COMPORTEMENT DES CAP-O DANS LES SOLS

(COMPOSÉS AROMATIQUES POLYCYCLIQUES OXYGÉNÉS)

Julien MICHEL

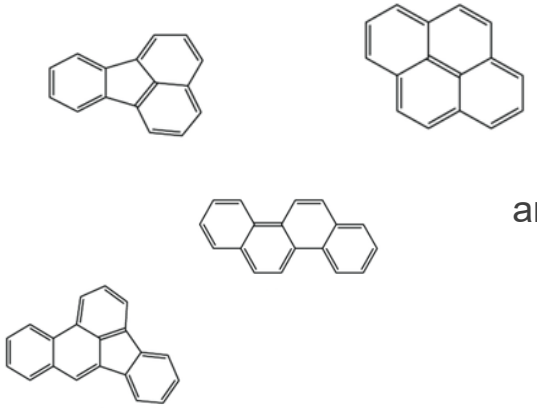
1er décembre 2022

MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET DE LA COHÉSION
DES TERRITOIRES
*Liberté
Égalité
Fraternité*

INERIS
*maîtriser le risque
pour un développement durable*

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Qu'est-ce qu'un CAP-O ?

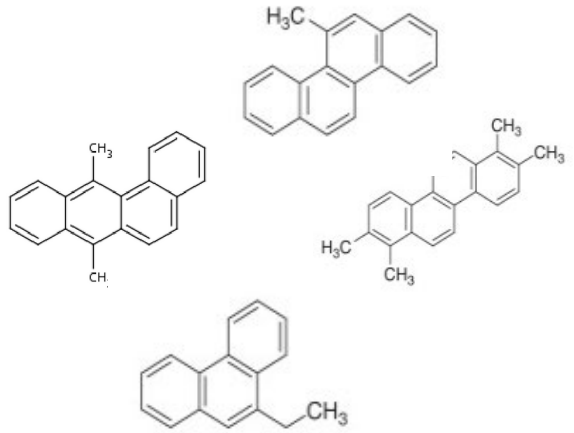


CAP : composés aromatiques polycycliques

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

CAP-NSO (CAP polaires) **:** CAP contenant 1 ou plusieurs hétéroatomes (N, S ou O) dans la molécule

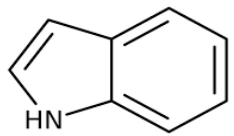
CAP alkylés

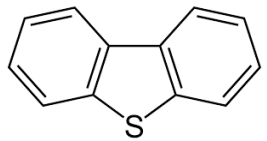


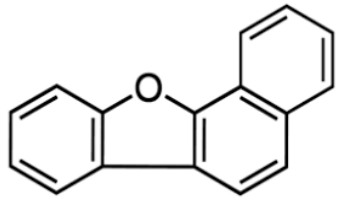
CAP hétérocycliques : 1 ou plusieurs atomes de N, S ou O dans le noyau aromatique (substituant 1 atome de C)

- **HAP-N** : hétérocycles aromatiques polycycliques nitrés
- HAP-S : hétérocycles aromatiques polycycliques soufrés
- HAP-O : hétérocycles aromatiques polycycliques oxygénés

En gras : les plus polaires

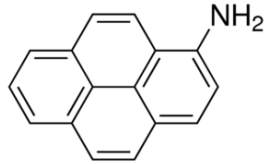


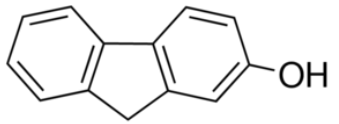


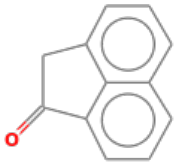


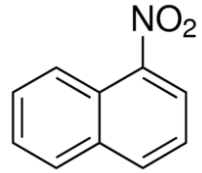
HAP dans lesquels 1 atome de H est substitué par un groupe fonctionnel

