phases à 0,017, au mois de décembre 2013.

L'émission des PCB à partir des sols apparaît comme un phénomène majoritaire au regard des concentrations en air ambiant.

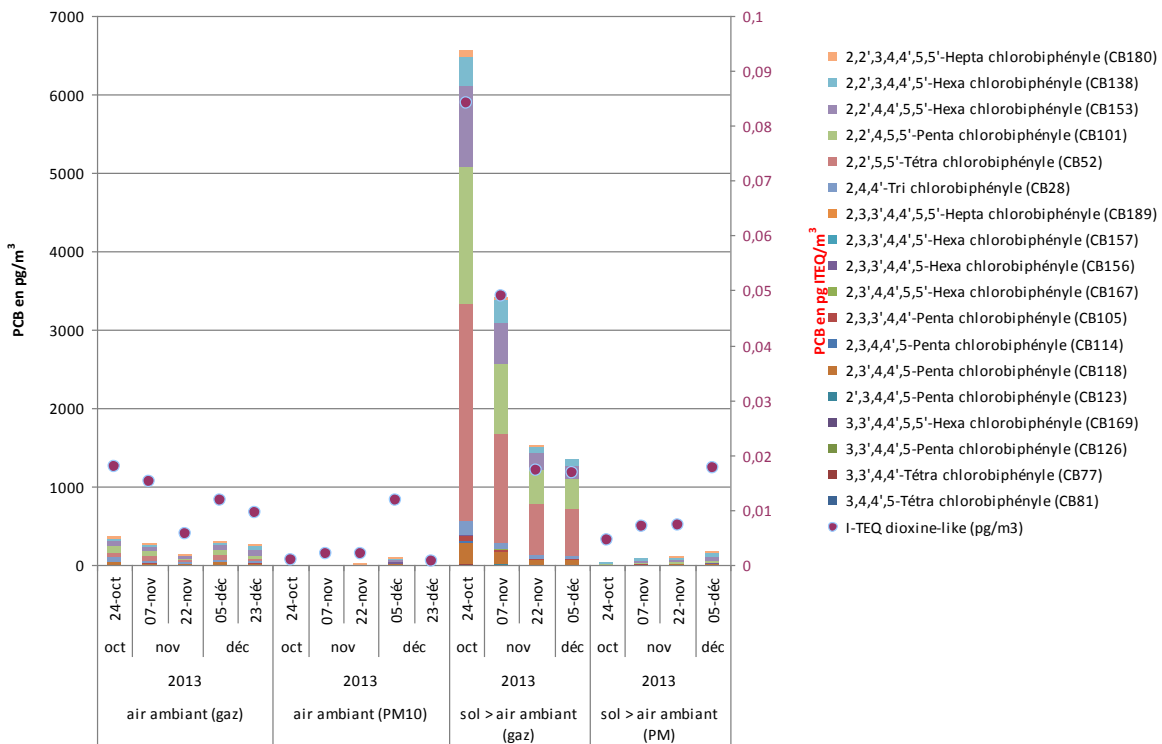


FIGURE 20 CONCENTRATIONS EN PCB EN AIR AMBIANT ET EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC.2013)

Les profils des différents congénères de PCB retrouvés dans les différentes phases (Figure 21), montrent la forte présence :

- des PCB_i par rapport au PCB_{dl},
- des composés de 3 à 6 atomes de chlore en phase gazeuse en ambiant (72%),
- des composés de 5 à 7 atomes de chlore en phase gazeuse émis à partir des sols (82%), un profil décalé par rapport à l'air ambiant, vers des PCB moins volatils, par ailleurs les plus abondants au niveau du sol,
- des composés de 6 à 7 atomes de chlore en phase particulaire en ambiant (69%),
- des composés de 4 à 6 atomes de chlore en phase particulaire émis à partir des sols (90%), un profil décalé par rapport à l'air ambiant, vers des PCB plus volatils, abondants au niveau du sol.

