



université
de BORDEAUX



Caractérisation et diagnostic de la pollution du sol d'une ancienne friche industrielle située en périphérie urbaine - AZURSOL -

Rapport de stage 2017

Réalisé par : Julie CIARLO

Tuteur de stage : Annabelle AUSTRUY

Référent du master : Nathalie GENESTE



Julie CIARLO
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer

Remerciements

A l'Université de Bordeaux et au Master Ecotoxicologie et Chimie de l'Environnement, à ses responsables, Mme. Nathalie Geneste et Mme. Agnès Feurtet-Mazel pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce cursus unique et ce stage ;

A l'Institut écocitoyen pour la connaissance des pollutions, à son directeur Philippe Chamaret et à ma tutrice de stage, Annabelle Austruy, pour m'avoir offert cette opportunité et pour m'avoir accueillie tous les jours dans la bonne humeur ;

A mes rapporteurs, qui me liront : Valérie Sappin-Diddier et Alexandra Coynel ;

A mes collègues Jocelyne Urban, Sandra Alastra, Julien Dron, Gautier Revenko, Charles-Enzo Dauphin et Sylvaine Goix : vous êtes une équipe formidable, chaleureuse, pleine de vie et d'envie de faire, restez comme vous êtes ;

A mes collègues stagiaires Khaled et Kévin, pour le soutien moral dans les moments de stress, pour les pauses café et surtout pour les capsules ;

Au personnel du CEREGE, Jean-Paul Ambrosi, Bernard Angeletti et Catherine Keller qui m'a accueillie et accompagnée dans mes analyses ;

Annabelle, merci encore une fois pour cet encadrement pas toujours facile mais juste, pour ta patience et ta compréhension, ton énergie inépuisable et cette belle étude que tu m'as proposée.

Merci à tous !

Résumé :

Avec une large majorité de population urbaine, la France doit maîtriser l'étalement urbain. La Zone industrialo-portuaire du Golfe de Fos compte sur son territoire de nombreuses friches industrielles dont la requalification permettra de répondre à la forte pression d'urbanisation. Cette étude se propose de caractériser précisément la pollution, les voies de transfert, les principales sources d'exposition, les milieux récepteurs et les risques sanitaires associés à une ancienne friche industrielle de périphérie urbaine. Le site d'AZURCHIMIE a accueilli des déchets municipaux industriels avant d'être dédié à la production de dérivés aromatiques bromés et d'additifs retardateur de flamme pour matière plastique. Les résultats ont montré une contamination métallique importante pour Cd, Cu, Pb et Zn. La pollution du sol en surface est très hétérogène et se diffuse jusqu'à 60 cm de profondeur par lessivage. Cette contamination entraîne un impact sur l'activité biologique du sol aggravé par la présence de remblais sur une partie du site. L'étude sanitaire montre un faible risque, seul Pb présentant un $IR > 0,2$ et donc non compatible pour un usage sensible du site.

Abstract :

Nowaday, the biggest part of the population lives in urban areas and countries have to control cities expansion. Industrial harbor in Gulf of Fos has many wasteland which need to be requalify in order to answer to the urban pressure. This study wants to precisely characterize the pollution, transfert ways, main exposition sources, receiving environment, sanitary and environmental risks linked to a former industrial site in urban suburbia. AZUR CHIMIE site received industrial municipal wastes for years before being dedicated to the production of brominated aromatic derivatives and flame retardant additif for plastic matters. Results show an important metallic contamination of Cd, Cu, Pb and Zn. Surface contamination is very heterogeneous and spreads up to 60 cm deep by leaching. This contamination has an impact on biological soil activity made worse by the presence of embankments on site. Sanitary studies show a low risk, only Pb has an $RI > 0,2$ so the site isn't compatible with a sensitive use.

Table des matières

I. Introduction.....	6
II. Analyse Bibliographique.....	8
II.1. Contamination métallique des sols.....	8
II.1.1. Définitions et origines des polluants inorganiques.....	8
II.1.2. Spéciation et fractionnement des métaux dans un sol.....	10
II.2. Problématique des sites et sols pollués et réglementation.....	12
II.2.1. Au niveau français.....	12
II.2.2. Au niveau européen.....	13
II.2.3. Au niveau mondial.....	13
II.3. Pollution et Santé.....	13
II.4. Présentation de la zone d'étude.....	16
II.4.1. La zone méditerranéenne et le Golfe de Fos.....	16
II.4.2. Le site industriel Azur Chimie.....	17
III. Résultats et Discussions.....	19
III.1. Caractérisation physico-chimique du sol.....	19
III.2. Caractérisation de la pollution dans les sols.....	22
III.2.1. Concentrations pseudo-totales en métaux et métalloïdes.....	22
III.2.2. Biodisponibilité des métaux dans les sols.....	24
III.3. Répartition spatiale des polluants dans les sols.....	25
III.3.1. Répartition verticale (selon les horizons).....	25
III.3.2. Répartition horizontale (selon l'emplacement sur le terrain).....	27
III.4. Activité biologique et impacts environnementaux.....	30
III.4.1. Respiration des sols et impacts environnementaux.....	30
III.4.2. Influence des paramètres du sol et de la pollution métallique sur l'activité biologique.....	32
III.5. Evaluation du risque sanitaire.....	33
III.5.1. Bioaccessibilité des métaux dans le sol.....	33
III.5.2. Dose journalière d'exposition et Indice de risque.....	34
IV. Conclusions et Perspectives.....	36
ANNEXE 1 : Présentation de l'organisme d'accueil.....	42
ANNEXE 2 : Mesure du flux de CO ₂ à la surface des sols.....	44
ANNEXE 3 : Protocole analyse des teneurs en ETMM dans les échantillons de sol.....	46
ANNEXE 4 : Protocole d'extraction de la fraction bioaccessible.....	48
ANNEXE 5 : Poster présenté au colloque "Agricultures Urbaines" organisé à Toulouse (06/17).....	49

I. Introduction

Avec 77 % de population urbaine, la France doit maîtriser l'étalement urbain et ses besoins de transports. Le diagnostic, la refunctionalisation et la restauration des friches industrielles pour optimiser la densité des villes est donc un enjeu fort pour les collectivités. Il apparaît ainsi nécessaire de contribuer à la connaissance des sols urbains au sens large et de fournir les outils aux décideurs pour pouvoir faire des choix urbanistiques éclairés des possibilités d'usage de leurs sols. L'acquisition de ces connaissances permettra ainsi d'évaluer les potentialités du sol et d'orienter les techniques de réhabilitation *in-situ* en fonction du devenir du site.

La Métropole Aix-Marseille-Provence abrite la première Zone industrialo-portuaire (ZIP) de France et d'Europe du sud, au sein des bassins ouest du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM) implantés en 1970 sur le pourtour du Golfe de Fos et de l'Étang de Berre. Il comprend de nombreux sites industriels avec 62 sites en activités recensés en 2011 dont 36 présentant des risques d'accidents majeurs (explosion, émissions de gaz toxiques, incendie, ect.) classés SEVESO ([11] BASOL, 2014). Un grand nombre de domaines sont représentés, avec des industries chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques, métallurgiques, gazières ou de traitements de déchets. Ainsi, la zone industrialo-portuaire du Golfe de Fos et du pourtour de l'Étang de Berre compte sur son territoire de nombreuses friches industrielles actuelles ou potentielles. Le diagnostic et la requalification de ces sites permettront de répondre à la pression de l'urbanisation, très forte sur le territoire de la Métropole Aix-Marseille-Provence (MAMP).

Ainsi, dans le but de connaître au mieux le territoire métropolitain afin de planifier les occupations futures du sol en fonction des attentes de la population mais également des caractéristiques des sols, cette étude se propose de déterminer précisément la pollution, les voies de transfert, les principales sources d'exposition (envol des poussières, ruissellement, lessivage), les milieux récepteurs et les risques sanitaires associés à une ancienne friche industrielle. La problématique générale du projet concerne la gestion des sols pollués à l'échelle communale et métropolitaine. Ce travail, qui présente un grand intérêt au niveau local, a pour but d'identifier et de limiter les risques sanitaires et environnementaux, et ainsi faciliter l'intégration de ce site pollué dans la stratégie de développement urbain.

La friche industrielle AZUR-CHIMIE, objet de ce travail, est localisée dans la zone d'activité de la Gafette sur la commune de Port-de-Bouc (13). Elle est située en bordure nord du Canal de Caronte qui relie l'Étang de Berre à la mer Méditerranée, en face du port pétrolier de Lavéra. Référencé dans la base de données BASOL, le site a accueilli pendant de nombreuses années les déchets municipaux industriels que l'on retrouve dans les remblais. Par la suite, le site a été dédié à la

production de dérivés aromatiques bromés et d'additifs retardateurs de flamme pour matière plastique. Les objectifs de ce travail sont d'évaluer la contamination du sol, sa toxicité, les transferts, les expositions et *in fine* les impacts environnementaux et les risques sanitaires de ce site localisé en zone urbaine.

II. Analyse Bibliographique

II.1. Contamination métallique des sols

Un sol est défini comme « la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes »([35] NF ISO 15799, 2004). C'est aussi un milieu de croissance des plantes et l'interface entre atmosphère, biosphère, hydrosphère et lithosphère, il est donc le réceptacle de toutes les contaminations anthropiques. Il peut subir une pollution, ponctuelle ou accidentelle (déversement très localisé dans l'espace et le temps d'un nombre limité de produits à concentrations élevées), ou bien diffuse (apport de polluants à faibles concentrations sur de grandes surfaces et/ou réparties dans le temps) ([12] Barriuso et al., 1996). Le comportement des polluants dans les sols ([15] BRGM, 2008) ainsi que les caractéristiques des polluants rechercher doivent être connus de manière à pouvoir réaliser une évaluation de la pollution la plus pertinente possible ([1] ADEME, 2005 ; [26] INERIS 2005 et [27] 2006 ; [15] BRGM, 2008). Sont ainsi différenciés les polluants organiques et inorganiques, ce rapport se concentrant sur la problématique de la pollution métallique.

II.1.1. Définitions et origines des polluants inorganiques

Les Eléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM), dont la teneur moyenne dans les sols est inférieure à 1 g.kg⁻¹, regroupent 80 éléments chimiques constituant de la croûte terrestre. Ils représentent 0,6 % de la croûte terrestre alors que les 12 éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn) interviennent pour 99,4 % ([8] Baize, 1997). Certains de ces éléments non-biodégradables, comme Cu, Zn, Fe, Se, sont indispensables pour les organismes vivants puisqu'ils assurent, à faibles concentrations, des fonctions biologiques vitales, mais deviennent toxiques à partir d'un certain seuil ([33] Matthiessen et al., 1999). Cependant, de nombreux éléments dit non-essentiels sont toxiques à partir de très faibles concentrations. Présents naturellement dans les sols par altération de la roche mère, on parle du Fond pédogéochimique naturel (FPGN), ces éléments peuvent être apportés par les activités anthropiques (industrielles, urbaines, agricoles, ...) et entraîner des contaminations des sols en surface par pollution diffuse (dépôts atmosphériques) ou ponctuelle (production, stockage, déversement, ...). Le Fond pédogéochimique naturel (FPGN) correspond aux teneurs naturelles en ETMM apportées par l'altération de la roche mère. Elles sont déterminées par la nature et la composition initiale de la roche, la durée et le type de pédogenèse ([9] Baize, 2009). Le FPGN inclus une notion de structure spatiale et fait ressortir les anomalies naturelles. Dû à ses variations, il est défini par une valeur moyenne dans l'aire géographique considérée (parcelle, région, pays,...). Le Tableau 1 présente le FPGN mesuré sur le territoire d'étude ([5] Austruy et al., 2016).

Ainsi, il est question de pollution lorsque les concentrations des éléments considérés dans le sol sont significativement supérieures au FPGN de la zone en question.

Tableau 1 : FPGN naturel du territoire situé à l'ouest de l'Etang de Berre et sur le pourtour du Golfe de Fos ([5] Austruy et al., 2016)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Al	Fe
	mg/kg									g/kg	
Moyenne	14,9	0,4	9,5	31,7	13,1	21,4	16,4	30,9	41,7	78,4	57,6
Vibrisse inférieure	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	30,4	11,2
Vibrisse supérieure	33,9	0,9	14,6	67,1	29,2	55,1	33,1	63,2	88,8	133,8	95,1

La comparaison des teneurs dans les horizons de surface et les horizons profonds permet le calcul du Facteur d'enrichissement (FE) (Eq 1.) qui précise le niveau de contamination. Le calcul de ce facteur s'effectue en utilisant un élément conservatif présentant une concentration relativement constante avec la profondeur en milieu naturel dans de nombreux sols : c'est le cas de l'aluminium. ([5] Austruy et al., 2016). Ainsi, il est question de pollution lorsque les concentrations des éléments considérés dans le sol sont significativement supérieures au FPGN (teneurs naturelles mesurées dans les horizons profonds) de la zone en question, c'est-à-dire lorsque le FE est supérieur à 2. Les FE peuvent être regroupés en 5 classes (Tableau 2).

$$FE = \frac{\left(\frac{[ET]}{[Al]}\right)_{\text{horizon de surface}}}{\left(\frac{[ET]}{[Al]}\right)_{\text{horizon profond}}} \quad \text{Eq. 1}$$

Tableau 2 : Classes des facteurs d'enrichissement ([37] Tessier, 2012)

EF < 2	Enrichissement inexistant ou faible
2 < EF < 5	Enrichissement modéré
5 < EF < 20	Enrichissement significatif
20 < EF < 40	Enrichissement très fort
EF > 40	Enrichissement extrême

L'indice de pollution intégré (IPI) (Eq.2) (Tableau 3) indique la contamination globale d'un site en ETMM en prenant en compte leur abondance et leur variabilité naturel. Il n'intègre pas de

notion de toxicité ou de danger.

$$IPI = \frac{\sum ([ETMM]_{surface} / FPGN)}{\text{nombre d'ETMM considérés}} \quad \text{Eq.2}$$

Tableau 3 : Interprétation de l'IPI pour l'évaluation de la contamination du sol.

Niveau de pollution	IPI
Faible niveau de pollution	IPI < 1
Niveau de pollution modéré	1 < IPI < 2
Niveau de pollution élevé	2 < IPI < 5
Niveau de pollution très élevé	IPI > 5

II.1.2. Spéciation et fractionnement des métaux dans un sol

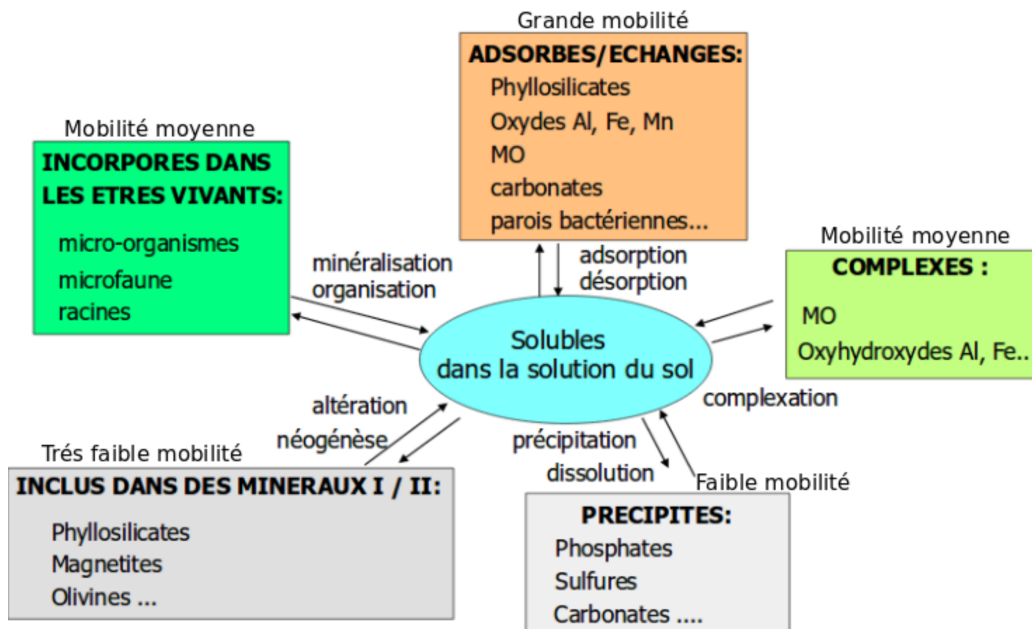


Figure 1 : Mobilité des ETMM dans les sols ([30] Juste C., 1995)

Les ETMM sont présents dans les sols dans différentes phases (aqueuse, solide et gazeuse). La fraction retrouvée dans la solution du sol, très mobile, ne représente qu'une faible part de la quantité totale. La majeure partie des ETMM se retrouve sur la phase solide, répartie entre les différentes fractions du sol ([39] Tremel-Schaub et Feix, 2005). Ainsi, ils peuvent être adsorbés sur des argiles, des oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse, sur des carbonates, complexés à la matière organique, incorporés dans les êtes vivants, précipités ou inclus dans les minéraux ([30] Juste C., 1995) (Figure 1). Les ETMM sont plus ou moins mobiles selon la phase porteuse et donc le type de

liaison qui les y fixe. Dans les milieux naturels, les métaux précipitent principalement sous la forme d'hydroxydes et carbonates ([20] Deschamps et al., 2006). Ce phénomène, favorisé par un pH élevé, est souvent associé à l'oxydoréduction des minerais. La dissolution des hydroxydes et des carbonates offre une mobilité faible des ETMM, la plus faible étant pour ceux inclus dans les minéraux. A contrario, les ETMM sont beaucoup plus mobiles lorsqu'ils sont adsorbés à une surface. L'adsorption peut être physique par fixation des molécules ou des ions par des liaisons de Van der Waals non-spécifiques et réversibles, ou bien chimiques par liaison hydrogène forte pas ou peu réversible entre les atomes de la surface adsorbante et les solutés ([20] Deschamps et al., 2006) (Figure 2).

D'après de nombreux travaux ([20] Deschamps et al., 2006 ; [32] Manceau et al., 2002), la complexation de surface est le principal mécanisme de l'adsorption chimique des ions métalliques. La complexation des cations dans les sols se fait principalement par les oxydes hydratés et la matière organique, due à ces nombreux groupes fonctionnels. La mobilité des métaux dans les sols peut être influencée par le pH du sol et le potentiel d'oxydoréduction, donc par l'aération du sol (pratiques culturales, événements climatiques, ...) ([39] Tremel-Schaub & Feix, 2005) (Tableau 4). Elle peut aussi être influencée de manière indirecte par la température et l'humidité du sol qui favorisent l'activité biologique et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de la matière organique. La température influence aussi la dissolution des composés fixant les ETMM rendant leur absorption par la flore plus facile.

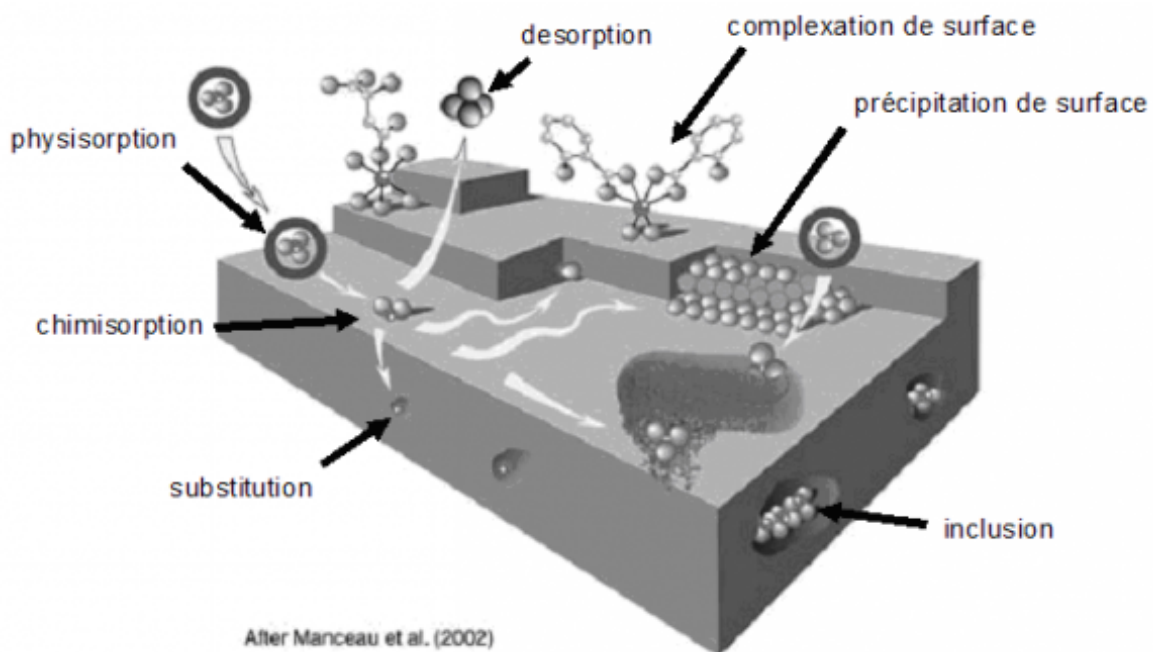


Figure 2 : Interactions atomes/molécules avec un solide ([32] Manceau et al., 2002)

Tableau 4 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des ETMM dans le sol ([23] Förstner et al., 1985)

Mobilité relative	pH		Potentiel d'oxydoréduction	
	Neutre - alcalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Très haute	Se, Mo	B	B	-
Haute	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, (Mn)	Mo, Se	-
Moyenne	Mn	Cu, Al, Pb, Cr	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd	Mn
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd, Tl	Fe (III), Tl	Pb, Tl	Fe, Zn, Co, Ni, Tl
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Mo, Se, As	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb

L'absorption par le vivant dépend des caractéristiques bio-physico-chimiques du sol, mais surtout de la spéciation chimique des éléments, c'est à dire de la forme chimique sous laquelle ils se trouvent dans le milieu. Le plus souvent, c'est la forme ionique qui est la forme la plus hydrosoluble et qui va être absorbée par le vivant en même temps que l'eau. La plupart des métaux passent sous forme cationique en condition acide, par exemple Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , ... ([39] Tremel-Schaub & Feix, 2005).