- **hydroxyle : hydroxy-HAP**
- **carboxyle : oxy-HAP**
- **nitro : nitro-HAP**
- amine : amino-HAP

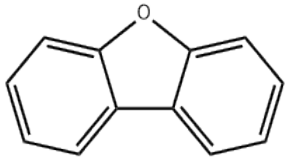


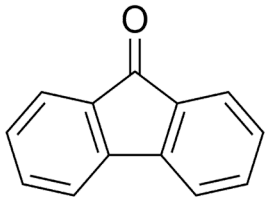


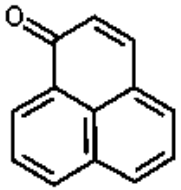


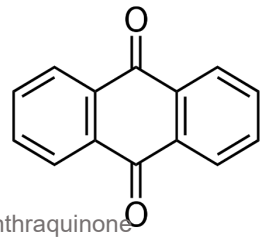


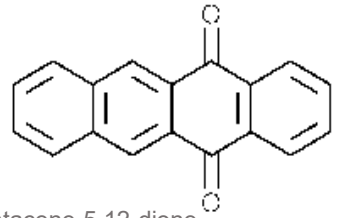
Les CAP-O étudiés depuis 2013 à l'Ineris

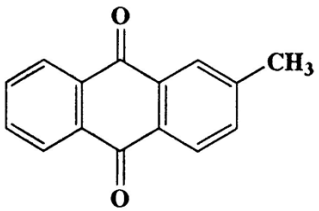

Dibenzofurane


9H-fluorénone

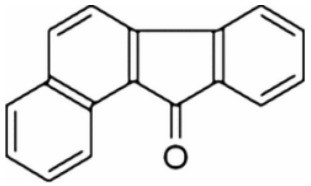

Perinaphténone

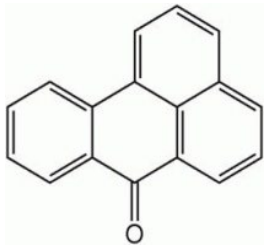

Anthraquinone

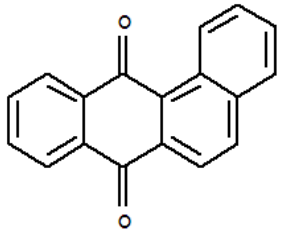

Naphtacene-5,12-dione

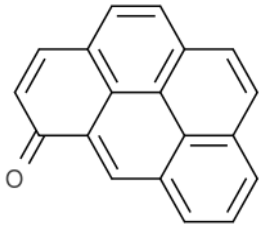


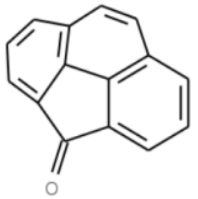
2-méthylanthracène-9,10-dione


Benzo(a)fluorénone


Benzanthrone


Benz(a)anthracène-7,12-dione


Benzo(cd)pyrenone


4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-one

11 CAP-O sélectionnés

- Fréquemment rencontrés sur sites contaminés par des HAP
- Large « gamme » de molécules (2 à 5 noyaux aromatiques)

Pourquoi les CAP-O ?

Nombreux sites pollués par des HAP

- Cokeries, usines à gaz, usines de traitement de bois

Contaminants d'intérêt (toxiques)

- 16 HAP US EPA
- Peu de recul sur les composés de dégradation et les autres composés accompagnant les HAP qui pourraient contribuer à l'impact sur H et env.
- CAP polaires : CAP-O

Les CAP-O

- Proviennent des **mêmes sources** que les HAP US EPA
- Produits de transformation des HAP les **plus persistants** (produits finaux de dégradation de procédés biologiques et chimiques), d'où accumulation
- **Toxicité**
  - Mutagènes à action directe (hypothèse : toxicité > HAP parents mais pas de valeurs toxicologiques pour l'Homme)
  - Écotoxiques : effets sur certains micro-organismes / HAP
- Plus **polaires**, donc plus **solubles** dans l'eau et a priori plus **mobiles** / HAP