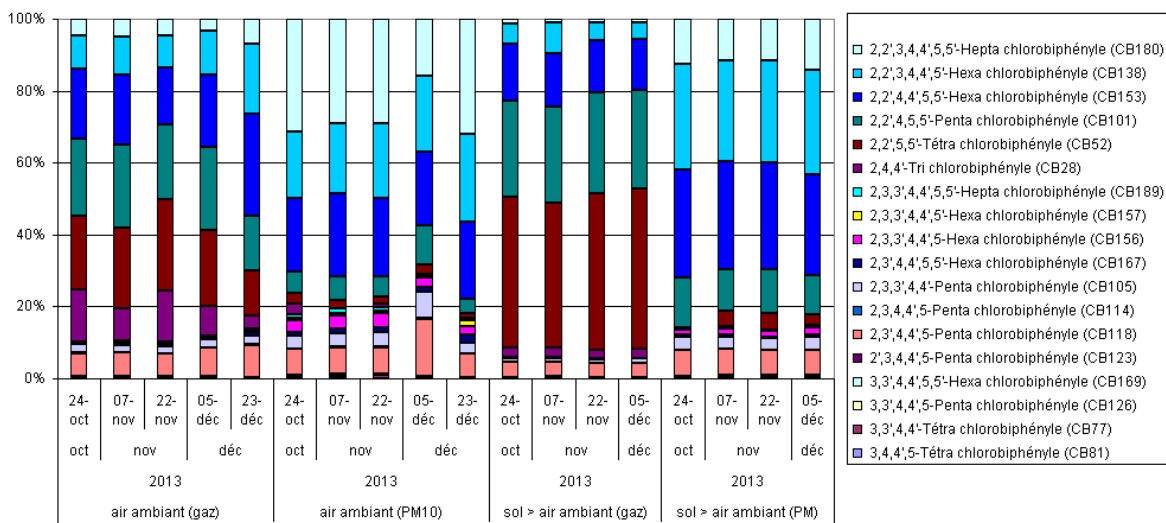


FIGURE 21 POURCENTAGE DES CONGENERES DES PCB EN AIR AMBIANT, EMIS PAR LE SOL SUR LE SITE EXPERIMENTAL (OCT.-DEC.2013)

7/11/2013 au 22/11/2013

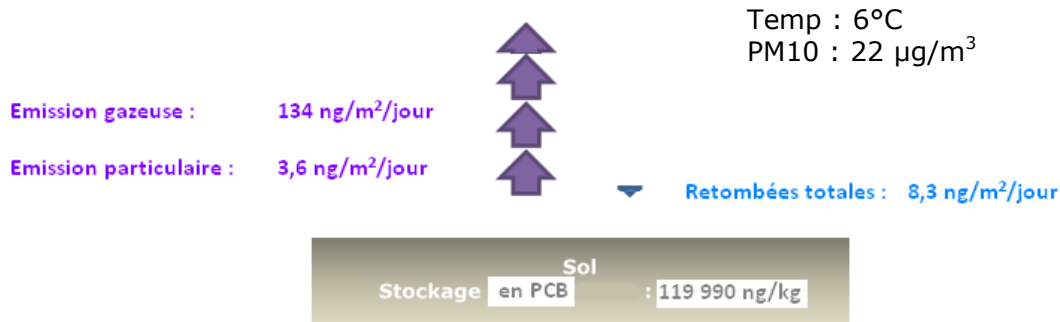


FIGURE 25 BILAN DES FLUX DE PCB DU 7 NOVEMBRE AU 22 NOVEMBRE 2013

22/11/2013 au 5/12/2013



FIGURE 26 BILAN DES FLUX DE PCB DU 22 NOVEMBRE AU 5 DECEMBRE 2013

5/12/2013 au 19/12/2013

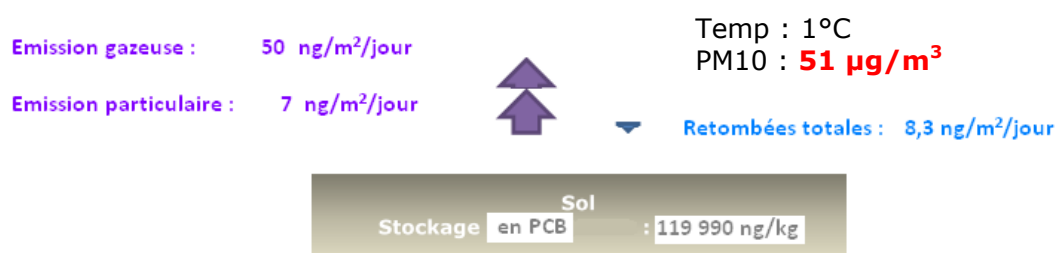


FIGURE 27 BILAN DES FLUX DE PCB DU 5 DECEMBRE AU 19 DECEMBRE 2013

Le bilan des flux montre que le **sol du site expérimental agit comme un émetteur substantiel de PCB** pour la période d'octobre à décembre 2013. En effet, les flux issus du sol restent systématiquement supérieurs à ceux des retombées totales. Une diminution des flux des émissions gazeuse et particulaire s'observe au fur et à mesure de l'arrivée de l'hiver. Cette évolution des émissions de PCB à partir des sols est bien en accord avec les propriétés de volatilité des PCB : leur volatilisation décroît avec la baisse de la température ambiante.