II.2. Problématique des sites et sols pollués et réglementation

Le sol est une ressource non renouvelable ayant de nombreuses fonctions mais soumis à de nombreuses menaces. La Commission Européenne en a défini huit, dont la pollution des sols. Le sol assure la filtration des eaux et la transformation de nombreuses substances. Malgré les nombreux services que le sol offre, la réglementation ne porte que sur le sol en tant que bien et propriété foncière. Aucune réglementation ou législation, française ou européenne, ne proposent de cadre à la protection du sol comme cela peut être le cas pour les autres compartiments (air, eau). Selon les pays, les usages des sols et les polluants concernés, des valeurs guides ont été définies, mais celles-ci peuvent fortement varier et ne sont établies que pour les polluants les plus couramment retrouvés.

II.2.1. Au niveau français

Au-delà du principe pollueur-payeur adopté par l'OCDE en 1972 et mis en application en France par l'article 110-1 dont la première adoption date de 2000, la protection des sols repose depuis 2007 sur la démarche d'Interprétation d'État des Milieux (IEM). Celle-ci évalue les risques en prenant

en compte les milieux (air, eau, sol) et les voies d'exposition ([34] MEDDE, 2007). Elle se base sur la comparaison entre le sol considéré et l'état initial de l'environnement, en particulier le FPGN.

II.2.2. Au niveau européen

Une directive a été préparée en 2006, votée en première lecture par le parlement européen en 2008, puis bloquée jusqu'en 2014 avant d'être abandonnée. Elle visait à lutter contre la régression et la dégradation des sols à l'échelle européenne et définissait un premier cadre pour la protection des sols. Cette directive fait aujourd'hui l'objet d'une pétition européenne.

II.2.3. Au niveau mondial

L'OMS [36] a publié en 2007 le rapport GEO-4, 4^{ème} rapport sur l'avenir de l'environnement mondial, qui donne un aperçu de l'évolution économique et sociale des environnements mondiaux et régionaux au cours des deux dernières décennies. Il évoque la dégradation des sols et ses conséquences directes comme la réduction de l'approvisionnement en eau et nourriture, l'augmentation des maladies en raison du manque d'hygiène et d'eau propre ou des maladies respiratoires dues aux poussières soulevées par le vent et à d'autres polluants atmosphériques. Il n'est jamais fait directement mention des mesures ou de valeurs limites sur la qualité des sols.

L'usage normalisé de bio-indicateurs de qualité du sol est indiqué dans ce rapport, mais diffère selon les réglementations de chaque pays. Ce sont des indicateurs intégrateurs de tous les paramètres de l'environnement, mais ils ne sont pas ou peu spécifiques d'un polluant et nécessitent d'être couplés à des analyses chimiques plus précises.

II.3. Pollution et Santé

Un polluant présent dans l'environnement n'est pas nécessairement un risque pour les organismes vivants. Il ne l'est qu'à partir du moment où il peut être absorbé par un organisme et exerce un ou des effets néfastes sur sa physiologie ([2] AFNOR, 2001). Toutes les activités anthropiques présentent sur le pourtour de l'Etang de Berre et le Golfe de Fos sont potentiellement polluantes. De nombreuses études ont mis ainsi en avant leurs impacts sur la santé humaine et sur l'environnement ([15] BRGM, 2008 ; [5] Austruy et al., 2016 ; [21] Dron et al., 2016 ; [13] Boudjellaba et al., 2016). En Janvier 2017, l'étude Fos EPSEAL montre un impact significatif sur la santé des personnes habitants à proximité de la ZIP ([3] Allen et al., 2017), et notamment concernant la prépondérance des cancers. Elle a été largement diffusée dans les médias. Cette étude alerte au niveau national sur la pollution liée aux activités industrielles, son impact et la nécessité de s'en

préoccuper, autant pour la santé que pour l'environnement. Une deuxième étude de santé qui vise à mesurer la bioimprégnation à divers polluants (métaux, HAP, PCB, PCDD/F, ...) des personnes vivants à proximité de la ZIP est actuellement menée par l'Institut Ecocitoyen pour préciser leur exposition et leur niveau de contamination par rapport à une zone témoin ([25] Goix et al., 2017).

Pour évaluer le risque sanitaire lié à la contamination de matrices environnementales (sol, végétaux, eau, ...), la fraction bioaccessible est mesurée. Elle représente la fraction potentiellement assimilable par l'organisme en cas d'ingestion de matrices environnementales contaminées ([4] Amiard, 2011). Cette fraction est déterminée à partir du test *in vitro* Unified Barge Method (UBM) (Annexe 4) qui consiste à simuler les processus physico-chimiques de la digestion humaine chez l'homme, en s'appuyant sur des extractions successives à l'aide de quatre solutions digestives ([19] Denys et al., 2009), (i) solution salivaire à pH 6,5, (ii) solution gastrique à pH 1, (iii) solution duodénale à pH 7,4 et (iv) solution biliaire à pH 8,0 (Tableau 5). Ainsi, si un polluant est peu bioaccessible mais fortement concentré dans l'environnement, le risque sanitaire est limité. A l'inverse, si un polluant est fortement bioaccessible, une faible dose dans l'environnement peut représenter un risque important pour la population.

Tableau 5 : Composition des solutions digestives pour la détermination de la fraction bioaccessible.

	Solution salivaire (pH = 6,5 ± 0,5)	Solution gastrique (pH = 1,0 ± 0,2)	Solution duodénale (pH = 7,4 ± 0,2)	Solution biliaire (pH = 0,8 ± 0,2)
Solution inorganique (250 ml)	448 mg KCl 444 mg NaH ₂ PO ₄ 100 mg KSCN 285 mg Na ₂ SO ₄ 149 mg NaCl 0,9 ml NaOH 1M	1376 mg NaCl 133 mg Na ₂ PO ₄ 412 mg KCl 200 mg CaCl ₂ 153 mg NH ₄ Cl 4,15 ml HCl (37 % g/g)	3506 mg NaCl 2803 mg NaHCO ₃ 40 mg KH ₂ PO ₄ 282 mg KCl 25 mg MgCl ₂ 90 µl HCl (37 % g/g)	2630 mg NaCl 2893 mg NaHCO ₃ 188 mg KCl 90 µl HCl (37 % g/g)
Solution organique (250 ml)	100 mg urée	325 mg glucose 10 mg acide glucuronique 42,5 mg urée 165 mg hydrochloride de glucosamine	50 mg urée	125 mg urée
Réactifs à rajouter aux solutions inorganique et organique	72,5 mg α-amylase 25 mg mucine 7,5 mg acide urique	500 mg SAB 1500 mg mucine 500 mg pepsine	100 mg CaCl ₂ 500 mg SAB 1500 mg pancréatine 250 mg lipase	111 mg CaCl ₂ 900 mg SAB 3000 mg bile de porc

*SAB=Sérum Albumine Bovin

Tableau 6 : Doses journalières admissibles (DJA) en $\mu\text{g}/\text{kgPC}/\text{j}$ établies par l'INERIS en 2009.

Polluants	Type	Doses journalières admissibles (DJA)
As	ETMM	0,3
Cd		0,5
Cr		300,0
Co		1,4
Cu		140,0
Ni		20,0
Pb		3,5
Sb		6,0
V		3,0
Zn		300,0
Al		Eléments majeurs
Fe	800	
Nap	HAP	40,0
Ace		60,0
Flu		40,0
Ant		40,0
Phe		40,0
FlA		40,0
Pyr		30,0
BaP		0,5
BbF		5,0
DBA		0,5
BkF		5,0
Bpe		30,0
Ipy		5,0
PCB _{tot}		Composés chlorés
PCDD/F + PCBDL	0,00007	

Pour préciser ce risque, les Doses journalières d'exposition (DJE) et l'indice de risque (IR) peuvent être calculés en cas d'ingestion de matrices contaminées (sol, végétaux, ...). La DJE représente la quantité de polluants ingérée par la cible en une journée. L'ingestion peut être aussi bien due à l'absorption directe de terre/poussières/particules qu'à la consommation de végétaux contaminés. Ces doses sont exprimés en mg par kg de poids corporel et par jour (Eq. 3). La Dose

journalière admissible (DJA) désigne la dose d'une substance qu'un individu peut ingérer au quotidien sans risque pour la santé, elles sont présentées dans le Tableau 6. Elles sont exprimée en mg de substance par kg de poids corporel et par jour. Ces deux indicateurs permettent de déterminer l'IR pour un effet toxicologique à seuil de dose (Eq. 4).

$$DJE = \frac{[ET] * Q}{\text{poids corporel moyen}} \quad \text{Eq. 3}$$

Où : [ET] = la concentration en ETMM dans ce qui est ingéré (sol ou végétaux) en mg/kg
 Q = la quantité moyenne ingérée par jour. Pour le sol, Q = 0,1 mg.

$$IR = \frac{DJE}{DJA} \quad \text{Eq. 4}$$

Si $IR < 1$, le niveau de risque est dit acceptable.

II.4. Présentation de la zone d'étude

II.4.1. La zone méditerranéenne et le Golfe de Fos

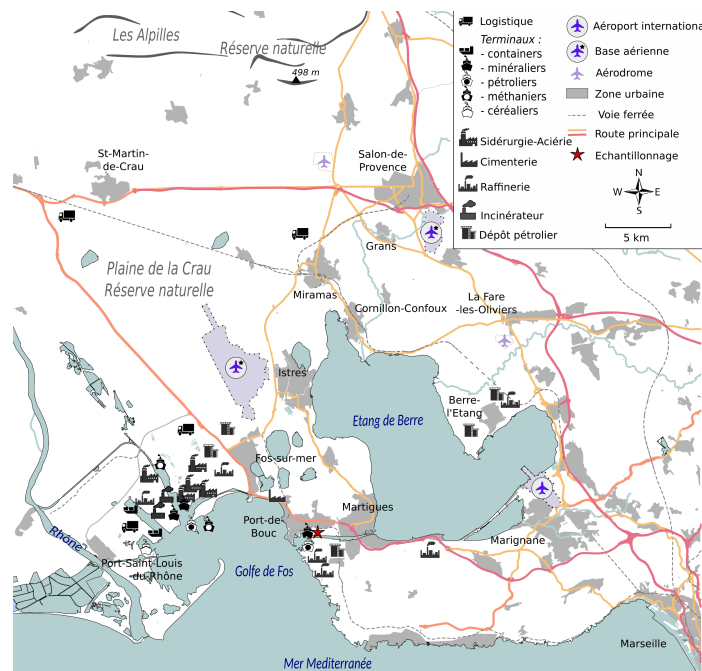


Figure 3 : Carte des industries dans la zone ouest de l'Étang de Berre

Au niveau géologique, le pourtour méditerranéen français peut être séparé en deux : la Provence cristalline et la Provence calcaire où se situe l'Étang de Berre et le Golfe de Fos, à l'ouest du

département des Bouches-du-Rhône, entre la Camargue, la Mer Méditerranée, la plaine de la Crau et la Vallée du Rhône (Figure 3).

La zone du Golfe de Fos présente une forte implantation industrielle (cimenteries, industries chimiques, dépôts pétroliers, raffineries, aciéries, usines pétrochimiques, ...) associée à un intense trafic routier et maritime. En effet, ce territoire abrite la première zone industrialo-portuaire (ZIP) de France et d'Europe du sud avec le bassin ouest du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM). L'ensemble de cette zone comptait près de 100 000 habitants en 2015 ([38] Territoire Istres-Ouest-Provence, 2016). En 2014, 62 sites industriels étaient recensés à proximité des habitations à l'ouest de l'Étang de Berre dont 36 sites sont classés SEVESO ([11] BASOL, 2014). Par ailleurs, en 2016, dans les Bouches-du-Rhône, 9174 sites ayant accueilli une activité industrielle ont été recensés dans la base de données BASIAS, 4069 sont à l'arrêt (Figure 4). L'augmentation des infrastructures, à la fois industrielles et urbaines pour répondre à la croissance de la population urbaine, apporte une attention nouvelle sur les terrains vagues et friches industrielles. Sur ces terrains ayant accueilli des activités potentiellement polluantes, il est nécessaire de faire un diagnostic afin de limiter le risque sanitaire.



Figure 4 : Carte des anciens sites industriels de la Métropole Aix-Marseille-Provence (BASIAS, 2017)

II.4.2. Le site industriel Azur Chimie

Le site AZUR CHIMIE sur lequel l'étude est conduite est une friche industrielle localisée en zone urbaine, en bordure nord du Canal de la Caronte, sur la commune de Port-de-Bouc (13). Il se trouve sur une ancienne lagune côtière utilisée pour l'extraction du sel, qui a été progressivement remblayée pour la réalisation d'une voie ferrée. La partie restante sera progressivement comblée pour

l'aménagement du site par les déchets municipaux de la ville de Port-de-Bouc ainsi que par des déchets industriels que l'on retrouve dans les remblais. Le site a servi à la production de dérivés aromatiques bromés (Bromure d'alkyles, Acide bromhydrique, Bromo acides et Bromo esters) et de PYROCHEK (additif retardateur de flamme pour matière plastique). Plusieurs groupes industriels se sont succédés entre 1956 et 2010 sur ces deux secteurs, le dernier exploitant étant AZUR CHIMIE qui a cessé l'ensemble de ses activités en 2010. Les bâtiments ont été détruits par la mairie de Port-de-Bouc, mais le terrain n'a fait l'objet d'aucun traitement supplémentaire. Cette friche industrielle, traversée par un cours d'eau rejoignant le Canal de Caronte, se situe aujourd'hui en bordure d'une zone visée par un projet d'aménagement.

Le travail est basé sur l'identification de la contamination métallique (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Al, Fe, Ca, Si) de la friche industrielle AZUR-CHIMIE. Pour se faire, la parcelle d'étude, d'une surface d'environ 59 500 m² sera divisée en cinq transects avec des points de prélèvements tous les 25 m sur chaque transect, pour un total de 21 points d'échantillonnage (Figure 5). A chaque point de prélèvement, des échantillons de sol à deux profondeurs (0-15 et 15-30 cm) seront réalisés ainsi que des prélèvements de végétaux.

Les objectifs de cette étude sont donc de mener à bien un diagnostic de la pollution et une évaluation du risque sanitaire par l'analyse de la contamination du sol, de la végétation, mais aussi de l'eau de surface et souterraine et des retombées atmosphériques. Les voies de transfert et les milieux récepteurs seront étudiés afin de connaître au mieux le risque pour une population vivant à proximité de ce site. Des mesures de respiration de sol (Annexe 2) seront réalisées pour évaluer l'impact environnemental.



Figure 5 : Photographie aérienne du site AZUR CHIMIE avec la localisation des points d'échantillonnage (bleu) et des fosses pédologiques (violet)

III. Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation physico-chimique du sol

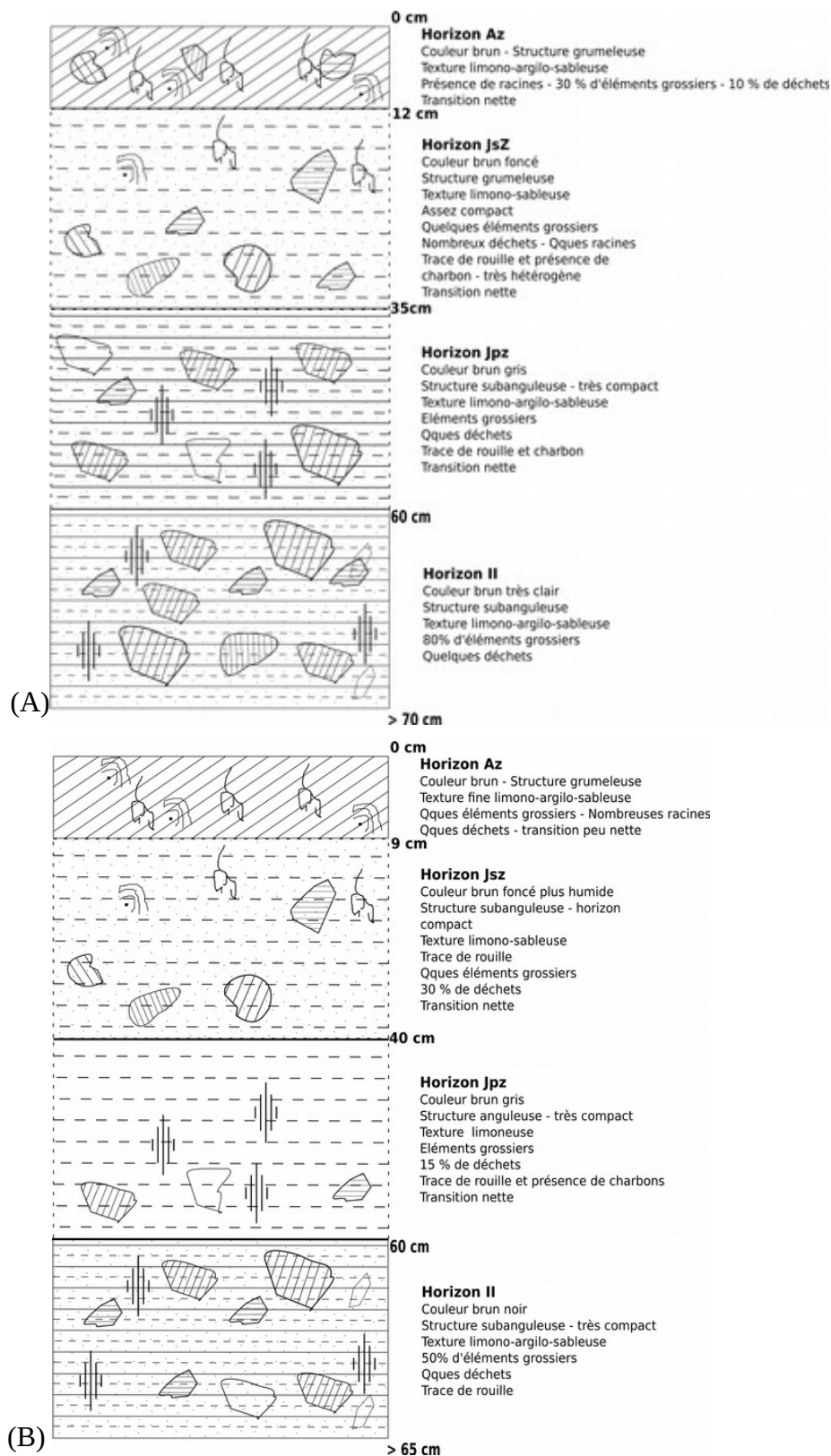


Figure 6 : Schéma des fosses pédologiques (A) fosse 1 au nord du site et (B) fosse 2 au sud du site.

La fosse pédologique 1 (F1) a été réalisée au nord du site et la fosse 2 (F2) au sud. Leurs profils respectifs sont présentés dans la Figure 6.

La fosse 1 (F1) présente un horizon superficiel de 12 cm (Az) de texture limono-argilo-sableuse avec des racines présentes aussi dans le deuxième horizon (12 - 35 cm) ainsi que des éléments grossiers et quelques déchets. Il est de couleur brune à structure grumeleuse souvent associée à la présence de vers dans l'horizon organo-minéral ([10] Baize, 2014). La transition est nette vers un horizon plus foncé et compact de structure grumeleuse et de texture limono-sableuse (JsZ). Les déchets sont nombreux, mais il y a moins d'éléments grossiers. Il y a aussi des traces de rouille et de charbon très hétérogènes. Cet horizon, caractérisé par la présence de matériaux anthropiques technologiques, marque l'utilisation du site comme déchetterie au début du 20^{ème} siècle. L'horizon suivant (Jpz), de couleur brun-gris, est très compact et présente une structure subanguleuse et une texture limono-argilo-sableuse. Il pourrait correspondre aux matériaux utilisés pour remblayer la lagune sur laquelle le site est localisé. La transition est nette vers l'horizon le plus profond atteint (II, 60 - > 70 cm), horizon naturel enfoui, de couleur brun très clair, pouvant être la conséquence de la présence de calcaire ([10] Baize, 2014), et de structure subanguleuse avec beaucoup d'éléments grossiers caractéristiques de la proximité du matériau parental, le poudingue. Ce profil de sol est spécifique à un anthroposol artificiel.

La seconde fosse (F2) a un horizon superficiel plus fin (Az, 9 cm) mais ressemblant à celui de F1. Il présente moins de déchets et d'éléments grossiers et plus de racines. La transition est peu nette. Le second horizon (JsZ), atteint par les racines est riche en déchets et de couleur plus foncée. Des traces de rouille et de charbon sont aussi observées. Le troisième horizon (Jpz), légèrement plus profond que sur F1 (40 cm), présente les mêmes caractéristiques que pour F1 à l'exception d'une texture limoneuse. Enfin, après 60 cm se trouve un horizon brun-noir très compact présentant plus de 50 % d'éléments grossiers et des traces de rouille. Ce profil de sol est, là aussi, caractéristique d'un anthroposol artificiel.

Les deux fosses sont relativement similaires. Le matériau parental est le cailloutis de Crau, riche en altérites. Globalement, le sol est plutôt homogène sur le site, de couleur brun foncé sur les premiers horizons, de texture limono-argilo-sableuse ou limono-sableuse, et de structure grumeleuse à subanguleuse. Les déchets observés dans l'ensemble du profil de sol sont cohérents avec l'utilisation passée du site comme décharge précédé par le comblement de l'ancienne lagune. Les débris de briques et autres matériaux de construction dans F2 amènent à penser que cette zone du terrain a reçu des remblais postérieurement à l'utilisation du site comme déchetterie municipale.