Principaux verrous et actions mises en œuvre pour les lever

Analyse des CAP polaires dans les eaux souterraines

- **Etat des lieux au démarrage des travaux**
  - **Non disponible** en routine au démarrage - Besoin d'un **protocole adapté** / **sites et sols pollués** (dosage « total »)
- **Actions mises en œuvre**
  - Développement et publication technique d'analyse : Trouvé et al., 2021 "Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils." PAC
  - **Possibilité de faire doser en routine 18 CAP-NSO** (liste évolutive)

Toxicité des CAP-O

- **Etat des lieux au démarrage des travaux**
  - Données rares : effets sur nombreux organismes, mutagénicité sur cellules humaines, effet cancérogène ANTone
  - Pas de VTR (excepté dibenzofurane, même ordre de grandeur que 16 HAP US EPA)
- **Actions mises en œuvre**
  - Recherche bibliographique, test QSAR
  - Potentiel de danger des CAP-O proche de celui des 16 HAP US EPA – *Bisson et al., 2019 (Eurotox)*
  - **Projet CAP-ORAL** – (**2021- 2024)** - APR Impacts ADEME (Ineris, Preditox) : caractérisation des dangers des CAP-O

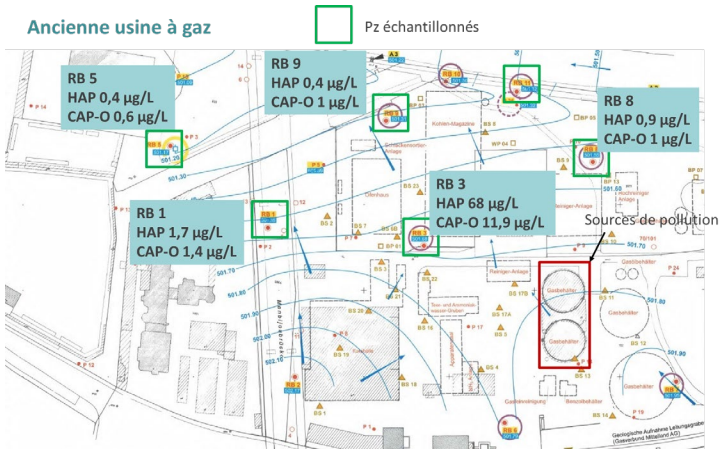
Persistance des CAP-O

- **Etat des lieux au démarrage des travaux**
  - Peu de données dans la littérature : dégradation DBFUR équivalente à Naph
  - ½ vie = 198 j : classé vP (UBA)
- **Actions mises en œuvre**
  - Comparaison dégradation ACE et DBF (batch)
  - **Dégradation équivalente**

Principaux verrous et actions mises en œuvre pour les lever

Distances et voies de transfert des CAP-O sur site

- **Etat des lieux au démarrage des travaux**
  - CAP-O plus solubles que les HAP donc formation de panaches plus étendus ?
  - Migration des CAP-O sous forme dissoute vraie / migration des HAP associés à des colloïdes, particules
  - Pas de cartographie de panache de pollution en CAP-O dans la littérature
- **Actions mises en œuvre**
  - Prélèvements d'eaux souterraines à différentes distances des sources de pollution (2 sites ateliers)
  - Mise en évidence transfert préférentiel des CAP-O / HAP (rapport concentrations CAP-O/HAP augmente vers l'aval)
  - A confirmer au-delà des limites des sites
  - **Possibilité pour les CAP-O de migrer sur de plus longues distances et de former des panaches de pollution plus étendus**