3.3.6. Bilan des flux de PCDD/F en entrée/sortie du site expérimental

24/10/2013 au 7/11/2013

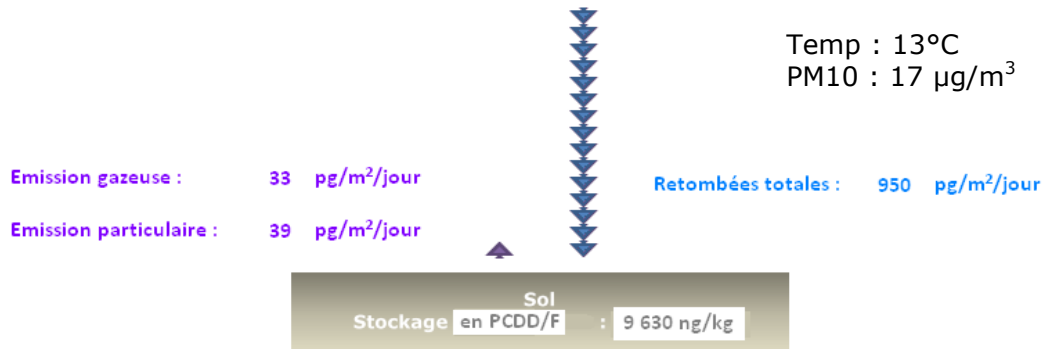


FIGURE 28 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 24 OCTOBRE AU 7 NOVEMBRE 2013

7/11/2013 au 22/11/2013

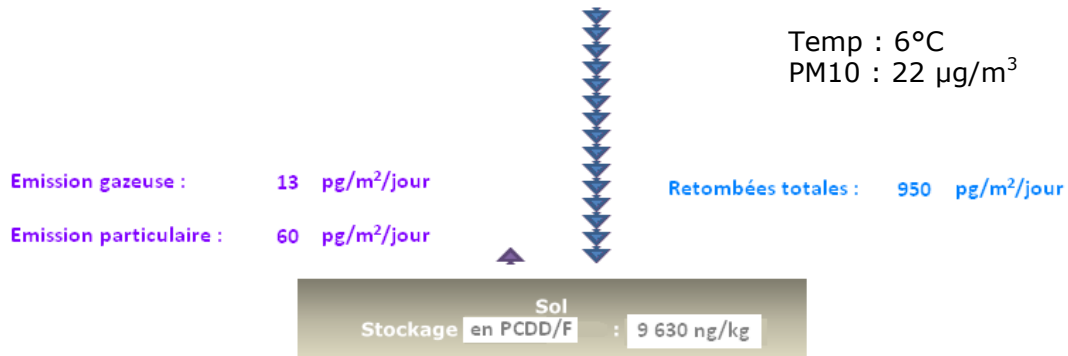


FIGURE 29 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 7 NOVEMBRE AU 22 NOVEMBRE 2013

22/11/2013 au 5/12/2013

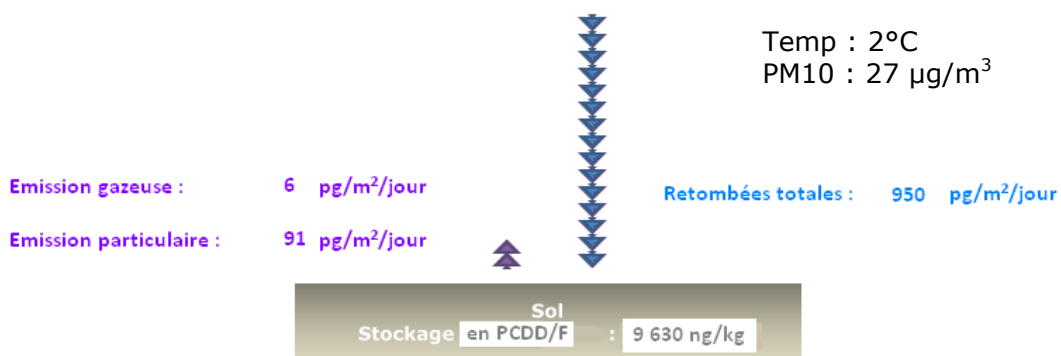


FIGURE 30 BILAN DES FLUX DE PCDD/F DU 22 NOVEMBRE AU 5 DECEMBRE 2013

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.