La réalisation du profil de sol a permis une caractérisation visuelle nécessaire pour l'interprétation des résultats obtenus ultérieurement. Il est important de déterminer les caractéristiques

pédochimiques d'un sol car elles peuvent influencer le comportement des polluants. Les moyennes et les écarts-types de ces paramètres dans les quatre horizons des deux fosses (FH1 à FH4) ainsi que sur l'ensemble des prélèvements du site (H1) sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres pédochimiques moyens et écarts-types des échantillons de sol

	pH	C orga (%)	N total (g/kg)	C/N	CEC (méq/100g)	Na ₂ O (g/kg)	Texture
FH1	7,90 ± 0,14	3,80 ± 1,13	3,11 ± 1,30	12,70 ± 1,70	13,80 ± 3,39	0,031 ± 0,001	Limono-sablo-argileuse
FH2	8,30 ± 0,14	1,90 ± 0,71	1,28 ± 0,62	15,00 ± 1,70	9,80 ± 1,56	0,028 ± 0,009	Limono-sableuse
FH3	8,40 ± 0,14	1,90 ± 0,57	1,16 ± 0,46	16,45 ± 1,63	11,70 ± 1,41	0,028 ± 0,011	Sablo-limoneuse
FH4	8,35 ± 0,21	1,85 ± 0,64	1,11 ± 0,42	16,70 ± 0,57	11,40 ± 0,28	0,029 ± 0,013	Limono-sableuse
H1	8,13 ± 0,27	2,29 ± 0,70	1,72 ± 0,54	13,48 ± 2,19	11,29 ± 1,16	0,032 ± 0,008	Limono-sablo-argileuse

FH1-4 : Moyenne des horizons de fosse (n=8)

H1 : Moyenne des horizons de surface (n=21)

Le pH du sol est légèrement alcalin, variant de 7,9 à 8,4 dans les horizons de fosse et d'une valeur moyenne de 8,1 en surface sur l'ensemble du site. Ce résultat est comparable à ceux exprimés par plusieurs travaux sur les sols méditerranéens ([31] Lafuente et al., 2008 ; [5] Austruy et al., 2016). Il facilite la sorption ou la précipitation des métaux et donc réduit leur mobilité vers les organismes. C'est un pH qui reste cependant favorable à la vie biologique du sol, sauf pour les champignons ([28] INRA).

Le pourcentage de carbone organique dans le sol permet, par le calcul, d'estimer le pourcentage de matière organique, paramètre pouvant influencer le comportement des polluants dans le sol. Ici, le pourcentage de carbone organique mesuré dans l'horizon superficiel est compris entre 1,4 % et 3,8 % et la matière organique entre 2,5 % et 6,6 %, ce qui fait que le sol à un taux moyen de matière organique élevé en surface de 3,9 % sur l'ensemble du site. Dans le profil de sol, le carbone organique diminue significativement à partir de H2 pour se stabiliser à 1,9 % sur les trois derniers horizons.

L'azote est présent sous plusieurs formes dans le sol et peut être utilisé par différents organismes selon celles-ci. Il est souvent l'élément limitant au développement de la vie du sol. Dans une caractérisation globale, l'azote total est déterminé évaluer les ressources en azote disponibles pour les organismes ([18] Delaunois et al., 2008). Les concentrations en azote total sont considérées comme optimales entre 1,0 et 1,5 g/kg. Ici, elles sont très élevées dans les horizons de surface notamment pour les échantillons de la fosse (FH1), elle diminue significativement dans l'horizon 2 et varie de 1,3 à 1,1 de H2 à H4.

Le rapport C/N met en relation les deux principaux éléments nécessaires à la vie du sol : le carbone et l'azote. C'est un indicateur de la dégradation de la matière organique dans le sol, donc de son fonctionnement ([10] Baize, 2014). Il est ici compris entre 12,7 et 16,7, ce qui indique un taux élevé de matière organique relative à une mauvaise dégradation et/ou un apport excessif.

La capacité d'échange cationique (CEC), déterminée par méthode Metson, correspond à la quantité de cations, notamment les cations métalliques, qu'un sol peut retenir sur son complexe absorbant. Pour le sol analysé, la CEC est faible à modérée comprise entre 9,0 et 13,8 meq/100g, avec les plus faibles valeurs mesurées sur le transect 4. Le sol présente donc un nombre de sites fixateurs de cations faible à modéré. Les métaux non-fixés précipitent ou restent dans la solution du sol et peuvent donc potentiellement passer dans les eaux de surface ou être transférés vers les organismes vivants. Une nappe battante peut entraîner le lessivage des contaminants vers les eaux souterraines.

Le sodium échangeable (Na_2O) représente la salinité et doit être compris entre 0,02 et 0,07 g/kg. Sur le site, la salinité est relativement faible comprise entre 0,028 et 0,032 g/kg. Elle n'aura pas d'influence sur la mobilité des éléments.

III.2. Caractérisation de la pollution dans les sols

III.2.1. Concentrations pseudo-totales en métaux et métalloïdes

Les extractions pseudo-totales en métaux et métalloïdes ont été faites par minéralisations acides à l'eau régale (HNO_3 , HCl , Annexe 3) et les analyses ont été réalisées par ICP-MS. Les graphiques présentés dans la Figure 7 comparent les données de l'horizon superficiel (H1-Az) et celles de l'horizon 2 (H2-JsZ) pour les éléments étudiés. L'ensemble des éléments analysés sont présentés en trois groupes de concentrations avec les principaux contaminants encadrés en rouge.

Les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, Si) ont des concentrations de l'ordre de 100 g/kgMS (Figure 7A). Le calcium est très largement majoritaire à plus de 200 g/kgMS en moyenne, comme attendu dans un sol calcaire. Les ETMM ont été divisés en deux groupes de concentrations. Dans un premier graphique (Figure 7B), Cu, Mn, Pb et Zn qui ont des concentrations de l'ordre de 500 mg/kgMS avec des valeurs extrêmes allant jusqu'à plus 6000 mg/kg pour Zn. Le zinc est majoritaire avec une moyenne supérieure à 1000 mgZn/kgMS et Pb et Cu ont aussi des valeurs élevées avec des moyennes dépassant 500 mgPb/kgMS et 200 mgCu/kgMS. Ont ensuite été regroupés les éléments dont les concentrations étaient inférieures à 200 mg/kgMS (Figure 7C). Se sont les éléments qui ont le plus de valeurs extrêmes comparativement aux autres groupes. Par ailleurs, aucune différence significative entre les deux horizons n'est observée.

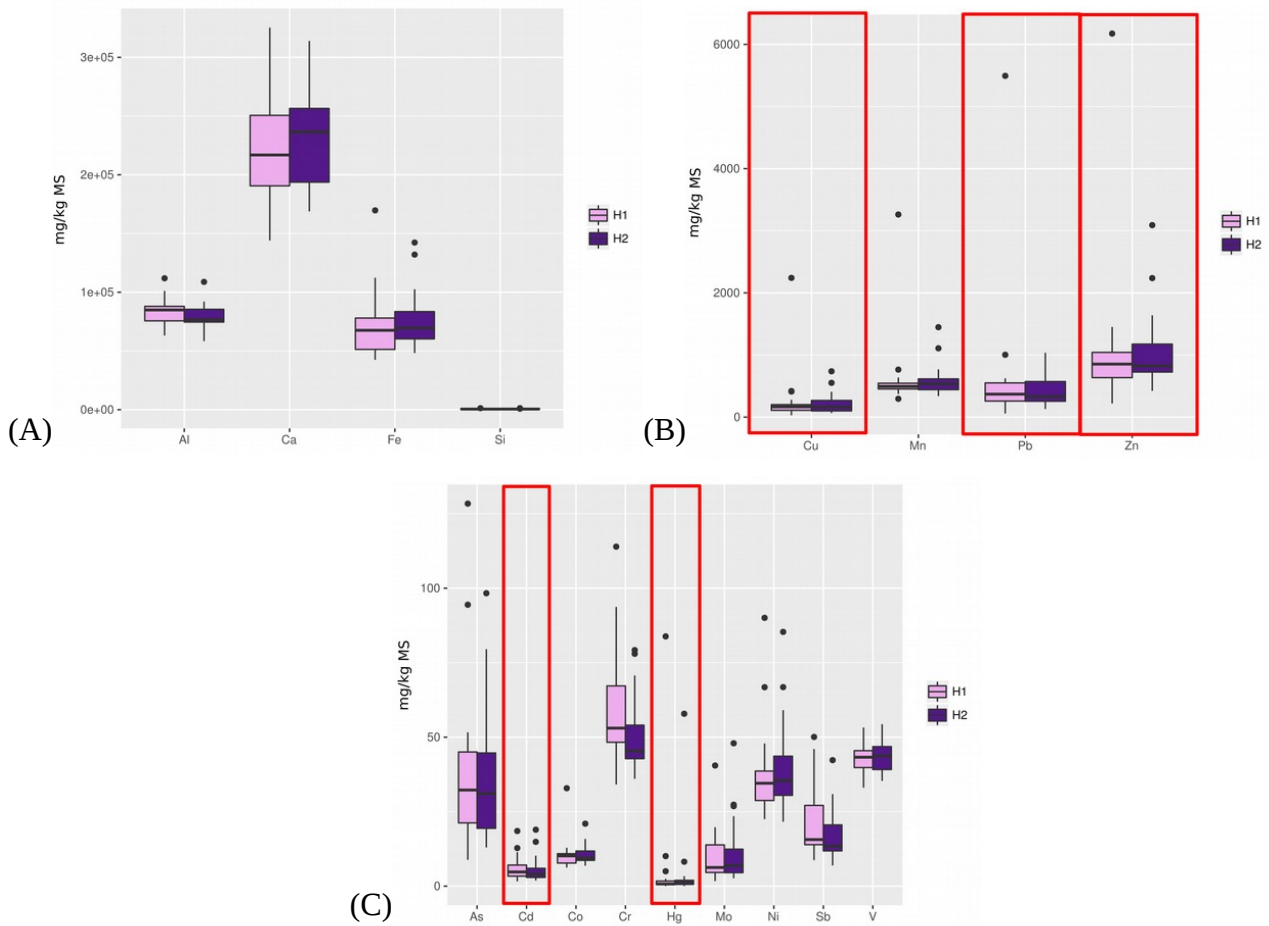


Figure 7 : Concentrations pseudo-totales en mg/kg en éléments majeurs, métaux et métalloïdes (n=21) dans l'horizon de surface (H1 en rose) et dans l'horizon profond (H2 en violet) avec (A) Al, Ca, Fe, Si ; (B) Cu, Mn, Pb, Zn ; et (C) As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Sb, V.

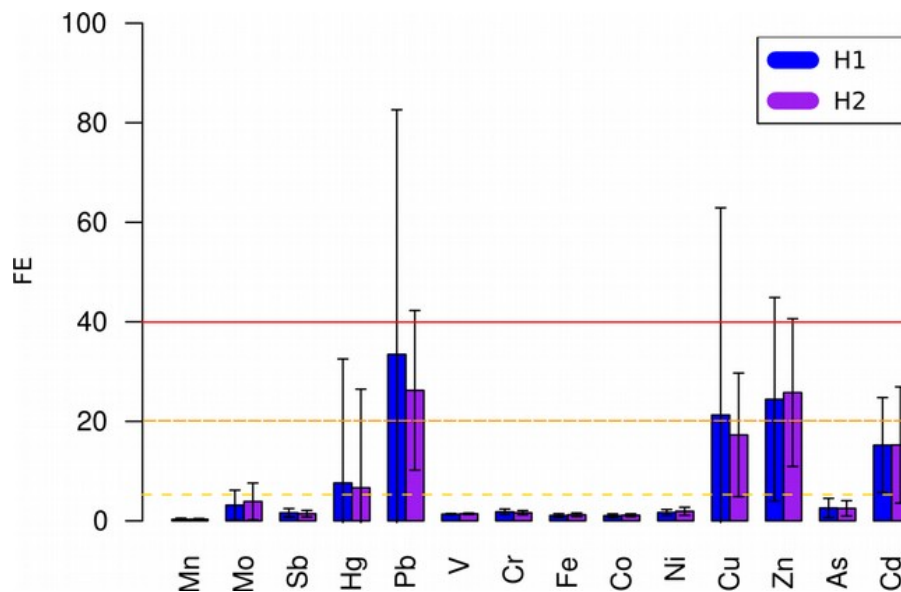


Figure 8 : Facteurs d'enrichissement en ETMM selon l'horizon (n=21)

Ainsi, la comparaison des teneurs observées avec le FPGN local montre que les concentrations de métaux, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn, sont largement supérieures, ce qui semble indiquer une contamination de surface. Ce résultat est précisé par le calcul des facteurs d'enrichissement présentés dans la Figure 8.

Aucun enrichissement significatif n'est observé pour Mn, Sb, V, Cr, Fe, Co, Ni et As. L'enrichissement est significatif entre 5 et 20, soit ici, pour Hg et Cd. Le facteur d'enrichissement moyen est supérieur à 20, synonyme d'enrichissement très fort, pour Pb, Cu et Zn. Cependant, l'erreur est importante pour ces éléments, ce qui veut dire que l'enrichissement varie beaucoup d'un point à l'autre du site, avec des FE supérieurs à 40 à certains points de prélèvements pour Cu, Pb et Zn. La variabilité serait induite par la diversité de la contamination (décharge, activité industrielle, remblais). Ces FE confirment l'existence d'une contamination de surface pour ces 5 métaux, héritée de l'activité industrielle passée.

III.2.2. Biodisponibilité des métaux dans les sols

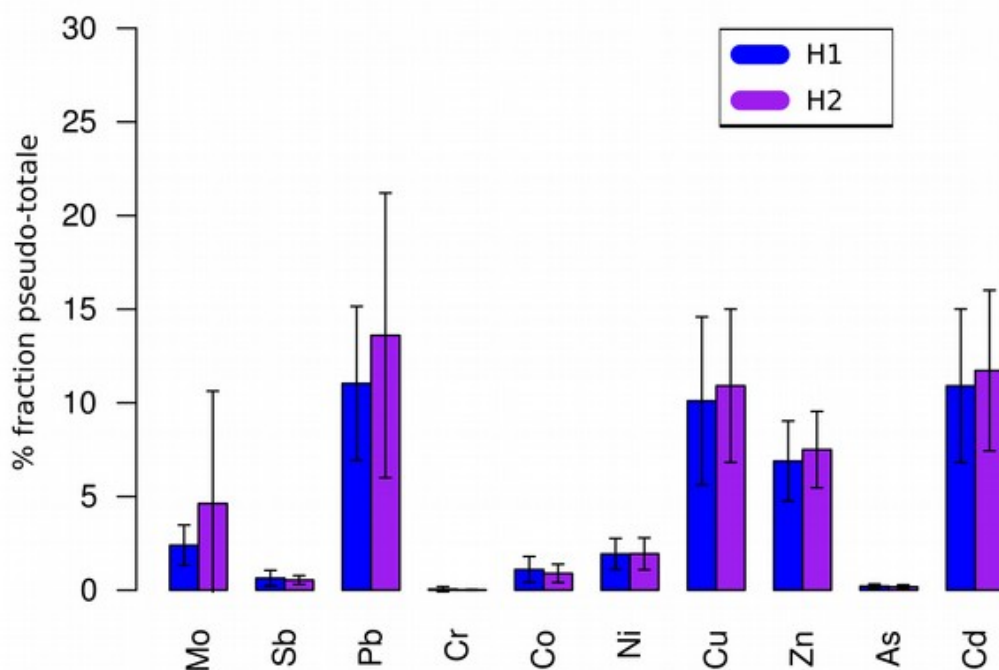


Figure 9 : Biodisponibilité des métaux et métalloïdes dans l'horizon de surface (H1 en bleu) et dans l'horizon JsZ (H2 en violet) en pourcentage de la fraction pseudo-totale mesurée (n=21)

La biodisponibilité des métaux dans les sols est évaluée par extraction au DTPA (Annexe 3). L'utilisation de cette technique sur les sols calcaires a fait l'objet de nombreuses publications ([17] Chaignon, 2001) et est aujourd'hui reconnue. La solution d'extraction est constituée d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) à 0,005 mol/L, de triéthanolamine (TEA) à 0,1 mol/L et de CaCl₂ à

0,01 mol/L, le pH doit être maintenu à 7,3. La présence de DTPA et CaCl_2 dans la solution d'extraction permet d'éviter une dissolution excessive de CaCO_3 et la libération trop importante de métaux ([17] Chaignon, 2001), donc, une surestimation de la biodisponibilité. Ainsi, seule la fraction soluble et facilement échangeable des métaux et métalloïdes est extraite.

Ne sont présentés dans la Figure 9 que les ETMM pour lesquels les concentrations biodisponibles sont supérieures à la limite de quantification de l'ICP-MS. Les éléments majeurs ne sont pas pris en compte. Pb, Cu et Cd ont une fraction biodisponible supérieure à 10 % de la fraction pseudo-totale et celle de Zn est supérieure à 5 %. Les éléments ayant la plus forte biodisponibilité sont ceux ayant les plus fortes concentrations dans le sol, aussi il est possible qu'ils influencent la vie du sol et le développement du couvert végétal.

III.3. Répartition spatiale des polluants dans les sols

III.3.1. Répartition verticale (selon les horizons)

La Figure 10 présente l'évolution des concentrations avec la profondeur pour les cinq polluants métalliques identifiés précédemment. Ces profils, réalisés pour chaque fosse, permettent de voir une décroissance significative des concentrations entre 0 et 60 cm.

Le profil de Cd pour les deux fosses (Figure 10A) a la même évolution bien que les concentrations soient différentes avec des concentrations significativement plus importantes dans F1. L'horizon de surface est très concentré en Cd (entre 5,5 et 8,7 mgCd/kgMS mesurés au niveau des fosses pédologiques). La concentration décroît dans les horizons suivants, sans différence significative entre H2 et H3, pour atteindre 1,8 mgCd/kgMS, soit un facteur d'enrichissement supérieur à 4 mettant en avant un apport anthropique significatif à plus de 60 cm de profondeur.

Les profils de Cu (Figure 10B) sont très différents l'un de l'autre. Dans F1, les concentrations entre H1 et H3 ne sont pas significativement différentes, au contraire H4 présente des concentrations significativement plus faibles avec près de 50 mgCu/kgMS. Dans F2, la concentration en Cu dans l'horizon de surface est très élevée, mais elle décroît significativement et rapidement dans H2. La concentration n'évolue plus de manière significative dans les horizons suivants.

Pour Hg (Figure 10C), les profils se ressemblent à la différence que les concentrations sont élevées jusqu'en H2 pour F1 et jusqu'en H3 pour F2. La décroissance n'est significative qu'entre 40 et 60 cm. La contamination en Hg est ainsi mesurée sur 40 cm environ.

Pour Pb (Figure 10D), dans les deux fosses, une différence significative est observée entre H1 et H2, et une augmentation significative est ensuite relevée dans H3 par rapport à H2 pour F1 et F2. H4 présente des concentrations significativement plus faibles comprises entre 168 et 300 mgPb/kgMS

respectivement pour F1 et F2 indiquant une contamination encore présente à plus de 60 cm comme pour Cd.

Enfin, pour Zn dans les deux fosses (Figure 10E), H1 et H2 ne sont pas significativement différents. La diminution significative des concentrations est observée à partir de H2 dans les deux fosses mettant en avant une contamination en Zn présente sur les 20 premiers cm. Les concentrations mesurées dans l'horizon H4 pour ce métal sont comprises entre 540 et 579 mgZn/kgMS mettant en évidence, comme précédemment pour Cd et Pb, une contamination du sol jusqu'au moins 60 cm avec un FE moyen de 13,2 dans H4 pour Zn.