Transfert des CAP-O dans les sols

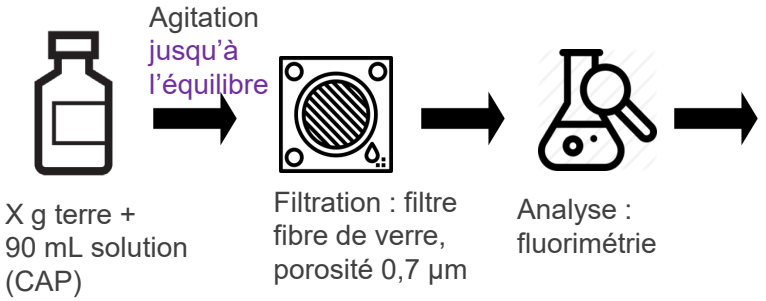
- **Etat des lieux au démarrage des travaux**
  - Rares données concernant le transfert des CAP-O dans les sols : indices transfert préférentiel / HAP (analyses sols)
  - Pas de données sur les mécanismes et paramètres physico-chimiques responsables de ce transfert
- **Actions mises en œuvre**
  - Thèse de W. Almouallem (2018 – 2022 : financement ADEME – Ineris) : Etude du transfert et de la persistance des composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O) dans les sols et les eaux souterraines issus de sites et sols pollués

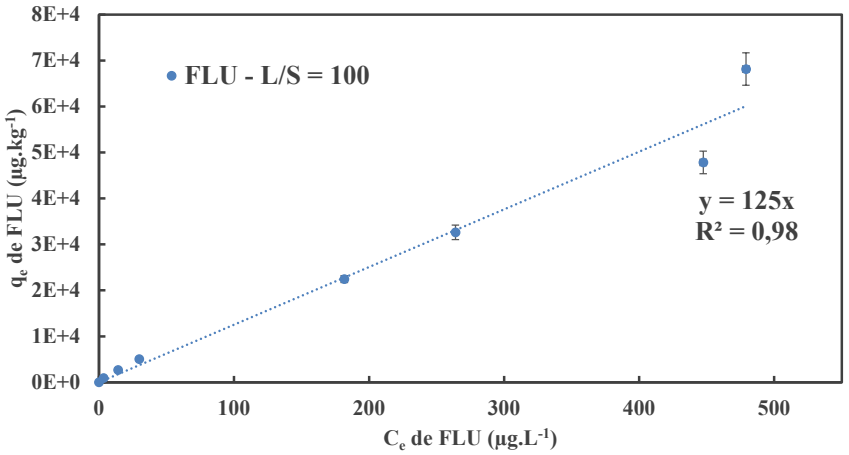
Transfert des CAP-O dans les sols

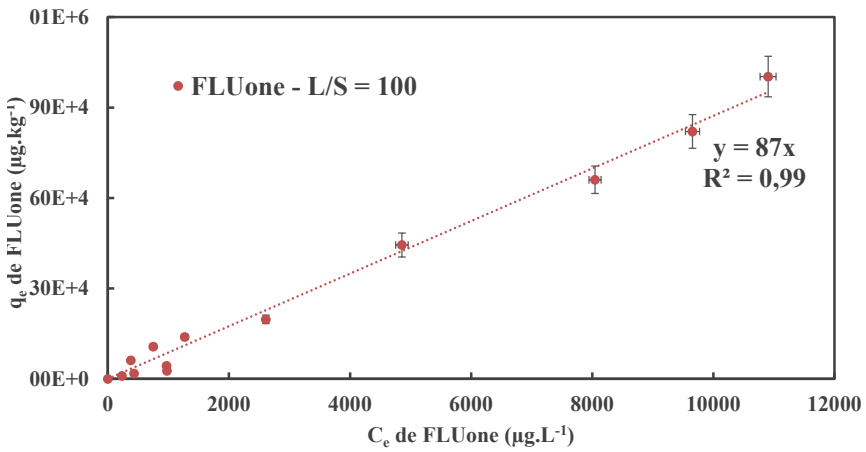
Almouallem, W., J. Michel, S. Dorge, C. Joyeux, G. Trouvé et D. Le Nouen (2021). A comparative study of the sorption of O-PAHs and PAHs onto soils to understand their transport in soils and groundwater. Journal of Environmental Sciences