Annexes

ANNEXE 1 : Facteurs d'équivalence de toxicité (TEF) des PCDD, PCDF et PCB assimilés aux dioxines

La potentialité toxique des 17 congénères est exprimée en référence au composé le plus toxique (2,3,7,8-TCDD) par l'intermédiaire du concept d'équivalent toxique (TEF, toxic Equivalent Factor).

| | | I-TEF (1989) | OMS-TEF (1998) |
|--|------------------------|-------------------|--------------------|
| Congénères | | OTAN | Humains/mammifères |
| Dioxines (7) | 2,3,7,8-TCDD | Dioxine de Seveso | 1 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | | 1* |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | | 0,1 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | | 0,1 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | | 0,1 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | | 0,01 |
| | OCDD | | 0,001* |
| Furanes (10) | 2,3,7,8-TCDF | | 0,1 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | | 0,05 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | | 0,5 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | | 0,1 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | | 0,1 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | | 0,1 |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | | 0,1 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | | 0,01 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | | 0,01 |
| | OCDF | | 0,001* |
| PCB assimilés aux dioxines (12) | 3,3',4,4'-TCB | PCB77 | 0,0001 |
| | 3,4,4',5'-TCB | PCB81 | 0,0001 |
| | 2,3,3',4,4'-PCB | PCB105 | 0,1 |
| | 2,3,4,4',5'-PCB | PCB114 | 0,01 |
| | 2,3',4,4',5'-PCB | PCB118 | 0,0001 |
| | 2',3,4,4',5'-PCB | PCB123 | 0,0005 |
| | 3,3',4,4',5'-PCB | PCB126 | 0,0001 |
| | 2,3,3',4,4',5'-PCB | PCB156 | 0,0001 |
| | 2,3,3',4,4',5',5'-HxCB | PCB157 | 0,0005 |
| | 2,3',4,4',5,5'-HxCB | PCB167 | 0,0005 |
| | 3,3',4,4',5,5'-HxCB | PCB169 | 0,00001 |
| | 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB | PCB189 | 0,0001 |

* Valeur modifiée entre 1989 et 1998

Pour un mélange donné, le calcul en équivalent toxique (TEQ) consiste à multiplier la concentration de chaque molécule par son facteur d'équivalent toxique (TEF) puis à sommer l'ensemble des contributions :

$$\text{Concentration en I-TEQ} = \sum_{1-17} (\text{TEF} \times \text{concentration massique du PCDD/F})$$



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 ⁻¹ | 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 ⁻¹ | 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 ⁻¹ | 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 ⁻¹) | V _M (cm ³ mol ⁻¹) | V _P (Pa) | S _w (mg litre ⁻¹) | LogK _{OW} | H (Pa m ³ mol ⁻¹) |
|----------|-----------------------------|---|---------------------|--|--------------------|--|
| 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_M = molecular volume, V_P = vapour pressure, S_w = water solubility, K_{OW} = octanol–water partition coefficient, H = Henry's Law constant and K_{OA} = 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 _{OW} | H' | V _P (Pa) | Log (K _{OW} /H') | Jury class |
|-------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------|
| 1,4-DCB | 3.5 | 6.46 × 10 ⁻² | 83 | 4.69 | I |
| HCB | 5.5 | 2.72 × 10 ⁻² | 0.24 | 7.07 | I |
| Naphthalene | 3.37 | 1.74 × 10 ⁻² | 36.8 | 5.13 | I |
| Phenanthrene | 4.57 | 1.31 × 10 ⁻³ | 0.11 | 7.45 | I |
| Benzo[<i>a</i>]pyrene | 6.04 | 1.86 × 10 ⁻⁵ | 2.13 × 10 ⁻⁵ | 10.77 | II |
| Coronene | 6.75 | 1.72 × 10 ⁻⁷ | 1.9 × 10 ⁻¹⁰ | 13.51 | III |
| Toluene | 2.69 | 2.74 × 10 ⁻¹ | 3800 | 3.25 | I |
| <i>p</i> -Xylene | 3.18 | 2.33 × 10 ⁻¹ | 1170 | 3.81 | I |
| 2,3,7,8-TCDD | 6.8 | 1.35 × 10 ⁻³ | 1.18 × 10 ⁻⁴ | 9.67 | I |
| OCDD | 8.2 | 2.76 × 10 ⁻⁴ | 9.53 × 10 ⁻⁷ | 11.76 | II |
| PCB-18 | 5.72 | 1.95 × 10 ⁻² | 0.026 | 7.43 | I |
| PCB-52 | 5.83 | 1.75 × 10 ⁻² | 0.0123 | 7.59 | I |
| PCB-101 | 6.3 | 8.74 × 10 ⁻³ | 0.00285 | 8.36 | I |
| PCB-138 | 6.69 | 1.00 × 10 ⁻² | 1.69 × 10 ⁻⁴ | 8.69 | I |
| PCB-206 | 7.94 | 5.59 × 10 ⁻³ | 3.8 × 10 ⁻⁵ | 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 RETOMBEES 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 RETOMBEES TOTALES (DEPOTS SECS ET HUMIDES) SUR LE SITE EXPERIMENTAL (NOV. 2013)..... | 27 |
| FIGURE 16 COMPARAISON ENTRE LES FLUX DE PCDD/F DANS LES RETOMBEES 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 RETOMBEES 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 RETOMBEES 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.

[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.