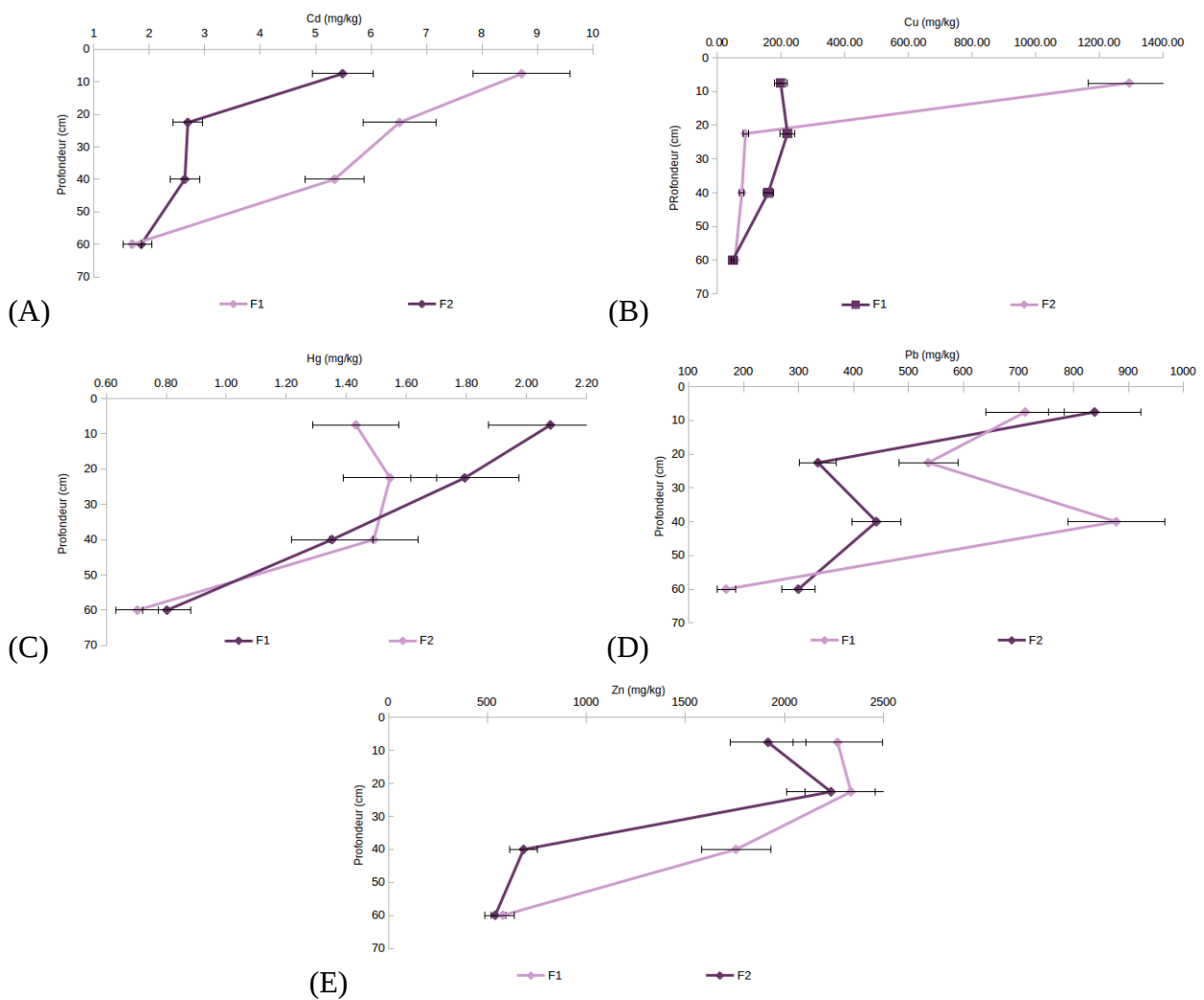


Figure 10 : Concentrations pseudo-totales en (A) Cd, (B) Cu, (C) Hg, (D) Pb et (E) Zn en fonction de la profondeur (n=4)

Ainsi, ces résultats mettent en évidence une contamination de sol jusqu'à 60 cm pour Cd, Pb et Zn, jusqu'à 40 cm pour Hg et en surface pour Cu. Cette pollution des horizons profonds semble être consécutive à un lessivage de ces métaux en profondeur ou à une pollution plus ancienne.

III.3.2. Répartition horizontale (selon l'emplacement sur le terrain)

La cartographie de la contamination métallique sur le site d'étude (Figure 11) a été réalisée à l'aide du logiciel R studio (R Core Team 2015, version 3.2) pour Cd, Cu, Hg, Pb et Zn, dans l'horizon superficiel (0 – 15 cm).

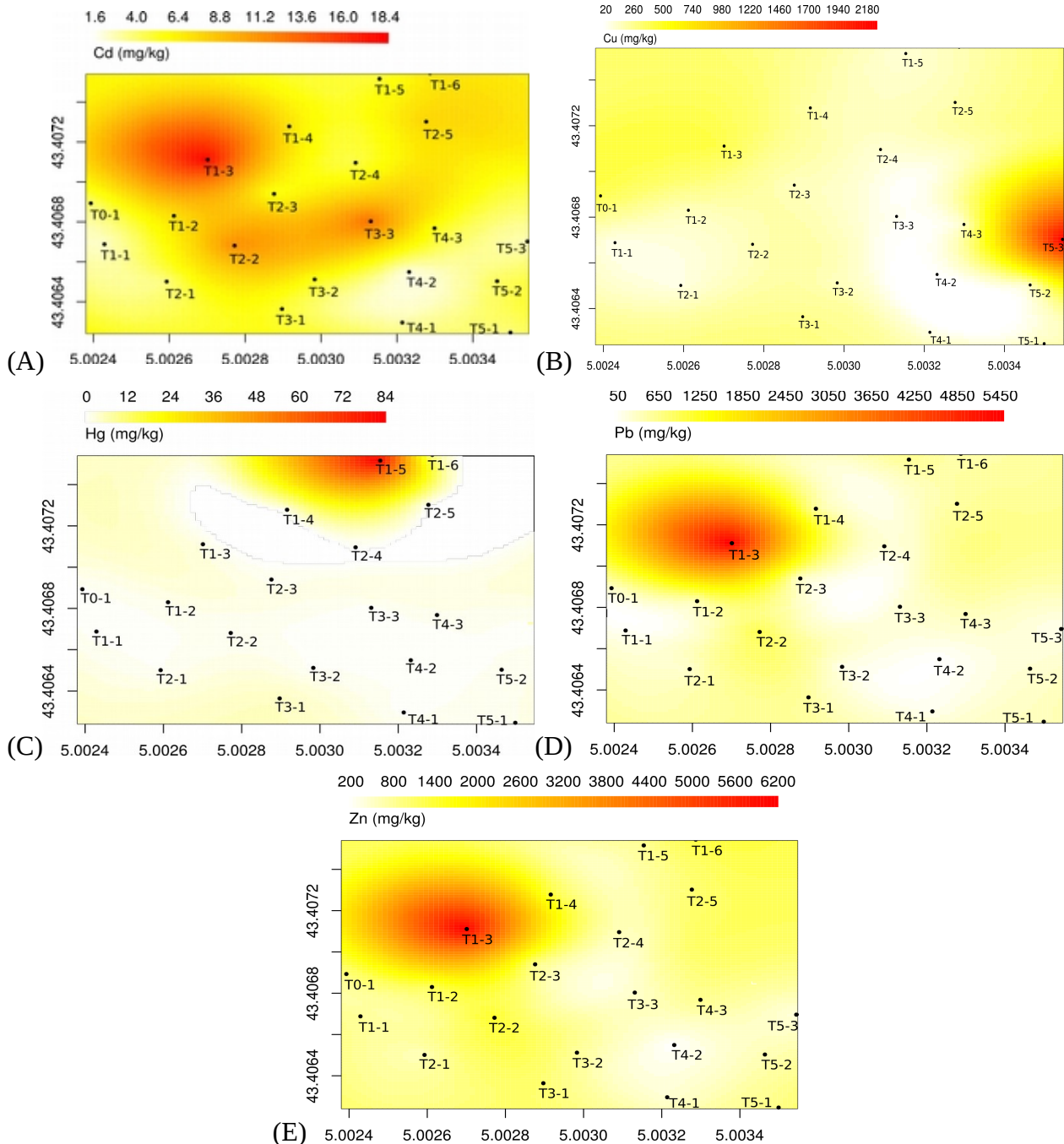


Figure 11 : Cartographie des concentrations pseudo-totales en mg/kg MS pour (A) Cd, (B) Cu, (C) Hg, (D) Pb, (E) Zn.

Pour Cd, Pb et Zn, une forte contamination ressort sur le point T1-3 avec des concentrations

dépassant 18 mgCd/kgMS, 5000 mgPb/kgMS et 6000 mgZn/kgMS. Le cadmium (Figure 11A) présente aussi des concentrations élevées aux points T2-2 et T3-3. Le mercure (Figure 11C) ressort à plus de 80 mgHg/kgMS au point T1-5. Le point T1-3, proche de F1 où de nombreux déchets ont été observés dans les deux premiers horizons, pourrait correspondre à la zone de l'ancien dépôt de déchets ménagers et industriels. Les points des transects T4 et T5 sont identifiés comme étant sur une zone de remblais, remblais affleurant en surface et observés dans F2 situé entre les deux transects. Pour Cu (Figure 11B), des concentrations élevées ont été mesurées sur le point T5-3 atteignant 2241 mgCu/kgMS. Excepté ce point, les concentrations sont relativement hétérogènes, elles varient de 30 à 423 mgCu/kgMS.

Ces cartographies montrent une répartition spatiale hétérogène, avec des variations proches pour Pb et Zn et, dans une moindre mesure, Cd semblant indiquer une origine de contamination commune. Aussi, une cartographie des concentrations, en excluant les points extrêmes, a été réalisée pour Cu, Pb, Zn et Hg (Figure 12) afin d'obtenir une cartographie plus contrastée sur les autres points de mesures.

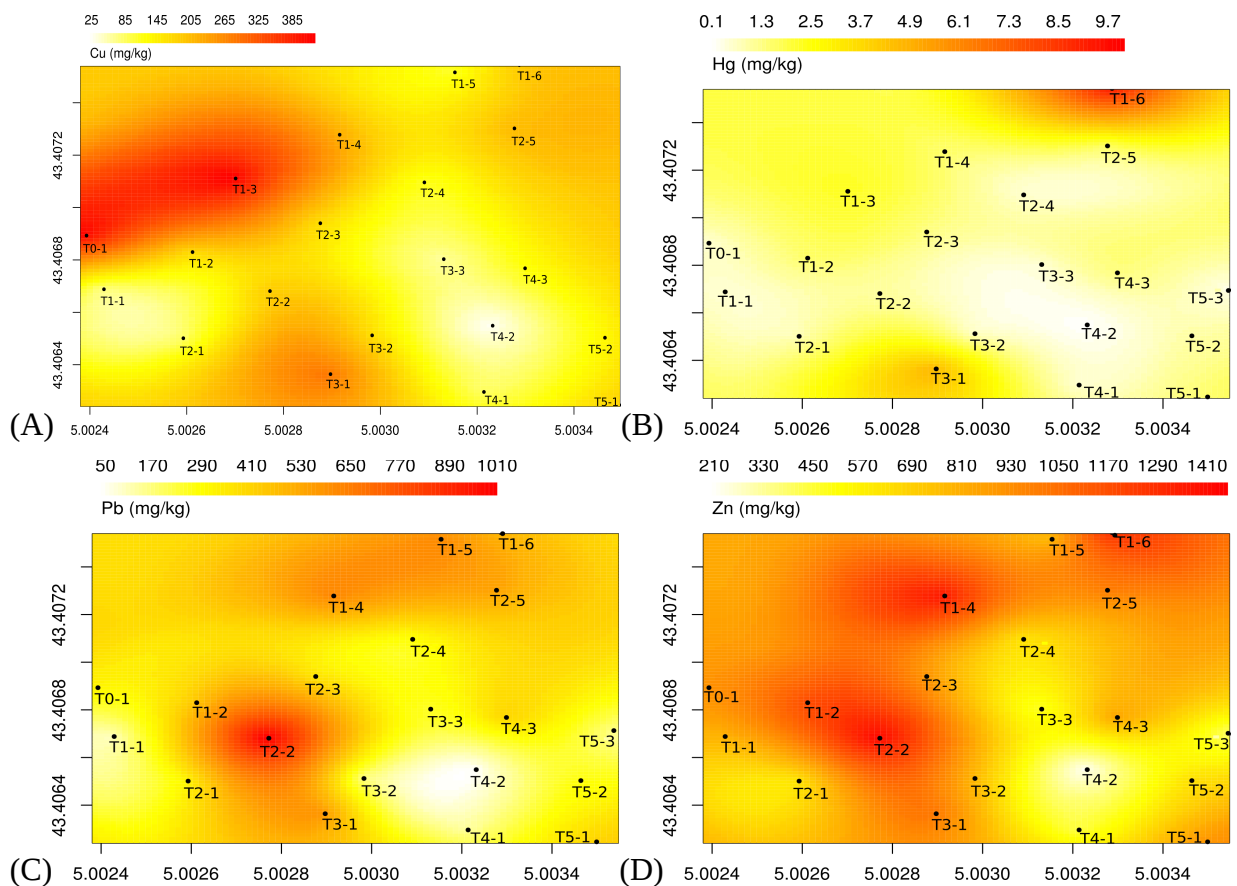


Figure 12 : Cartographie des concentrations pseudo-totales pour (A) Cu, (B) Hg, (C) Pb, (D) Zn, sans les valeurs extrêmes (T1-3 pour Pb et Zn, T1-5 pour Hg et T5-3 pour Cu).

Apparaît alors une contamination beaucoup plus homogène pour Zn avec le point T4-2 faiblement contaminé (Figure 12D). Pour Pb (Figure 12C), la répartition valide l'évolution commune avec Zn. aux points T4-2 et dans une moindre mesure T1-1 moins contaminés et un hotspot déplacé en T2-2. De même pour Cu (Figure 12A), le retrait de la valeur extrême observée au point T5-3 met en évidence une répartition proche de celle observée pour Zn et Cd semblant mettre en avant des origines anthropiques communes. La contamination au Hg (Figure 12B) est elle aussi plus homogène en éliminant la valeur extrême, avec des concentrations plus élevées aux points T1-6 et T3-1.

Pour valider l'origine commune des principaux polluants et notamment de Cd, Pb et Zn des régressions linéaires ont été réalisées entre Cd-Pb, Cd-Zn et Zn-Pb et présentées dans la Figure 13. Les corrélations de Cd et Pb et de Cd et Zn ont un $R^2 > 0,7$ ($p < 0,01$) confirmant une répartition commune sur le site permettant de mettre en évidence une origine commune.

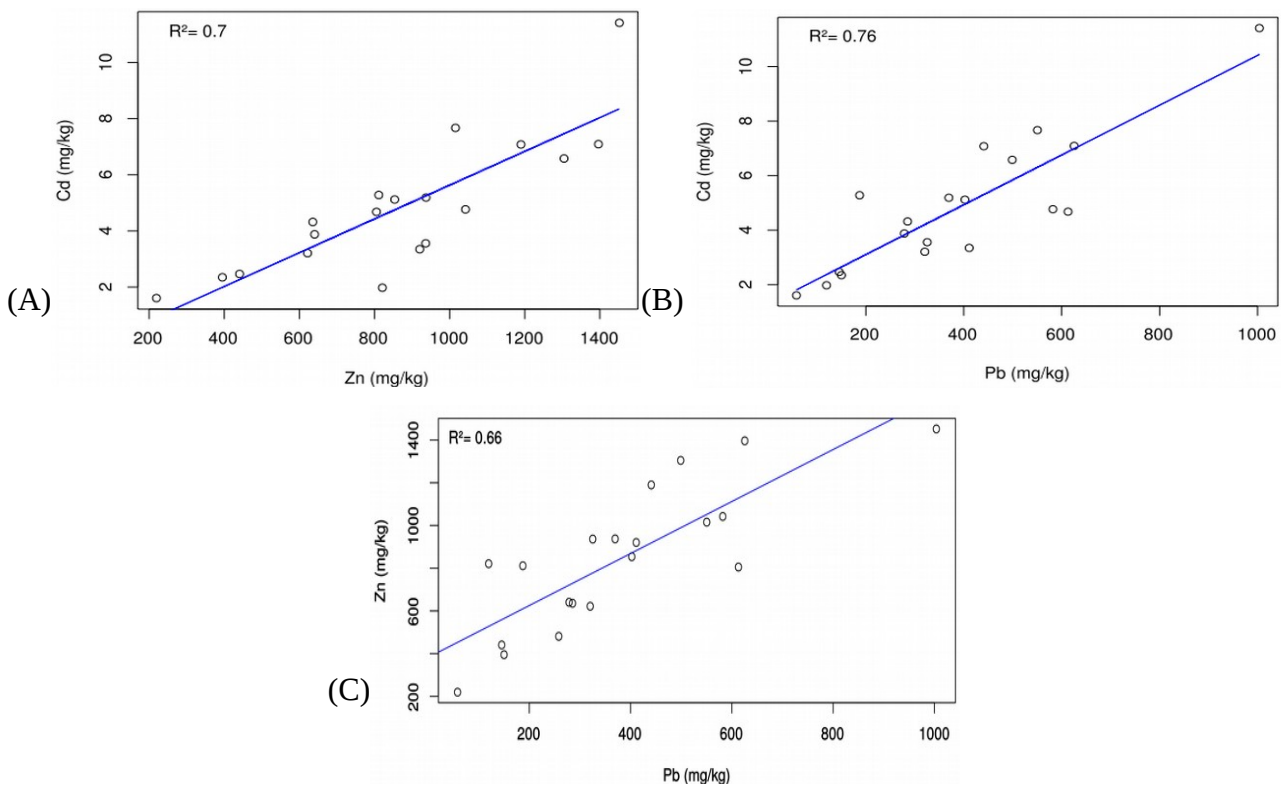


Figure 13 : Corrélation linéaire entre les concentrations en mg/kg en (A) Cd et Zn, en (B) Cd et Pb et en (C) Zn et Pb ($n=21$, $p < 0,01$).

L'indice de pollution intégré (IPI), ici établi pour les ETMM mesurés, permet d'estimer la contamination globale en prenant en compte la totalité des ETMM et en pondérant leur abondance et leur variabilité générale. Sa cartographie (Figure 14) permet d'observer la contamination métallique globale sur le terrain d'étude. D'une part, il ressort que la contamination est élevée sur l'ensemble du

site. D'autre part, la cartographie de l'IPI confirme une zone de forte contamination au point T1-3 avec un IPI atteignant 63, synonyme d'un niveau de pollution extrême. Le retrait de cette valeur extrême (Figure 14B) permet de faire ressortir les autres hotspots de contamination influencés par Cu pour T5-3, par Hg et dans une moindre mesure Pb et Zn pour T1-4, T1-5 et T1-6 et par Pb et Zn pour T2-2.

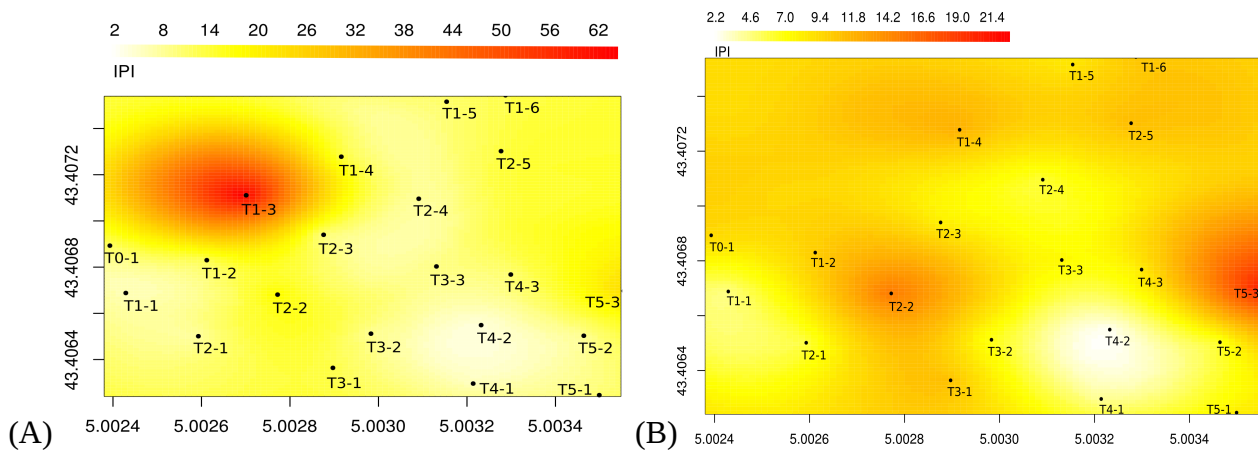


Figure 14 : Cartographie de l'Indice de pollution intégré (A) avec l'ensemble des valeurs et (B) avec le retrait de la valeur extrême T1-3.

III.4. Activité biologique et impacts environnementaux

III.4.1. Respiration des sols et impacts environnementaux

La respiration du sol est définie comme le flux de CO₂ dégagé à l'interface sol-atmosphère résultant des activités biologiques du sol (respiration racinaire ou microbienne, activité de la pédofaune, décomposition de la matière organique) mais aussi à l'oxydation chimique de composés carbonés ou à la dissolution des carbonates du sol ([16] Burton et Beauchamps, 1994). La contribution de ces différents processus étant difficile à délimiter, le flux de CO₂ apporte une information claire directement liée au fonctionnement biologique du sol ([7] Bahn et al., 2016).

Les mesures de respiration des sols ont été effectuées à l'aide du LI-COR 6400 et le système Soil CO₂ Flux Chamber. Avant le début des mesures, la concentration atmosphérique en CO₂ est mesurée et enregistrée dans l'appareil. Elle a été évaluée à 400 ppm avec un delta de ± 10 ppm. Pour effectuer la mesure du flux de CO₂ en minimisant la perturbation sur le gradient de concentration de gaz dans le sol, la concentration en CO₂ dans la chambre (considérée comme un système fermé), initialement au niveau de la concentration atmosphérique est purgée grâce à la fonction « CO₂ scrubber ». Une fois la concentration en CO₂ en dessous de la concentration ambiante, le système « CO₂ scrubber » s'arrête et le flux de CO₂ du sol permet l'augmentation de la concentration dans la

chambre. C'est au cours de cette montée contrôlée qu'est mesuré le flux de CO₂ émis par le sol. Le cycle est effectué 2 fois à chaque point (Annexe 2). Le Tableau 8 présente les résultats moyens et écart-types des principaux paramètres mesurés.

Tableau 8 : Tableau des principaux paramètres mesurés à l'aide du Li-COR pour l'évaluation du flux de CO₂ à la surface du sol (n=21). C₂avg=concentration moyenne en CO₂, RH%= Humidité relative dans la chambre sol, Tsoil=Température du sol, Tair : Température dans la chambre sol, CO₂S et H₂OS=Concentrations en CO₂ et H₂O dans la cellule

Flux CO ₂ (μmol/m ² /s)	C ₂ avg (μmol _{CO2} /mol _{air})	RH %	Tsoil (°C)	Tair (°C)	CO ₂ S (μmol _{CO2} /mol _{air})	H ₂ OS (mmol _{CO2} /mol _{air})
4,24 ± 1,82	399,75 ± 2,94	35,13 ± 5,53	23,72 ± 2,57	30,05 ± 1,36	404,18 ± 4,84	14,28 ± 1,81

Le C₂avg représente la concentration en CO₂ corrigée par rapport à CO₂S qui est la concentration en CO₂ mesurée directement dans l'échantillon. La température de la chambre et du sol sont mesurées pendant l'analyse. L'humidité relative (RH%) est calculée en fonction de la concentration en H₂O dans la chambre de mesure.