1) Sorption des HAP / CAP-O en conditions statiques : isothermes de sorption

- **Objectif : premier aperçu de la sorption et des paramètres d'influence**
  - Influence rapport liquide/solide, force ionique, taux de matière organique, composition sol (FLU/FLUone et ACE/DBFUR)





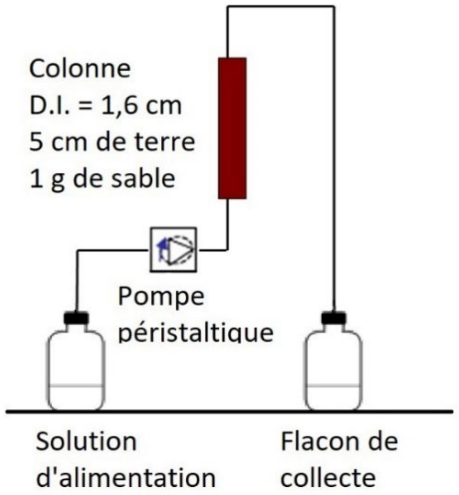


- **Résultats**
  - **Sorption FLUone < sorption FLU**
    - CAP-O mobiles (méthode UBA, logKoc = 3) / + mobiles que les HAP
    - **Migration FLUone** dans les eaux souterraines **> migration FLU : transfert préférentiel CAP-O / HAP**
    - Formation de panaches de pollution plus étendus
  - **Sorption non corrélée avec le % de CO** dans le sol (pas de partage MOD-MOS / HAP)
    - **Mécanismes** et sites de sorption **différents** de ceux de FLU
    - Hypothèse : **rétention** FLUone en **surface** des particules de sol : **adsorption**

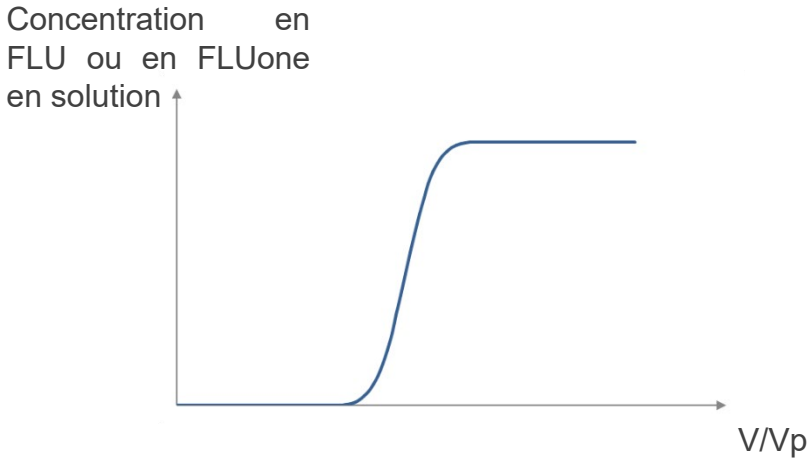
Transfert des CAP-O dans les sols

2) Sorption des HAP / CAP-O en conditions dynamiques : courbes de percée

- **Objectifs : comparaison migration HAP / CAP-O, confirmation, mise en évidence et évaluation des mécanismes obtenus en batch**
  - Sorption + expériences d'écoulement à débit interrompu