La mesure de la respiration du sol comme bioindicateur de la qualité des sols a été détaillée dans une étude réalisée par l'Institut Ecocitoyen en 2016 ([24] Guerrini, 2016). Ce travail met en évidence une respiration significativement plus faible, avec un flux moyen de 3,9 μmolCO₂/m²/s, mesurée sur les sols industriels impactés par la contamination de surface et une mauvaise dégradation des matières organiques. Le flux moyen observé est ici de 4,24 μmolCO₂/m²/s. De la même manière que la contamination métallique individuelle et totale (IPI), le flux de CO₂ à été cartographié (Figure 15). Un flux de CO₂ élevé, pouvant influencé positivement le flux moyen mesuré sur l'ensemble du site, a été déterminé aux points T0-1 et T1-1. L'activité racinaire et la MO produite par les arbres présents à proximité de ces points expliqueraient une respiration plus élevée que ce qui est observé sur l'ensemble du site. Par ailleurs, les points du transect T5 présentent une respiration plus faible, en moyenne de 2,6 μmolCO₂/m²/s, impactée par la présence de nombreux remblais comme indiqué précédemment. Malgré l'absence de corrélation entre les polluants métalliques ou l'IPI et la respiration du sol ($R_{\text{Spearman}} < 0,5$ quelque soit le polluant considéré), les plus fortes zones de contamination du site présentent un faible flux de CO₂ indiquant une activité biologique réduite impactée par la contamination de surface. Inversement, les zones les moins contaminées et non influencées par l'apport de matériaux anthropiques types remblais, présentent une respiration des sols

importante (points T0-1, T1-1, T2-3, T2-4, transect T4), en moyenne de $5,6 \mu\text{molCO}_2/\text{m}^2/\text{s}$.

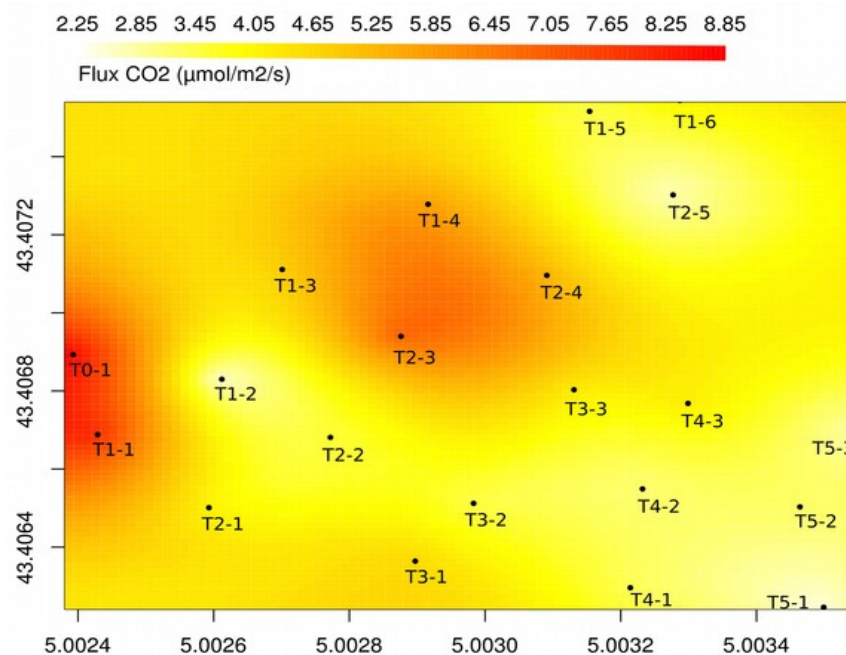


Figure 15 : Cartographie du flux de CO_2 en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$.

Ces résultats mettent ainsi en évidence l'impact environnemental des dégradations de sol sur la respiration du sol et donc son fonctionnement biologique général, qu'il s'agisse de contamination de surface ou d'apports de matériaux anthropiques.

III.4.2. Influence des paramètres du sol et de la pollution métallique sur l'activité biologique

La Figure 16 représente une Analyse en composante principale (ACP) réalisée sur l'ensemble des sols échantillonnés en surface avec l'IPI, le flux de CO_2 et les paramètres pédochimiques. Celle-ci montre une répartition du flux de CO_2 et des principales variables granulométriques selon l'axe 1 qui représente 31 % de variabilité des données. L'axe 2 regroupe 21 % de variabilité des données et influence le taux de matière organique et d'azote total, l'IPI étant réparti selon les deux axes. La distribution des sites dans l'ACP est, d'une part, influencée par les contaminations de surface définies par l'IPI et permet de distinguer les zones les plus contaminées en métaux sur le site. D'autre part, elle est marquée par le flux de CO_2 , avec une répartition des sites selon l'axe 1. Ce résultat confirme l'impact modéré des contaminations de surface sur le flux de CO_2 . Il met, par ailleurs, en avant l'influence de la texture du sol sur l'activité biologique avec un flux de CO_2 corrélé aux fractions de limons et sables fins, flux de CO_2 qui ne semble pas impacté par le taux de matière organique et

d'azote total comme déjà observé dans des précédents travaux ([24] Guerrini, 2016 ; [6] Bahn et al., 2008 ; [14] Bérard et al., 2015). Ceci peut s'expliquer par une faible variation des taux de matière organique relativement homogène sur l'ensemble du site.

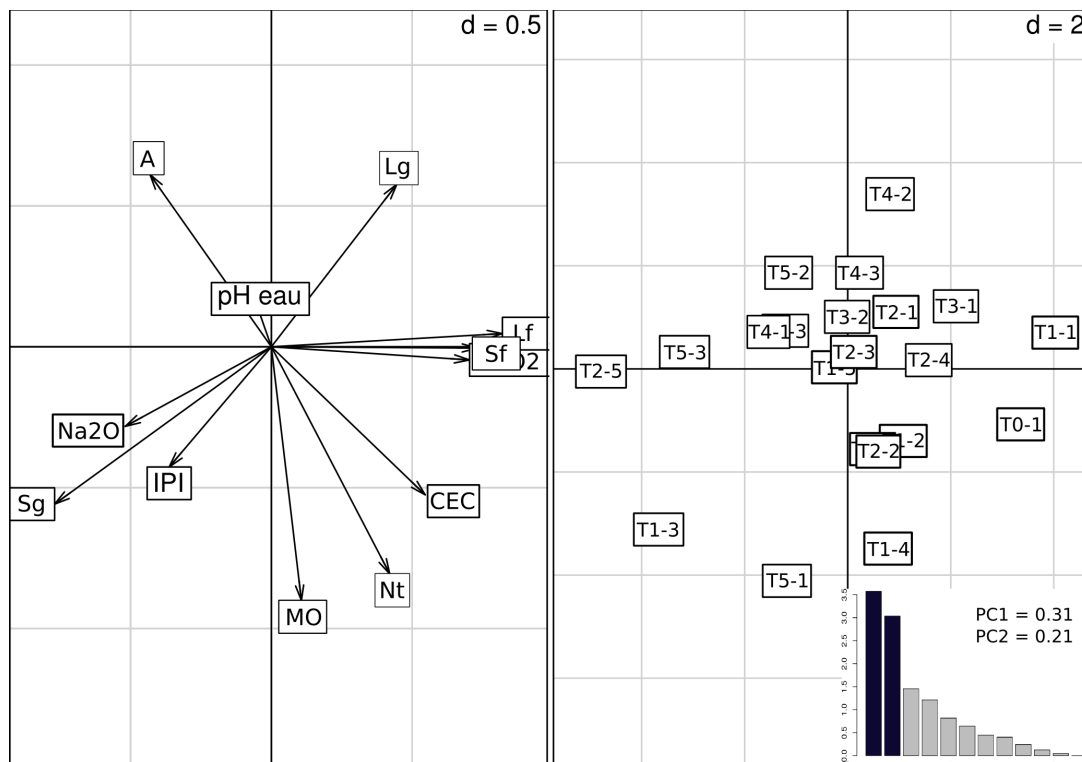


Figure 16 : Analyse en composantes principales (ACP) sur les paramètres pédochimiques de l'horizon de surface, le flux de CO₂ mesuré à la surface des sols et l'IPI (n = 21). MO=Matière organique, Nt=Azote total, Na₂O=salinité, Sf et Sg=Sables fins et grossiers, Lf et Lg=Limons fins et grossiers, A=Argile, FCO₂=Flux de CO₂

III.5. Evaluation du risque sanitaire

III.5.1. Bioaccessibilité des métaux dans le sol

La fraction bioaccessible est la fraction susceptible d'être assimilée par un individu en cas d'ingestion de matrice contaminée. Elle a été déterminée selon le protocole BARGE (INERIS, 2008) qui consiste à simuler les processus physico-chimiques de la digestion humaine par la mise en contact successive de la matrice environnementale étudiée avec des solutions digestives (salivaire, gastrique, duodénale et biliaire) (Annexe 4). Les tests sont menés en duplicat. Le premier échantillon est analysé après la mise en contact avec les solutions salivaire et gastrique, on parle de bioaccessibilité gastrique. Le second échantillon est analysé après la mise en contact avec la solution duodénale et biliaire, permettant d'évaluer la bioaccessibilité intestinale.

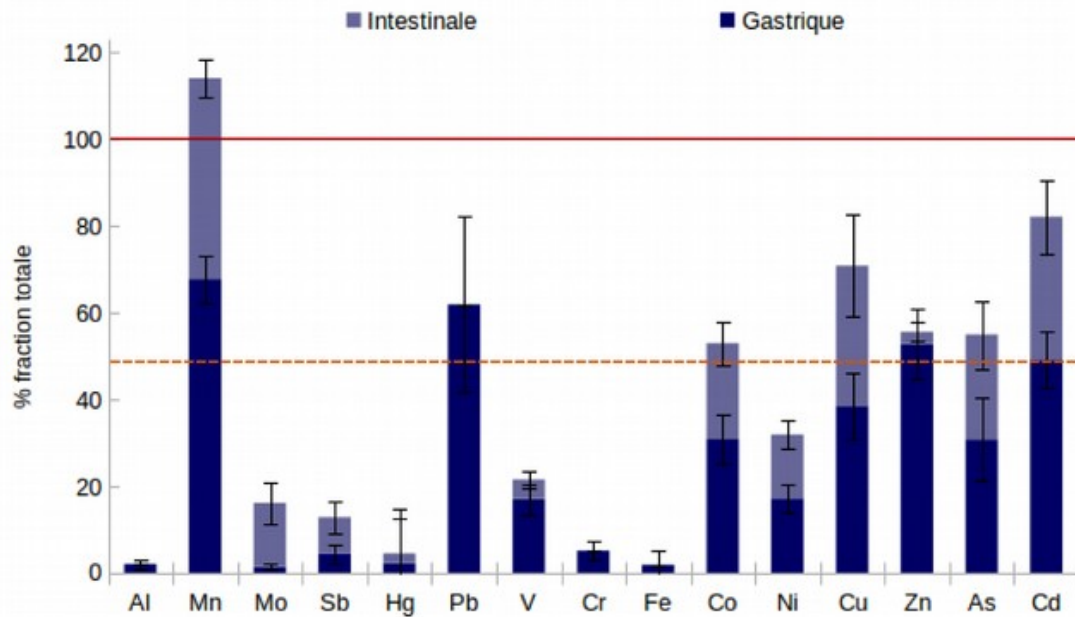


Figure 17 : Fractions bioaccessibles (phase gastrique et intestinale) en pourcentage de la fraction pseudo-totale mesurée dans les horizons de surface (n=21).

La fraction bioaccessible présentant la part gastrique et intestinale pour les différents métaux étudiés est présentée dans la Figure 17. La majorité des métaux sont significativement plus mobilisés par le système digestif lors de la phase gastrique, exceptés Mo, Hg et Sb, principalement absorbés durant la phase intestinale.

La fraction bioaccessible est supérieure à 50 % de la fraction pseudo-totale pour Mn, Pb, Co, Cu, Zn, As et Cd, ce qui met en évidence une forte assimilation de ces contaminants en cas d'ingestion de sol. Les polluants les plus concentrés sur le site, Cd, Cu, Pb, et Zn, fortement bioaccessible, augmente ainsi le risque sanitaire induit. Ce résultat est complété par les doses journalières d'exposition (DJE) et l'indice de risque (IR), calculés à partir des concentrations bioaccessibles en considérant la quantité de sol ingéré par jour évalué à 0,1 g/j ([40] US-EPA, 2008) et par le poids corporel de la personne estimé à 70 kg pour un adulte.

III.5.2. Dose journalière d'exposition et Indice de risque

La DJE, déterminée pour un adulte dont le poids corporel moyen est estimé à 70 kg, est mise en relation avec la dose journalière admissible (DJA), définie et présentée dans le Tableau 6, pour intégrer la toxicité de chaque élément et mesurer un indice de risque. L'indice de risque a été calculé pour tous les éléments étudiés et il est présenté dans la Figure 18.

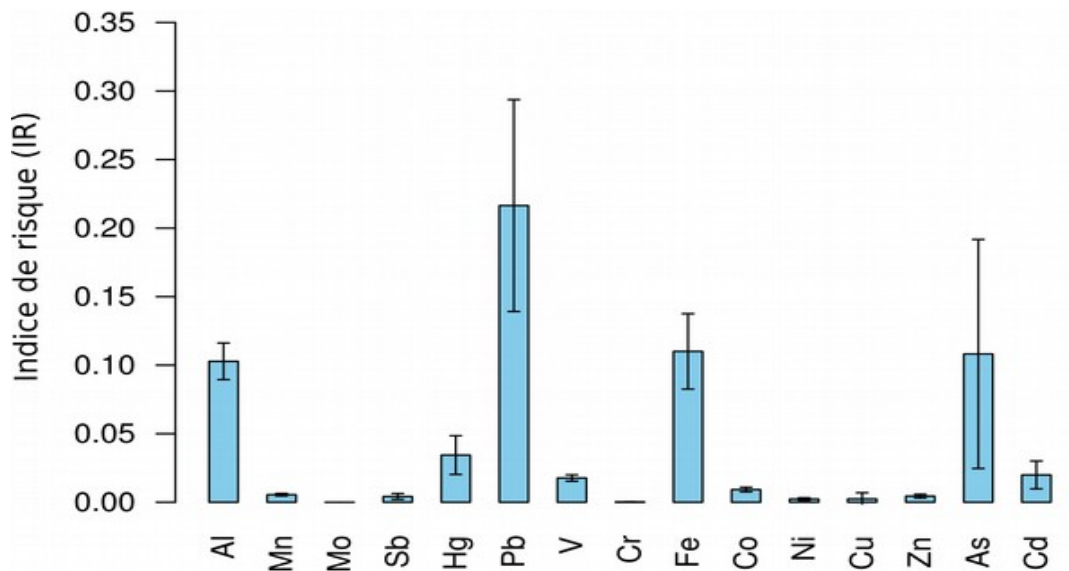


Figure 18 : Indice de risque calculé à partir des doses journalières d'exposition et admissibles (DJE et DJA) exprimées en $\mu\text{g}/\text{kgPC}/\text{j}$ et déterminées dans l'horizon de surface (n=21).

Si $IR < 1$, la DJE est inférieure à la DJA, le risque est considéré comme acceptable selon la circulaire de 2007 relative à l'Interprétation de l'état des milieux (IEM) dans le cas de la politique des sites et sols pollués. Si $IR > 1$, l'exposition dépasse ce qui est admissible et entraîne un risque sanitaire potentiel. Pour l'ensemble des métaux étudiés, IR ne dépasse pas 1, il est supérieur à 0,2 pour Pb, cette valeur étant indicative pour la compatibilité d'usage sensible du site ([22] Dumat et Austruy, 2014). Le plomb semble donc être le polluant le plus préoccupant. Cependant, la contamination par ingestion de sol représente selon les données de [40] l'US-EPA (2008) que 0,004 % de l'alimentation journalière. Ce seuil est dépassé pour tous les éléments excepté Mo, bien que $IR < 1$, la part de polluant ingérée est ainsi relativement importante par rapport à ce que représente le sol dans l'alimentation journalière.

IV. Conclusions et Perspectives

Ce travail avait pour objectif de caractériser précisément la pollution, les voies de transfert, les principales sources d'exposition (envol des poussières, ruissellement, lessivage), les milieux récepteurs et les risques sanitaires associés à une ancienne friche industrielle. *In fine*, il a pour but d'identifier et de limiter les risques sanitaires et environnementaux, et ainsi faciliter l'intégration de cette friche polluée dans les stratégies urbaines de développement. Ce rapport présente les résultats obtenus sur la caractérisation chimique de la pollution métallique dans le sol du site AZUR CHIMIE.

Sur ce site, il ressort une contamination en Cd, Cu, Hg, Pb et Zn avec des concentrations pseudo-totales moyennes dans l'horizon de surface de 5,85 mgCd/kg, 269,34 mgCu/kg, 5,64 Hgmg/kg, 624,81 mgPb/kg et 1099,67mgZn/kg. Ces concentrations sont jusqu'à 18 fois supérieures au maximum du fond pédogéochimique naturel de la zone ([5] Austruy et al., 2016). Ces informations, couplées aux profils de sol dans lesquels sont retrouvés de nombreux déchets ménagers et des remblais, montrent soit une contamination de surface qui diffuse en profondeur par lessivage, soit des couches successives de pollutions. Les tests statistiques montrent une bonne corrélation entre Cd, Pb et Zn qui met en évidence une origine de contamination commune.

Ces contaminations de surface ont été cartographiées de manière individuelle pour déterminer leur répartition sur le site. La distribution des polluants est relativement hétérogène et fait apparaître des points de contamination extrême reflétant les apports de déchets et le stockage de produits chimiques sur site. La contamination globale, qui est exprimée à travers l'indice de pollution intégré (IPI), confirme ces hotspots de contamination.

Les fractions biodisponibles de Cd, Cu, Pb et Zn, principaux polluants métalliques, sont élevées avec des valeurs proches ou supérieures à 10 % de la fraction pseudo-totale. Cette disponibilité est susceptible d'influencer la vie du sol et le développement du couvert végétal. Il apparaît donc un risque environnemental, mis en évidence par la mesure du flux de CO₂ faible à modéré et impacté par les diverses dégradations du sol, comme la pollution de surface ou l'apport de matériaux anthropogènes.

Les concentrations bioaccessibles ont été mesurées afin d'évaluer le risque sanitaire que représente ce site. Elles sont supérieures à 50 % de la fraction pseudo-totale pour As, Cd, Co, Cu, Mn, Pb et Zn. Le calcul des DJE à partir de ces concentrations bioaccessibles montre que l'apport de nombreux éléments, tels que Al, As, Cd, Fe, Hg, Pb et V, en cas d'ingestion de sol contaminé est supérieur au seuil des 0,004 % de la part de l'alimentation attribuée au sol (US-EPA 2008). Cependant, l'indice de risque calculé à partir des doses journalières d'exposition et admissibles (DJE-DJA), est

inférieur à 1, le risque sanitaire est donc considéré comme acceptable par la circulaire de 2007 relative à l'IEM. Il est par ailleurs supérieur à 0,2 pour Pb indiquant un site non compatible avec l'usage sensible du site (habitat, accueil de personnes).

Pour compléter ce travail, des mesures des concentrations en polluants organiques (HAP, PCB, PCDD-F) ont été réalisées sur les échantillons de sols. Les résultats devront être traités et interprétés pour compléter cette première partie sur la contamination métallique. Une interprétation croisée des données des polluants organiques et inorganiques donnera une meilleure vision de la contamination globale du site. Les divers milieux récepteurs (végétation, eaux superficielles, eaux souterraines et envol de poussières) feront aussi l'objet d'analyses organiques et inorganiques. Afin d'évaluer le transfert des contaminants aux eaux souterraines, des tests de lixiviation sont prévus prochainement. De même, des analyses des contaminants métalliques et organiques seront effectuées sur les végétaux en sélectionnant trois espèces végétales, *Avena sterilis*, *Plantago lanceolata* et *Borago officinalis*, la première étant l'espèce dominante, les deux autres abondantes sur site sont connues pour leur caractère métallotolérant. Ces analyses ont pour objectif d'évaluer leur stratégie adaptative à la polycontamination du sol et notamment leur capacité de bioaccumulation. Ces données seront ensuite utilisées pour la détermination de la stratégie de remédiation à recommander auprès des propriétaires et gestionnaires du site. Des analyses de la biomasse végétale de surface par la sélection d'un pool de végétation aléatoire seront par ailleurs réalisées pour déterminer le transfert de la végétation vers la biomasse végétale. Enfin, des tests écotoxicologiques devraient être menés afin d'avoir d'avoir une vue d'ensemble de la toxicité du sol sur le vivant.

Cette étude permettra *in fine* de proposer une méthodologie précise de diagnostic de contamination applicable aux friches industrielles du territoire et de faire des recommandations pour leur gestion avisée.

Hygiène et sécurité :

Le laboratoire de prétraitement à l'Institut Ecocitoyen met en place une signalétique claire et précise.

Toutes personnes doit porter les équipements de protection individuels (gants, blouse, lunettes, masque si nécessaire). L'accès est restreint au personnel autorisé, qui doit informé au moins un autre membre de l'équipe de sa présence au laboratoire. La blouse est fournie pour toute personne travaillant à l'Institut et étant amené à travailler au laboratoire. Les gants, les masques, les lunettes sont à disposition dans le laboratoire.

Les produits chimiques sont pour la majorité conservés au sec et à l'ombre dans un placard isolé du sol, dans leurs flacons d'origine, dûment étiquetés avec la date d'ouverture indiquée. Les produits frais sont conservés dans un frigo à 4 °C. Les produits volatils comme l'acétone, le butanol ou l'éthanol, sont conservés dans une armoire ventilée présentant toute la signalétique associée. Il en est de même pour les acides et les bases. Les déchets dangereux sont éliminés dans des bidons nommés : déchets acides, solvants chlorés, phénols,...

La documentation de tous les appareils ainsi que leurs fiches de suivi sont présentes dans le Laboratoire. Toute intervention doit être faite par du personnel formé qui, s'il n'est pas présent, doit être informé de l'avarie et donner la marche à suivre dans la mesure du possible. Une douche de sécurité, ainsi qu'un rince-oeil et un trousse de premier secours sont à disposition dans le laboratoire en cas de blessures ou projection. Ma responsable de stage est la conseillère prévention de l'Institut Ecocitoyen et responsable de la mise en place des mesures hygiène et sécurité.

Le Laboratoire CEREGE possède lui aussi toutes les mesures de sécurité décrites ci-dessus dans les différents laboratoires.

Chaque salle de manipulation est dédiée à une activité précise (chimie minérale, chimie organique, biologie, chambre blanche, pré-traitement, ICP-MS, chambre de culture, etc.) et tous les appareils présents sont étiquetés pour leurs usages précis ("étuves séchage vaisselle propre", "étuve échantillons peu concentrés", "étuve échantillons très concentrés",...). Les équipements de sécurité (douche, rince-oeil, trousse de secours) ainsi que la personne à contacter et ses coordonnées sont présents dans toutes les salles.

Le bâtiment comporte plusieurs sorties de secours à chaque étage ainsi que des informations en cas de confinement (incendie extérieur) ou d'évacuation (incendie intérieur).

Il y a plusieurs responsables Hygiène et Sécurité qui sont formés régulièrement et sont connus de tous. Ils sont prévenus en cas d'avarie ou d'accident.

Références bibliographiques

- [1] ADEME ; *Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies* ; thèse de doctorant-INSA Lyon ; **2005**
- [2] AFNOR ; *Dictionnaire de l'environnement* ; AFNOR Editions ; **2001**
- [3] Allen B.L., Cohen A.K., Ferrier Y., LEES J. ; Rapport final ; **janvier 2017**
- [4] Amiard J.C., *Les risques chimiques environnementaux : méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes* ; 2ième édition ; Lavoisier collection environnement ; **2016**
- [5] Austruy A., Dron J. Charbonnier E. Babaguela N., Miche H., Keller C., Chamaret P. ; Etude et Gestion des sols ; 23 ; p.125-141 ; **2016**
- [6] Bahn M., Rodeghiero M., Anderson-Dunn M., Dore S., Gimeno C., Drösler M., Williams M., Amman C., Berninger F., Flechard C., Jones S., Balzarolo M., Kumar S., Newesly C., Priwitzer T., Raschi A., Siegwolf R., Susiluoto S., Tenhunen J., Wohlfahrt G., Cernusca A. ; Ecosystems ; 11 ; p.1352-1367 ; **2008**
- [7] Bahn, M., Rodeghiero, M., Anderson-Dunn, M., Dore, S., Gimeno, C., Drösler, M., Williams, M., Ammann, C., Bérard, A., Capowiez, L., Mombo, S., Schreck, E., Dumat, C., Deola, F., Capowiez, Y. ; Environ. Sci. Pollut. Res. ; 23 ; p.4271-4281 ; **2016**
- [8] Baize D. ; *Teneurs en éléments traces dans les sols (France)* ; INRA éditions ; Paris ; **1997**
- [9] Baize D., Girard M-C. ; *Référentiel pédologique* ; Edition Quae ; Versailles cedex ; **2009**
- [10] Baize D., Ardouin A. ; *Guide pratique pour la description des sols de France* ; Conservatoire d'espaces naturels Bourgogne ; **2014**
- [11] BASOL ; basol.developpement-durable.gouv.fr ; **2014**
- [12] Barriuso E., Claver R., Schiavon M., Soulas G. ; Etudes et Gestions des Sols ; 3 ; p279-296 ; **1996**
- [13] Boudjellaba D., Dron J., Revenko G., Démelas C., Boudenne J.L., Science of the total environment ; 541 ; p391-399, **2016**
- [14] Bérard A., Capoviez L., Mombo S., Schreck E., Dumat C., Deola F., Capoviez Y. ; Environ. Sci. Pollut. Res ; **2015**
- [15] BRGM, *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes* ; Document du BRGM 300, nouvelle édition **2008**
- [16] Burton D.L. et Beauchamps E.G. ; Soil Science Society of American Journal ; 58 ; P.115-122 ; **1994**
- [17] Chaignon, V. ; *Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées –*

- Cas des sols viticoles contaminés par les fongicides* ; Thèse de l'Université d'Aix- Marseille. 165 p. ; **2001**
- [18] Delaunois A., Ferrie Y., Bouche M., Colin C., Rionde C. ; *Guide pour la description et l'évaluation de la fertilité des sols* ; Chambre d'agriculture du Tarn ; Albi ; **2008**
- [19] Denys S., Caboche J., Feidt C., Hazebrouck B., Dor F., Dabin C., Floch-Barneaud A., Tack K. ; *Environnement, Risques & Santé* ; 8 ; num 5 ; **2009**
- [20] Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T., Mbonimpa M. ; *VertigO* ; 7 ; num 2 ; **2006**
- [21] Dron J., Austruy A. Agnan Y., Ratier A., Chamaret P. ; *Pollution atmosphérique* ; 228 ; **janvier – mars 2016**
- [22] Dumat C. et Austruy A. ; *Techniques de l'ingénieur* ; **2015**
- [23] Förstner U., Lescher R., Davis R.D., L'Hermite P. ; *Chemical methods for assessubg bio-avialable metals in sludges ans soil* ; Elsevier Applied Science publishers, p.1-30 ; **1985**
- [24] Guerrini X. ; Institut écocitoyen pour la connaissances des pollutions ; **2016**
- [25] Goix S., Dron J., Raucau A, Chamaret P. ; *Pollution atmosphérique* ; 233 ; **janvier-mars 2017**
- [26] INERIS ; *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques – Guides méthodologique* ; Rapport d'étude N°INERIS-DRC-66244/DESP-R01 ; **2005**
- [27] INERIS ; *Eléments traces métalliques – Guides méthodologiques* ; Rapport d'étude N° INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a ; **2006**
- [28] INRA ; *Agronomie : les cahiers techniques* ; Capinov ;
- [29] IREP – *Registre des Emissions Polluantes* ; géorisques.gouv.fr ; **2014**
- [30] Juste C. ; *Science du Sol* ; 26/2 ; p103-112 ; **1988**
- [31] Lafuente A.L., Gonzalez C., Quintana J.R., Vazquez A., Romero A. ; *Geoderma* ; 145 ; p.238-244 ; **2008**
- [32] Manceau A., Marcus A. M., Tamura N. ; *Reviews in Mineralogy ans Geochemistry, Mineralogical Society of America* ; 49 ; p.341-428 ; **2002**
- [33] Matthiessen P., Reed J., Johnson M., *Marine Pollution Bulletin* ; 38 ; p908-920 ; **1999**
- [34] MEDDE ; *Schéma conceptuel et modèle de fonctionnement* ; **2007**
- [35] NF ISO 15799 ; *Qualité des sols – Lignes directrices relatives à la caractérisation écotoxicologique des sols et des matériaux du sol* ; **2003**
- [36] OMS, *Programme des Nations unies pour l'environnement GEO4, l'environnement pour le développement* ; Phoenix design Aid ; Randers ; Danemark ; **2007**
- [37] Tessier E. ; *diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité* ; thèse de doctorant – université du Sud Toulon-Var ; 291p. ; **2012**

[38] Territoire Istres-Ouest-Provence ; www.ouestprovence.fr ; **2016**

[39] Tremel-Schaub, A., Feix, I. ; *Contamination des sols – Transferts des sols vers les plantes* ; EDP Sciences – ADEME Ed. ; Angers ; **2005**

[40] US-EPA ; www.epa.gov ; **2008**

ANNEXE 1 : Présentation de l'organisme d'accueil

L'Institut écocitoyen pour la connaissance des pollutions (IECP) est une association ayant pour mission l'acquisition de données scientifiques autour de problématiques environnementales et sanitaires, leur transmission, mais aussi le développement d'actions de surveillance et de protection de l'environnement. Il est implanté sur le territoire de la Métropole Aix-Marseille-Provence depuis 2010 au cœur de la ZIP de Fos. L'Institut cherche à progresser dans la connaissance des pollutions et de leurs effets afin de transmettre l'information aux décideurs et citoyens dans un contexte de fortes tensions sociales, économiques et environnementales pouvant être sources de conflits. L'association tire son financement de la Métropole Aix-Marseille-Provence, de collectivités et d'appels à projet (Ministère de l'Environnement, DREAL, ARS, ANRT, etc.). De part ces missions, l'Institut est amené à travailler sur l'ensemble du territoire métropolitain.

- L'association est organisée en trois parties :
- ✓ Le conseil d'administration qui comprend un bureau constitué de membres représentant les collèges des scientifiques, des associations de défense de l'environnement, des collectivités et de l'ensemble des acteurs du territoire comme les industriels, le GPMM et la CCIMP.
- ✓ Le conseil scientifique est constitué de chercheurs du domaine public, de professionnels de santé et a pour rôle d'apporter son expertise aux questions posées et d'élaborer le plan d'actions à mener sur le territoire.
- ✓ L'équipe opérationnelle est composée aujourd'hui de 9 salariés, un doctorant, et trois stagiaires pour l'année 2017.

- Les activités scientifiques de l'association se déclinent selon plusieurs thèmes :
- ✓ L'observation de l'environnement qui vise à mesurer la contamination des milieux naturels par des composés polluants afin de caractériser l'état environnemental du territoire et son évolution.
- ✓ Les conséquences des polluants sur l'environnement et sur la santé humaine sont abordées par l'étude de la toxicité des composés (effets et mode d'exposition) et par la connaissance de leur devenir (accumulation, transfert d'un compartiment à l'autre). Cette partie de la connaissance permet d'identifier des risques pour les milieux, d'évaluer la bioaccumulation de certains polluants et de caractériser la dangerosité des composés pris en compte. Cette approche vise à constater l'état de santé de la population et de caractériser les pathologies observées en fonction de leurs origines environnementales.

- ✓ L'Institut dispose d'un laboratoire de préparation d'échantillons au sein de ses locaux dans lequel sont présents une étuve, une balance de précision, une station de production d'eau ultra-pure, une loupe binoculaire, un microscope, une sorbonne, un lyophilisateur, un broyeur et plusieurs réfrigérateurs et congélateurs pour le stockage des échantillons.

Ces dernières années, l'IECP a réalisé de nombreuses études dans différents domaines :

➤ L'air :

- ✓ Campagne de mesure des composés organiques volatils (COV) et particules (CAMESCOP)
- ✓ Etude de sources par les traceurs atmosphériques de la matière particulaire des émissions (ESTAMPE)
- ✓ Biosurveillance de la qualité de l'air par les lichens (LICHENS)
- ✓ Bioindication de l'exposition aux COV par les pétunias (PETUNIA)
- ✓ Suivi long terme de la taille et du nombre de particules (SULTTAN)
- ✓ Historique de l'environnement de Fos-sur-Mer par la dendrochimie (DENDROCHIMIE)

➤ L'eau :

- ✓ Evaluation de l'imprégnation du milieu marin par les congres (CONGRES)
- ✓ Mesure des sous-produits de chloration des eaux du Golfe de Fos (FOSSEA)
- ✓ Mesure et suivi de la salinité des eaux du Golfe de Fos (SALINITE)

➤ La santé :

- ✓ Etude d'imprégnation humaine (INDEX)
- ✓ Comptabilité des pathologies environnementales (MILES)

➤ Le sol :

- ✓ Détermination des teneurs naturelles et des enrichissements anthropiques en éléments traces métalliques dans les sols à l'ouest de l'Etang de Berre (BRUIT DE FOND)
- ✓ Etude du transfert sol/plantes/atmosphère des ETMM (SOL/PLANTES)
- ✓ Mesure de la respiration des sols comme bioindicateur de la qualité des sols (BIOSOLS)

ANNEXE 2 : Mesure du flux de CO₂ à la surface des sols

La respiration du sol correspond au flux de CO₂ libéré au niveau de l'interface sol-atmosphère. Le gaz est produit dans le sol puis il diffuse dans les pores du sol, pour finalement s'échapper dans l'atmosphère. Le CO₂ dégagé par le sol est le fruit de diverses activités biologiques, pouvant également provenir de l'oxydation chimique de composés carbonés ou de la dissolution des carbonates présents. Les sources cataboliques du dégagement de CO₂ dans le sol sont multiples : elles comprennent à la fois la respiration des racines vivantes, l'activité de la microflore rhizosphérique, et la décomposition de la matière organique, par la faune et la microflore du sol. La respiration des racines vivantes et la respiration de la flore rhizosphérique sont difficiles à distinguer, c'est pourquoi elles sont le plus souvent groupées sous le terme de respiration rhizosphérique (ou autotrophe), par opposition à la respiration microbienne (ou hétérotrophe), qui se situe dans le sol. La respiration du sol est donc constituée de ces deux composantes : la respiration dite microbienne (ou hétérotrophe) et la respiration dite racinaire (ou autotrophe).

Protocole de mesure

Avant le démarrage de l'appareil, faire le plein de drierite déshumidifiée la veille à 40 °C (piégeage humidité) et de chaux sodée (piégeage CO₂). Mettre les pièges en position « Full Scrub ». Vérifier tous les branchements.

Les colliers de mesures doivent être installés 24 h avant d'effectuer les mesures afin de stabiliser le flux de CO₂. Il faut noter cependant que le flux de CO₂ à la surface du sol dépend du moment de la journée, et le cycle diurne peut être très long.

La procédure de mesures suivante suppose que les préparatifs et les instruments nécessaires aient été préalablement installés.

1. Déterminer la concentration en CO₂ de l'air près de la surface du sol (CO_{2s}).
2. Installez le 6400-09 à l'emplacement de mesure. Insérez la sonde de température dans le sol à une profondeur appropriée (5-10 cm).
3. Allez à l'onglet « New measure » (f4) dans le LI-6400. Réglez le CO₂ « Target » et « delta » (niveau de menu 7, F1). Utilisez la concentration en CO₂ ambiant déterminé à l'étape 1 comme « Target », et choisissez un delta approprié pour votre site. Pour de faibles taux, le delta devrait être de 5 ou 10 ppm. Pour des taux plus élevés, le delta devra être augmenté.
4. Entrez la « profondeur » de la chambre, en cm (niveau de menu 7, f5). Elle est mesurée à partir du fond de la chambre. Si la chambre est directement insérée dans le sol, cela peut varier entre 1 et 3,2

cm, en fonction du type de sol et de la position de la bague d'arrêt (Figure 2A). Si vous utilisez des colliers, la profondeur sera entrée comme un nombre négatif et sera égale à la distance en cm entre le bord inférieur de la chambre de sol et la surface du sol (Figure 2B)

5. Entrez le nombre de cycles que l'instrument doit effectuer à chaque emplacement (niveau de menu 7, f2).

6. Indiquez si vous souhaitez enregistrer les valeurs calculées finales, les observations instantanées intermédiaires, ou les deux (niveau de menu 7, F4).

7. Appuyez sur Start (niveau de menu 7, F3). Vous serez invité à entrer un nom du fichier s'il n'y a pas déjà un dossier d'ouvert. Pour enregistrer les données dans un dossier prédéfini, après avoir fait « Start » une fenêtre pour indiquer le nom du fichier s'ouvre. Appuyez sur F1 « Dir » puis sélectionner « User » et enfin le dossier de destination des fichiers de mesure.

Si vous appuyez sur « Escape », vous pouvez vous connecter à la mémoire ou au port USB. Si vous appuyez sur « Escape » à nouveau, vous ne serez pas enregistré, mais la mesure de sol pourra être réalisée.

8. Ajoutez des remarques avant que le cycle de mesure commence.

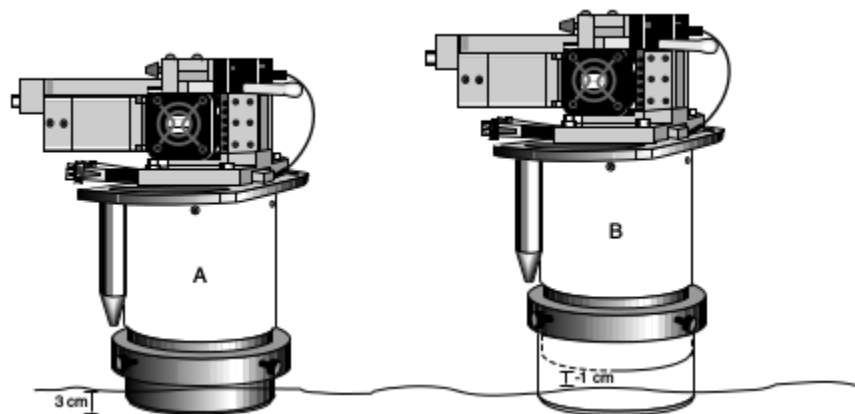


Figure 2 : Mesure de la profondeur d'insertion

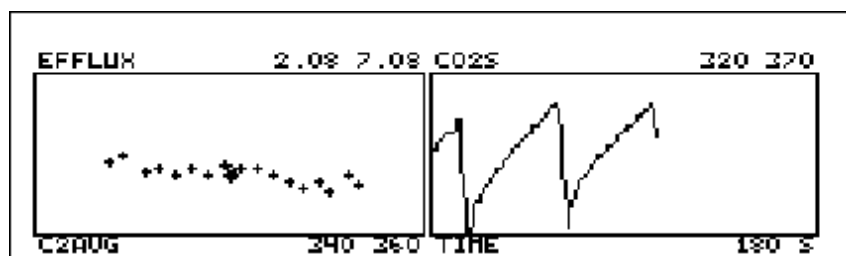


Figure 3 : Affichage des graphiques en temps réel « Soil Efflux RTG » avec un diagramme du CO₂ de la cellule d'échantillonnage, ainsi qu'un graphique du flux de CO₂ dans le sol en fonction du CO₂ pour chaque cycle de mesure.

ANNEXE 3 : Protocole analyse des teneurs en ETMM dans les échantillons de sol

Pré-traitement des échantillons de sol au laboratoire

Homogénéisation des échantillons et quartage pour obtenir :

- 1 échantillon pour les analyses organiques et microbiennes ;
- 1 échantillon pour les analyses inorganiques et pédochimiques.

Analyses organiques et microbiologiques :

- Emottage, homogénéisation et tamisage sur tamis en nylon à 2 mm ;
- Quartage de la fraction < 2 mm en deux parties :
 - ➔ Une part (50 g) pour les analyses microbiologiques conditionnée dans un tube falcon et conservée à 4 °C ;
 - ➔ Une part (100 g) pour les analyses organiques conditionnée dans des barquettes aluminium et conserver à -20°C jusqu'à analyses par le Laboratoire de la Drôme.

Analyses inorganiques et pédochimiques :

- Pesée (MF), séchage de l'échantillon et pesée (masse fraîche et sèche, calcul teneur en eau) ;
- Homogénéiser l'échantillon ;
- Emotter à l'aide d'un mortier en agate le sol en particules < 2 mm ;
- Récupérer la fraction > 2 mm, conditionner en sac plastique ;
- Homogénéiser le restant de l'échantillon (fraction < 2 mm) et le subdiviser en 2 parties :
 - ➔ Une part de l'échantillon (environ 200 g) est envoyée au Laboratoire Développement Méditerranéen d'Ales pour la caractérisation pédologique (granulométrie 5 fractions, COT, rapport C/N, CEC, salinité) ;
 - ➔ Une part de l'échantillon (5-10 g) est conservée pour l'analyse des éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si) et des ETMM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Hg).

Sous-échantillonnage par la méthode de quartage de l'échantillon réservé aux analyses des éléments traces et majeurs pour obtenir environ 5 g d'échantillon de sol. Les 10 g restant sont conservés à température ambiante au sec pour l'analyse des fractions biodisponibles (extraction DTPA). Le sous-échantillonnage de 5 g est réduit en particules fines (< 100 µm) à l'aide du mortier en agate pour l'analyse des concentrations pseudo-totales et bioaccessibles.

Mise en solution totale des éléments métalliques à l'eau régale (Protocole CEREGE)

- Sécher tous les échantillons de sol broyés en particules fines à 40 °C puis peser 0,100 g de sol broyé en particules fines séché à 40 °C, les introduire dans un tube en téflon (pesée directement dans le tube) ;
- Humecter l'échantillon avec quelques gouttes d'eau mili Q prélevées à la pipette pastor avant d'ajouter l'acide ;
- Ajouter précautionneusement 6mL d'eau régale (2/3 HCl + 1/3 HNO₃) (ajout 0,5 ml par 0,5 ml) ;
- Introduire les creusets dans le réacteur du four micro-onde et choisir le programme suivant :
 - ➔ Monter la température jusqu'à 110 °C en 15 min ;
 - ➔ Réaliser un palier de 10 min à 110 °C ;
 - ➔ Monter la température jusqu'à 150 °C en 10 min ;
 - ➔ Réaliser un palier de 15 min à 150 °C ;
 - ➔ Laisser refroidir entre 30 min et 1 h.

Soit un total de 1h20min30sec de Run.

La minéralisation des échantillons de sol est terminée. Chaque solution à l'intérieur des tubes en téflon est transvasée dans des tubes pour les analyses ICP avec 4mL d'eau MiliQ afin d'avoir 10 mL. Centrifuger à 4000 tours/min pendant 15 min afin de concentrer les particules en suspensions dans le fond, prélever ensuite 0,5 mL dans le surnageant, puis le diluer dans 10 mL d'eau MiliQ. Au total cela fait une dilution de l'échantillon de 2000. Dans l'attente de l'analyse ICP-AES (ou MS), les échantillons sont conservés à 4 °C.

Extraction de la fraction biodisponible des ETMM au DTPA 0,005 mol.L⁻¹ sur des échantillons de sol

La solution d'extraction est constituée d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) à 0,005 mol.L⁻¹, de triéthanolamine (TEA) à 0,1 mol.L⁻¹ et de CaCl₂ à 0,01 mol.L⁻¹, le pH doit être maintenu à 7,3.

L'échantillon est mis au contact de la solution d'extraction au DTPA à 0,005 mol.L⁻¹ dans un rapport 1/2 (m/v). La prise d'essai est de 5 g de sol broyé à 2 mm introduit dans 10 ml de solution de DTPA à 0,005 mol.L⁻¹. Mettre le mélange à agiter pendant 2h à 120 tr/min à température ambiante (20-23°C). Noter la température de la pièce.

Le pH est mesuré dans la suspension de décantation et les extraits ont été séparés du résidu solide par centrifugation à 4 500 t/min pendant 15 min. Si besoin, le surnageant peut être filtré à l'aide de filtre seringue à 0,22 µm. L'échantillon est stocké dans des flacons en polyéthylène de 15 mL.

ANNEXE 4 : Protocole d'extraction de la fraction bioaccessible

Objectif :

Le test *in vitro* Unified Barge Method (UBM) consiste à simuler les processus physico-chimiques de la bouche, l'estomac et l'intestin grêle chez le jeune enfant, en s'appuyant sur des extractions successives à l'aide de solutions digestives (Cave et al., 2006 ; Denys et al., 2008).

Protocole :

➤ **Préparation des solutions digestives :**

A préparer la veille de la réalisation du test – La composition des solutions est donnée dans le rapport. Préparer les solutions « inorganiques » et organiques dans des fioles jaugées de 250 ml. Après dissolution, ajouter les réactifs aux solutions en suivant le tableau donné dans le rapport, et ajuster. Mélanger les deux solutions (organique et inorganique) pour obtenir 500 ml de solution digestive. Vérifier le pH de chaque solution et ajuster si besoin avec HCl (37 %) ou NaOH (10 M) (50 µl par 50 µl). Agiter toute une nuit à température ambiante. Le jour du test, mettre les fluides digestifs à 37 °C au bain-marie pendant au moins 2 h. Vérifier le pH de chaque solution et ajuster si besoin avec HCl (37 %) ou NaOH (10 M)

➤ **Préparation des échantillons :**

- Sécher et broyer le sol à < 250 µm ;
- Placer 2 x 0,3 g de sol ou de végétaux dans un tube à centrifuger Nalgène® en polycarbonate correspondant à aux phases gastrique et intestinale

➤ **Méthodologie du test UBM :**

➔ *Phase gastrique :*

- Vérifier que le pH du blanc « gastrique » (4,5 ml de solution salivaire + 6,75 ml de solution gastrique) soit compris entre 1,2 et 1,7 ;
- Ajuster avec HCl (37 %) ou NaOH (10 M) si besoin ;
- Introduire 4,5 ml de solution salivaire à chaque échantillon de sol ;
- Agiter manuellement pendant 5 min ;
- Ajouter 6,75 ml de solution gastrique ;
- Vérifier le pH et ajuster si nécessaire (HCl ou NaOH)
- Mettre en rotation sur table end-over-end dans une étuve à 37 °C pendant 1 h ;

- Contrôler à nouveau le pH qui doit être compris entre 1,2 – 1,7 ;

Arrêt de l'expérience si hors gamme : on recommence en acidifiant avec HCl (37 %) (jusqu'à 1 ml)
dès le début du test (dû à la présence de carbonates)

- Sélectionner un des deux sous-échantillons ;
- Centrifuger à 2500 g pendant 7 min ;
- Prélever le surnageant puis le filtrer à 0,45 µm et le stocker à 4 °C.

→ *Phase intestinale :*

- Concerne le second sous-échantillon ;
- Ajouter 13,5 ml de solution duodénale (pH = 7,8) et 4,5 ml de solution biliaire (pH = 8,0) à cet échantillon à la suite de l'étape précédente ;
- Vérifier pH = 6,3 ± 0,5 et ajuster si besoin ;
- Mettre en rotation end-over-end pendant 4 h à 37 °C ;
- Vérifier à nouveau pH = 6,3 ± 0,5 et ajuster éventuellement ;
- Centrifuger à 2500 g pendant 7 min
- Prélever le surnageant puis le filtrer à 0,45 µm et le stocker à 4 °C.

Caractérisation et diagnostic de la pollution du sol d'une ancienne friche industrielle

J. CIARLO^a, A. AUSTRUY^a, J.P. AMBROSI^b, B. ANGELETTI^b, C. KELLER^b, P. CHAMARET^a
^a Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, Centre de Vie de la Fossette, RD 268 - 13270 Fos-sur-Mer, France
^b CEREGE, Aix-Marseille Univ, CNRS, IRD, Coll de France, INRA, Technopole de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence, France.

Introduction

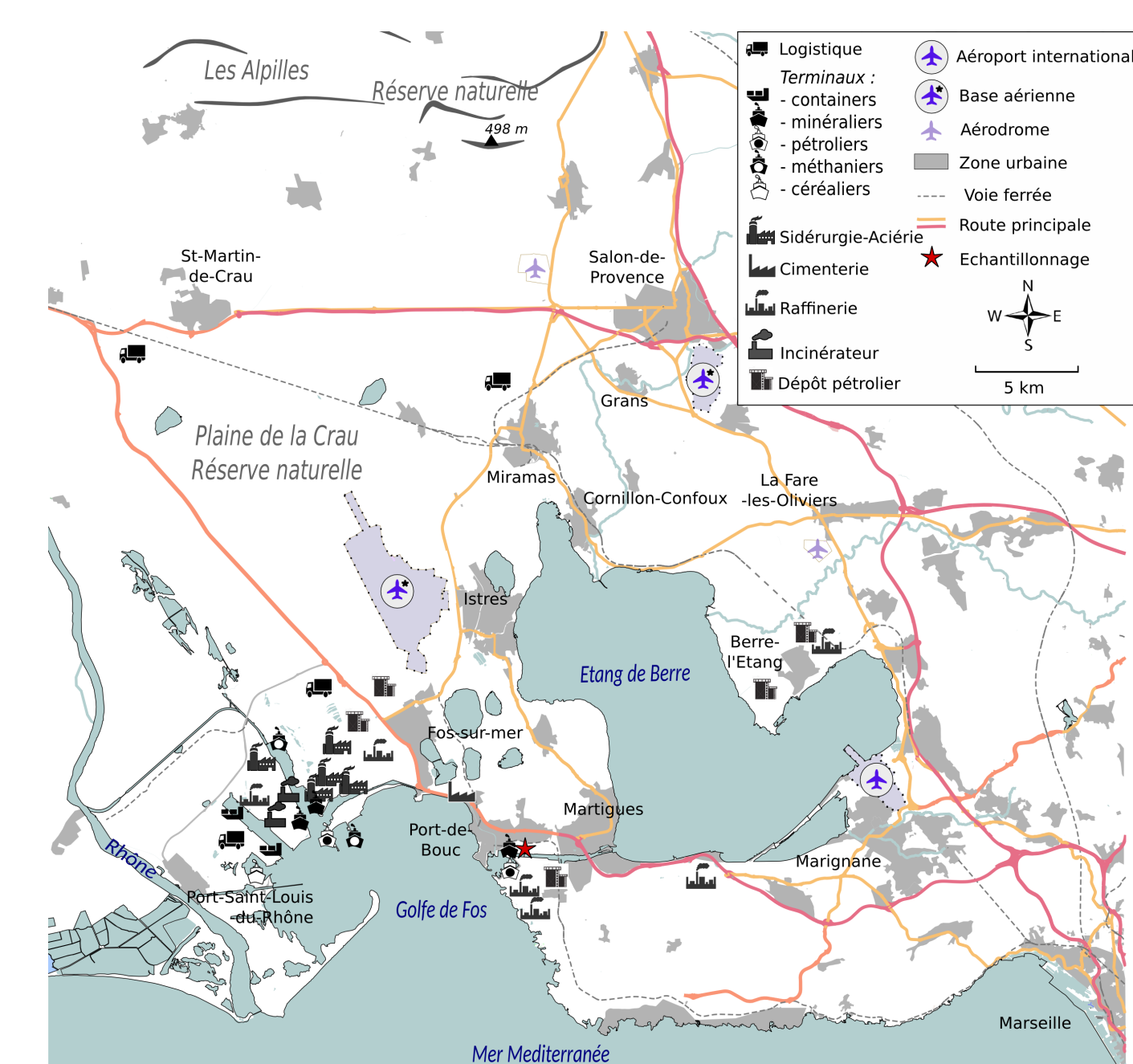


Figure 1 : Carte du Golfe de Fos (Bouches-du-Rhône, France) avec les principales industries en activités et la localisation du site d'étude



Figure 2 : A) Zone enherbée où a eu lieu l'échantillonnage, au nord-est du site, proche des habitations ; B) zone bétonnée dédiée à la production ; C) cours d'eau séparant les deux zones.

Avec 77 % de population urbaine, la France doit maîtriser l'étalement urbain. Le diagnostic, la refunctionalisation et la restauration des friches industrielles pour optimiser la densité des villes est donc un enjeu fort. Il apparaît ainsi nécessaire de contribuer à la connaissance des sols urbains au sens large et de fournir les outils aux décideurs pour pouvoir faire des choix urbanistiques éclairés des potentialités d'usage de leurs sols.

La friche industrielle AZUR-CHIMIE est localisée dans la zone d'activité de la Gafette sur la commune de Port-de-Bouc (13). Elle est située en bordure nord du Canal de Caronte qui relie l'Étang de Berre à la mer Méditerranée, en face du port pétrolier de Lavéra (Figure 1 et 2). Référencé dans la base de données BASOL, le site a accueilli pendant de nombreuses années les déchets municipaux industriels que l'on retrouve dans les remblais. Par la suite, le site a été dédié à la production de dérivés aromatiques bromés et d'additifs retardateur de flamme pour matière plastique.

Matériels et méthodes

- Caractérisation du sol : 2 fosses pédologiques, 4 horizons identifiés par fosse
- Campagne d'échantillonnage du sol : 21 points de prélèvement distants de 25 m les uns des autres (Figure 3), 2 profondeurs (0 - 15 cm et 15 - 30 cm)



Figure 3 : Carte du site d'étude avec les points d'échantillonnages de sol (bleu) et l'emplacement des fosses pédologiques réalisées (violet). Analyses des métaux et polluants organiques (rouge) et des métaux uniquement (noir)

Analyses pédochimiques des sols :

Granulométrie 5 fractions
 pH (ISO 10390)
 C organique (%) (ISO 10694)
 N total (ISO 11261)
 Rapport C/N
 CEC (NF-X31 130)
 Na₂O (NF X31 108)

Analyses par ICP-MS des métaux et métalloïdes dans le sol

Analyse de la fraction pseudo-totale :
 Extraction par minéralisation acide à l'eau régale (HNO₃/HCl) (ISO 11466)

Analyse de la fraction biodisponible :
 Extraction au DTPA (NF X31-121)

Analyse de la fraction bioaccessible :
 Extraction par solutions digestives selon le protocole BARGE (INERIS, 2008)

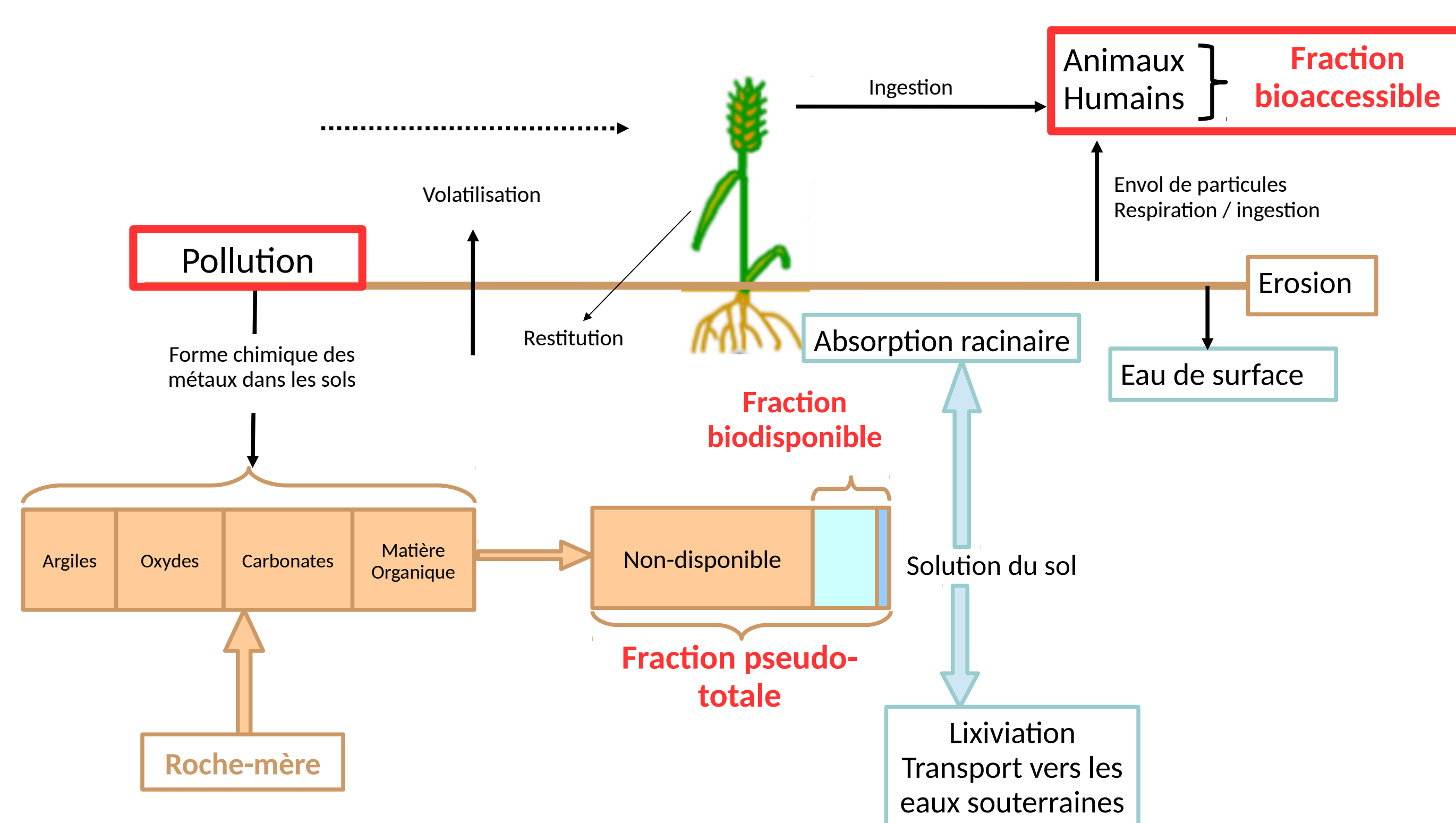


Figure 4 : Représentation des fractions pseudo-totales, biodisponibles et bioaccessibles dans un sol

Résultats

Tableau 1 : Moyennes et écart-types des paramètres pédo-chimiques mesurés dans les horizons de sol

	pH	% MO	N total	C/N	CEC	Na ₂ O	Texture
H1	7,90 ± 0,14	6,60 ± 1,98	3,11 ± 1,30	12,70 ± 1,70	13,80 ± 3,39	0,031 ± 0,001	Limono-sablo-argileuse
H2	8,30 ± 0,14	3,20 ± 1,27	1,28 ± 0,62	15,00 ± 1,70	9,80 ± 1,56	0,028 ± 0,009	Limono-sableuse
H3	8,40 ± 0,14	3,20 ± 0,99	1,16 ± 0,46	16,45 ± 1,63	11,70 ± 1,41	0,028 ± 0,011	Sablo-limoneuse
H4	8,35 ± 0,21	3,15 ± 1,06	1,11 ± 0,42	16,70 ± 0,57	11,40 ± 0,28	0,029 ± 0,013	Limono-sableuse

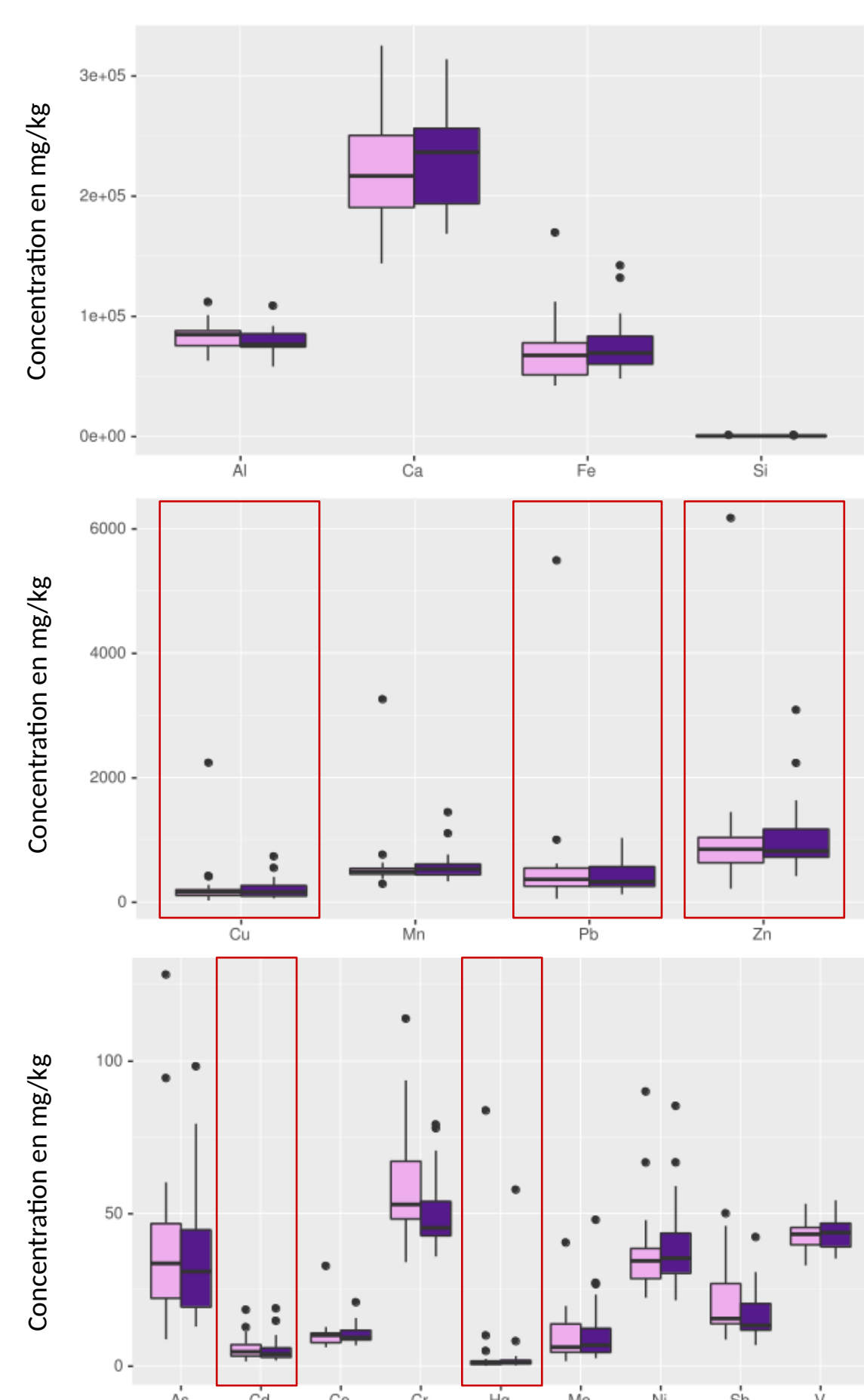


Figure 5 : Concentrations pseudototales en mg/kg pour (A) Al, Ca, Fe, Si, (B) Cu, Mn, Pb, Zn, (C) As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Sb, V (n=21)

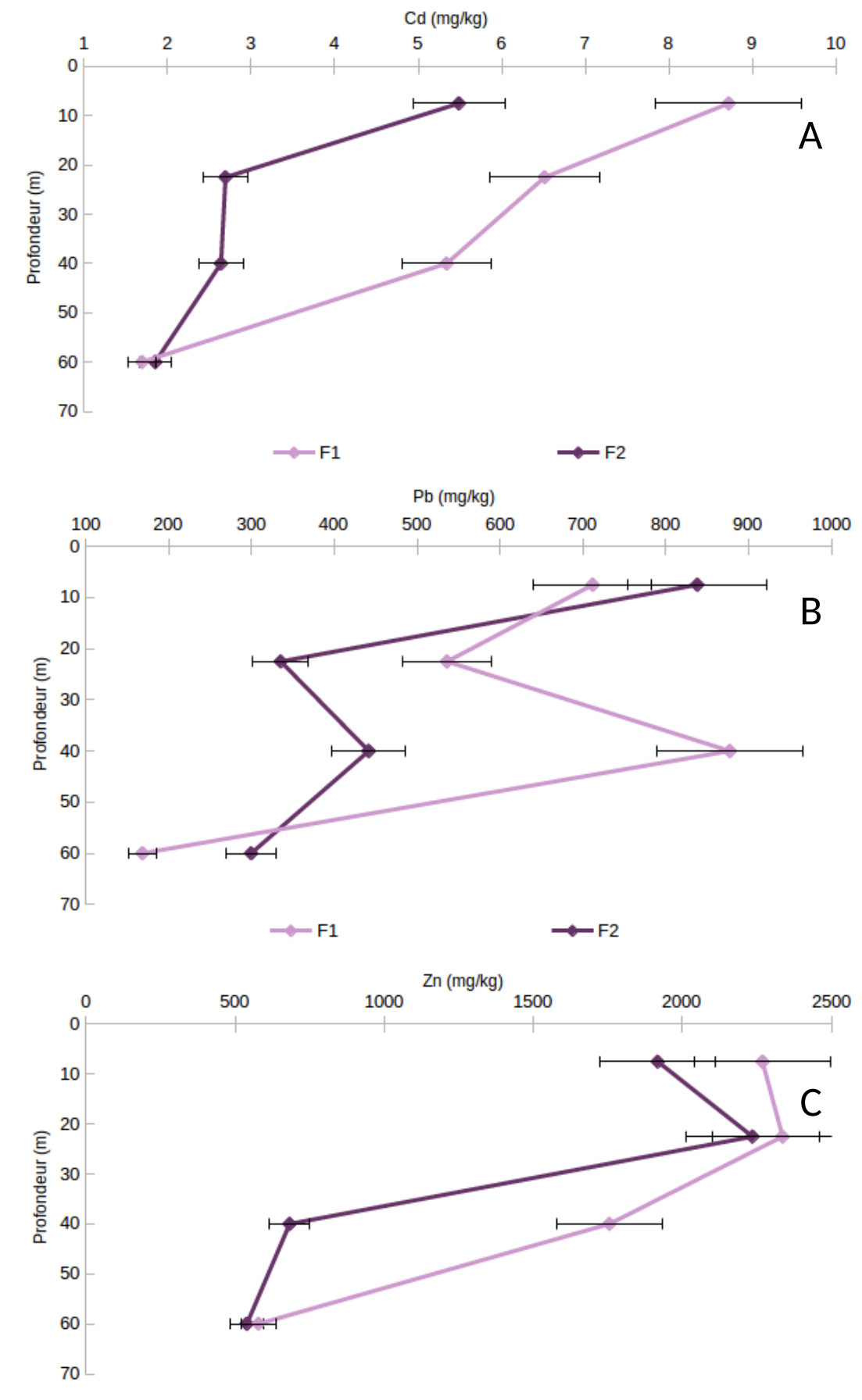


Figure 6 : Profil des concentrations en mg/kg pour (A) Cd, (B) Pb et (C) Zn mesurées dans les fosses pédologiques

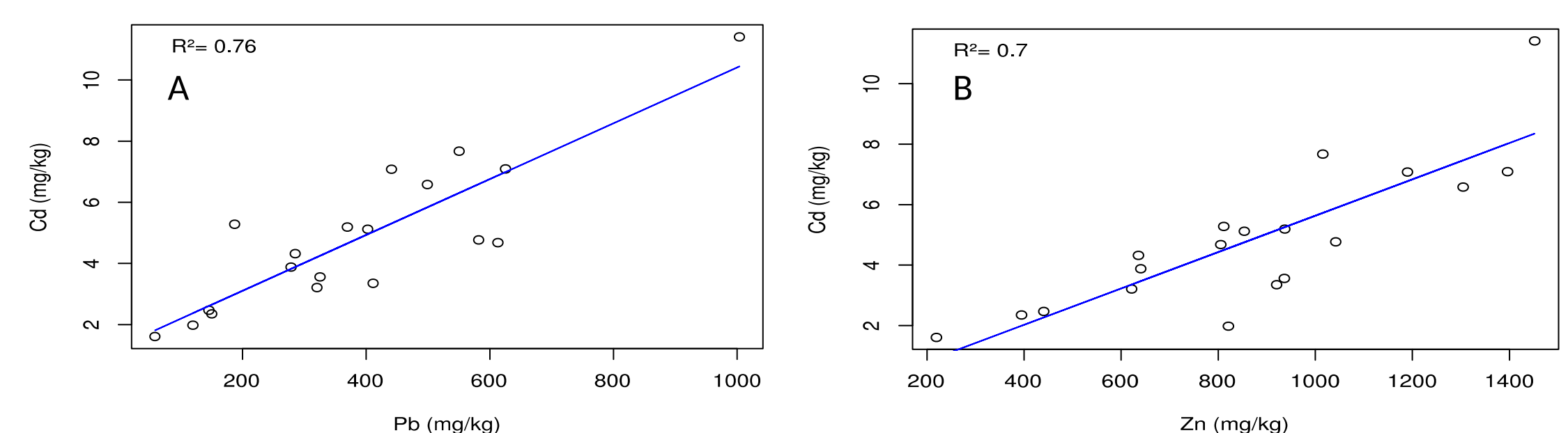


Figure 7 : Corrélation des concentrations pseudo-totales en surface en (A) Pb et Cd et (B) en Zn et Cd dans les sols (n=20, p < 0,01)

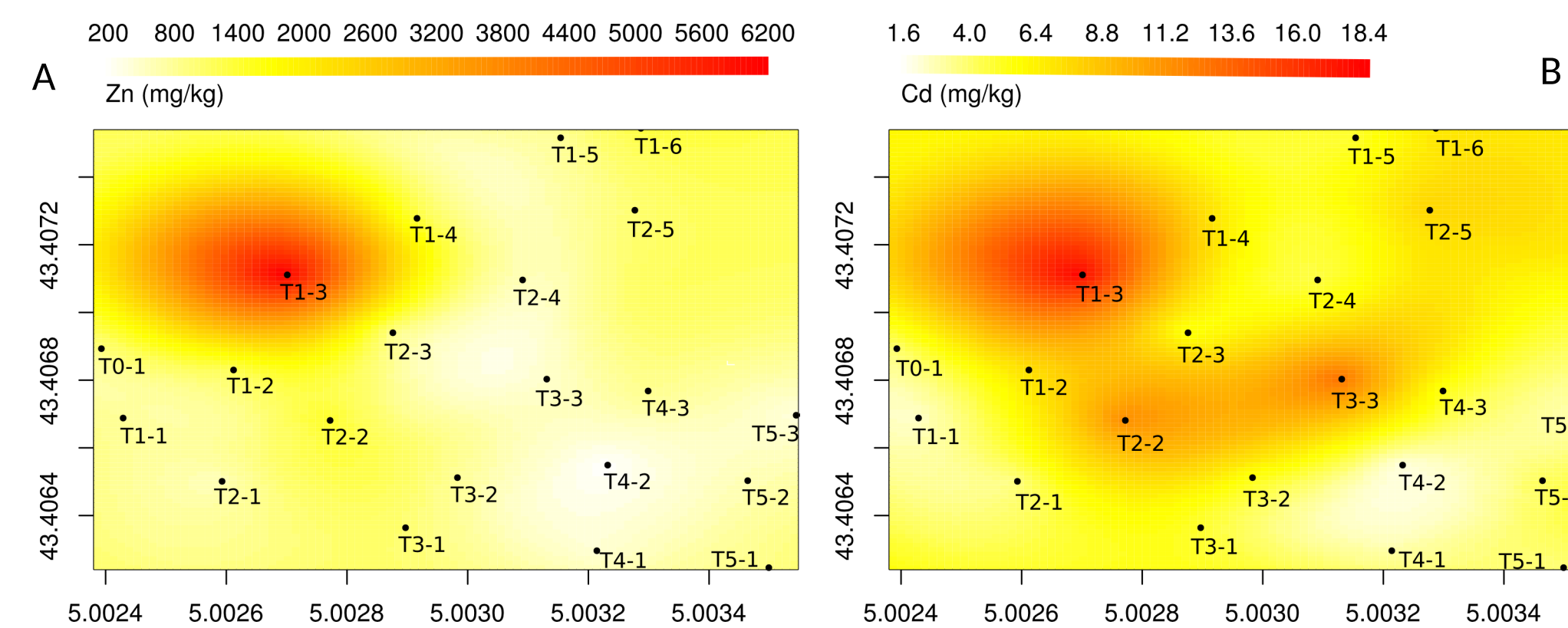


Figure 8 : Répartition spatiale de la contamination en (A) Zn et (B) en Cd

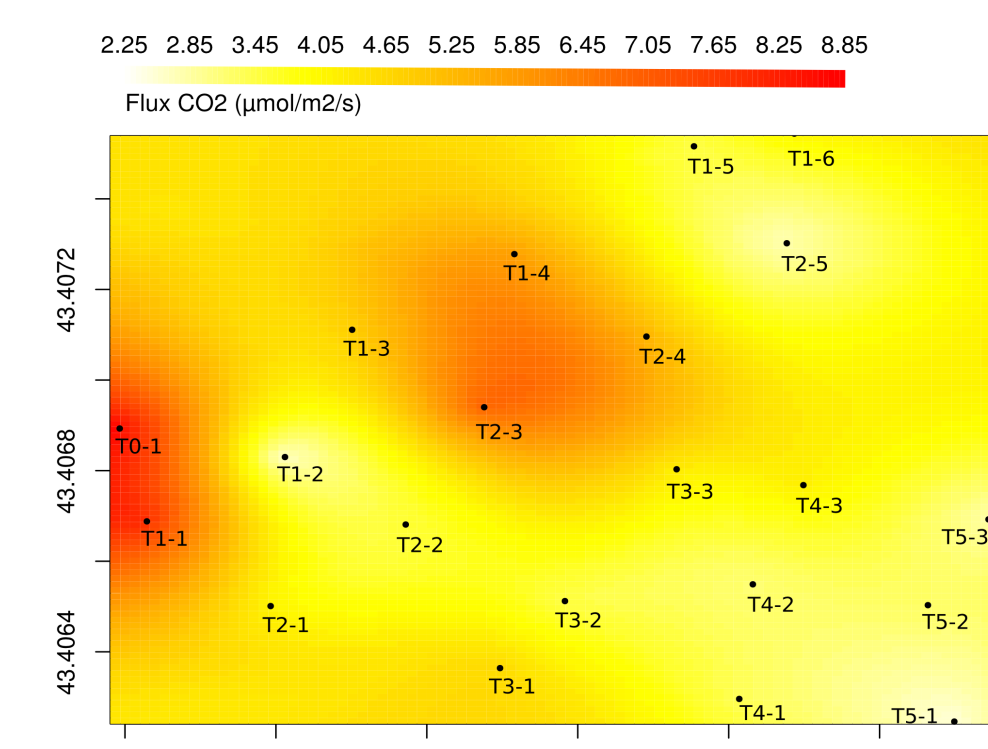


Figure 9 : Répartition spatiale du flux de CO₂ à la surface du sol en μmol/m²/s

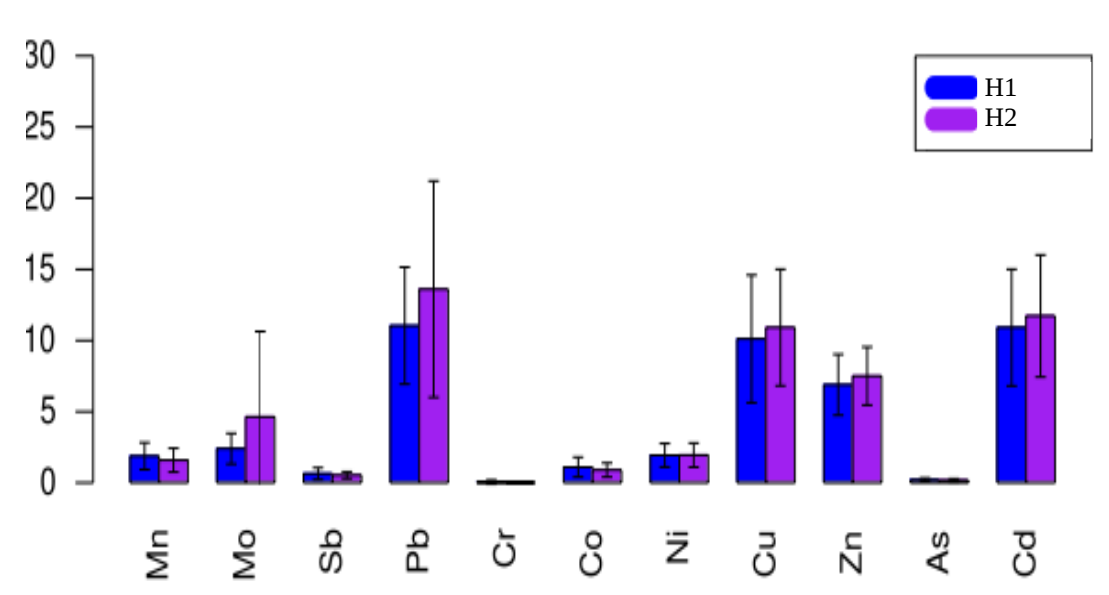


Figure 10 : Fraction biodisponible en métaux et métalloïdes en pourcentage de la fraction totale (n=21)

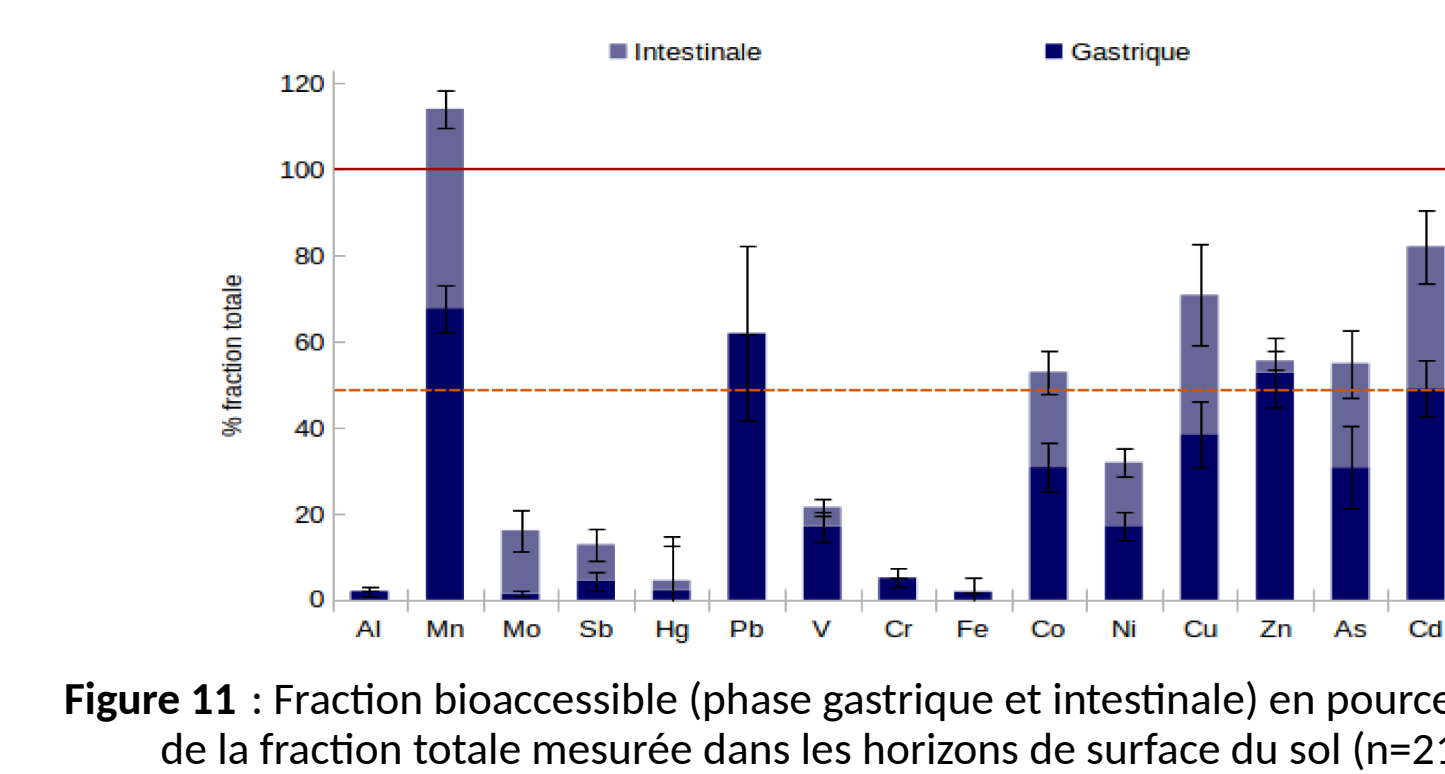


Figure 11 : Fraction bioaccessible (phase gastrique et intestinale) en pourcentage de la fraction totale mesurée dans les horizons de surface du sol (n=21)

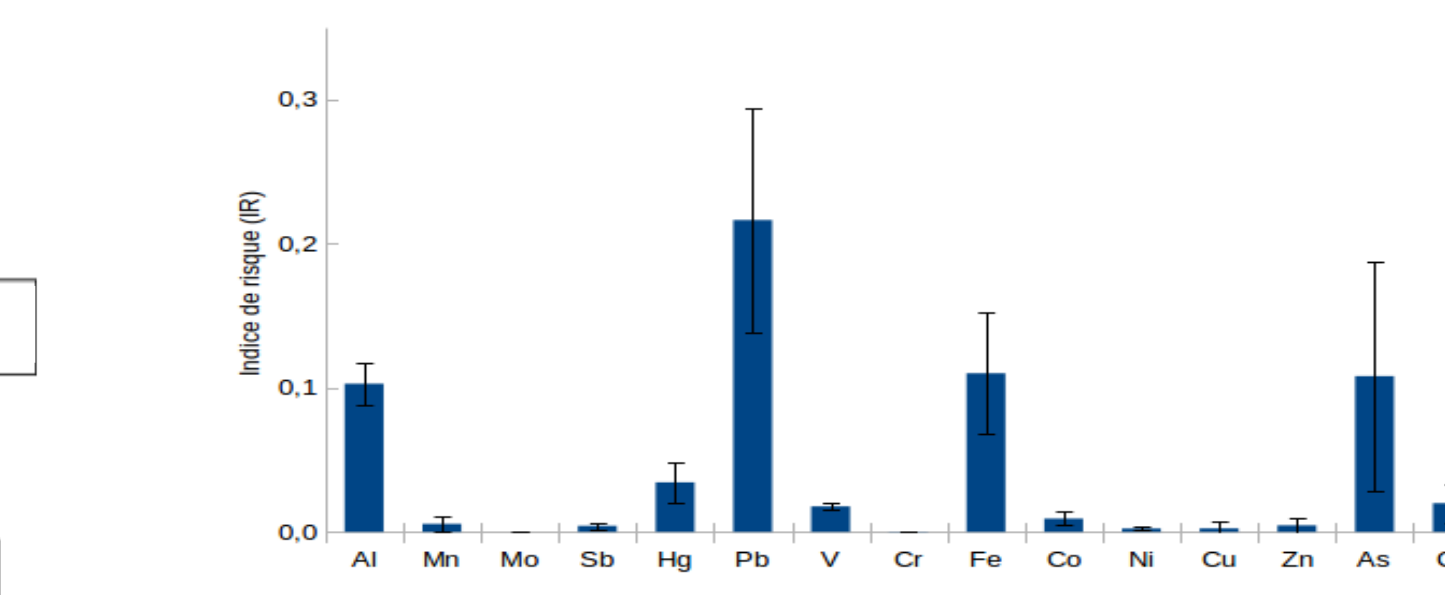


Figure 12 : Indice de risque calculé à partir des doses journalières d'exposition et admissible (DJE et DJA exprimées en μg/kgPC/j) déterminée dans les échantillons de sol de surface (n=21)

- La répartition spatiale de la contamination est hétérogène avec une évolution commune de certains métaux (Pb, Zn, Cd, Cu) (Figure 8)
- Forte biodisponibilité des métaux et métalloïdes notamment pour les éléments les plus concentrés (Cd, Pb, Cu et Zn) (Figure 10)
- La respiration du sol semble inversement corrélée aux contaminations de surface observées (Figure 9)
- Une zone plus faiblement contaminée mais avec peu d'activité biologique ressort et est identifiée comme du remblais (T4 et T5)

Mise en évidence de l'impact environnemental des dégradations de sols (pollution de surface, apport de matériaux anthropogènes) sur l'activité biologique du sol

- La fraction bioaccessible est supérieure à 50 % de la fraction totale pour Mn, Pb, Co, Cu, Zn, As, Cd
- Phase gastrique > intestinale excepté pour Mo, Hg et Sb

Met en évidence la forte assimilation de ces éléments en cas d'ingestion de matrices sol contaminées

- L'indice de risque < 1 met en avant des niveaux de risque acceptable pour la contamination métallique observée

Malgré la contamination métallique importante observée en surface, le risque sanitaire est faible en cas d'ingestion de sol

Conclusions et perspectives

- Le site est soumis à une contamination métallique très marquée en surface se diffusant dans le profil de sol
- La dégradation du sol n'est pas seulement causée par la contamination chimique, mais aussi par toutes les atteintes physiques au sol comme le remaniement, l'ajout de matériaux non-terreux, ect.

Ces dégradations de sol impactent de manière négative l'activité biologique du sol et met donc en avant un impact environnemental marqué. L'impact sanitaire est plus modéré

Ce travail sera complété par l'étude des voies de transfert et des milieux récepteurs (végétaux, envol de poussières, eaux souterraine et de surface, mer Méditerranée) et la détermination de la contamination organique (HAP, PCB, PCDD/F) et des gaz du sol

- Contamination de surface en Zn, Cu, Pb, Cd, Hg
- Diminution significative des concentrations dans le profil de sol pour Cd, Zn et Pb, diminution non significative pour Zn dans les 20 premiers cm (Figure 5) ⇒ Confirme la contamination de surface
- Corrélation forte entre Cd, Pb et Zn (R² > 0,7, p < 0,01, Figure 6)

Contamination importante et ancienne se diffusant dans le profil de sol