A) Percée complète : C = C0
B) Arrêt avant fin de sorption



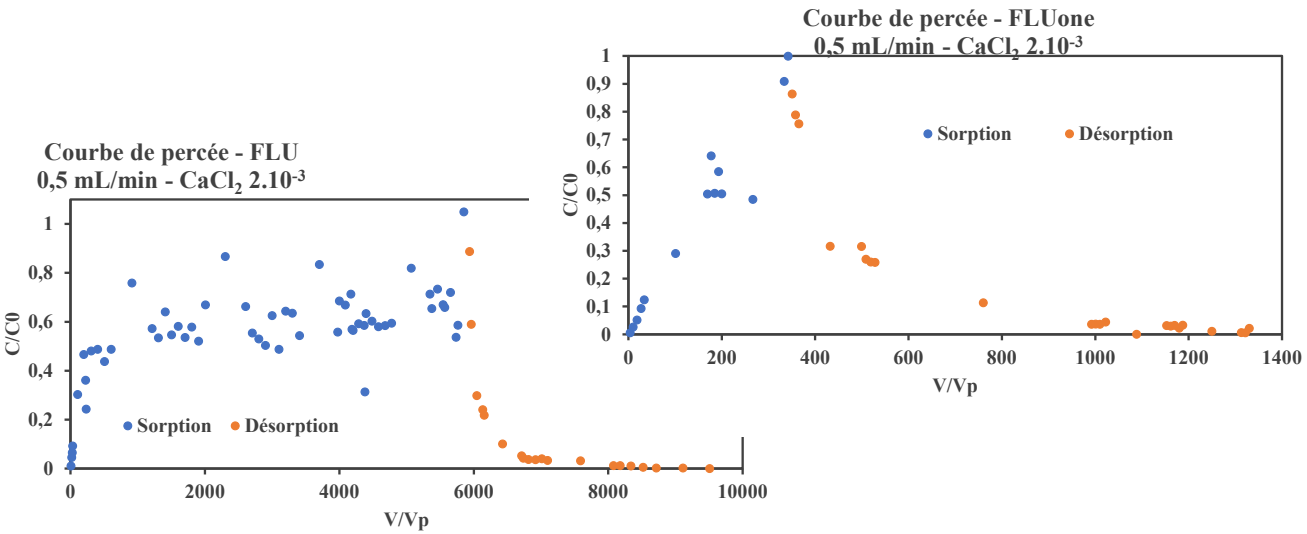
A	Débit (mL/min)		Concentration $CaCl_2$ (mol/L)	
	1	0,5	2.10^{-3}	2.10^{-2}
FLU	x	x	x	x
FLUone	x	x	x	

B		Ecoulement 1	Arrêt 1	Ecoulement 2
FLU	Durée (jours)	21	101	11

		Ecoulement 1	Arrêt 1	Ecoulement 2	Arrêt 2	Ecoulement 3	Arrêt 3	Ecoulement 4
FLUone	Durée (jours)	8	106	8	13	3	19	8

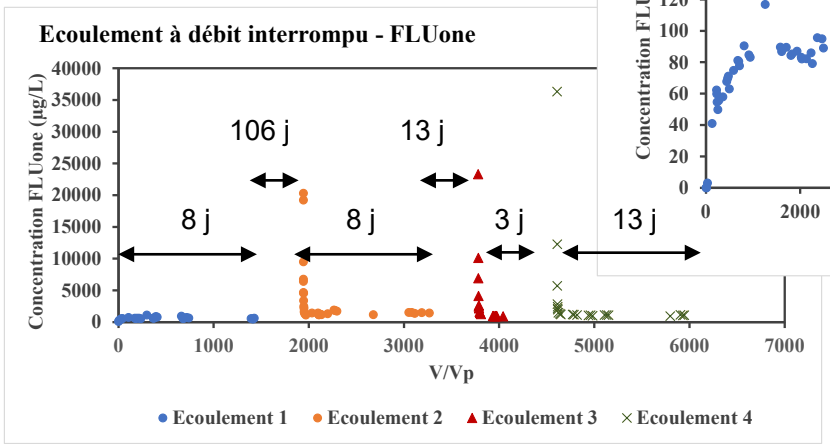
Transfert des CAP-O dans les sols

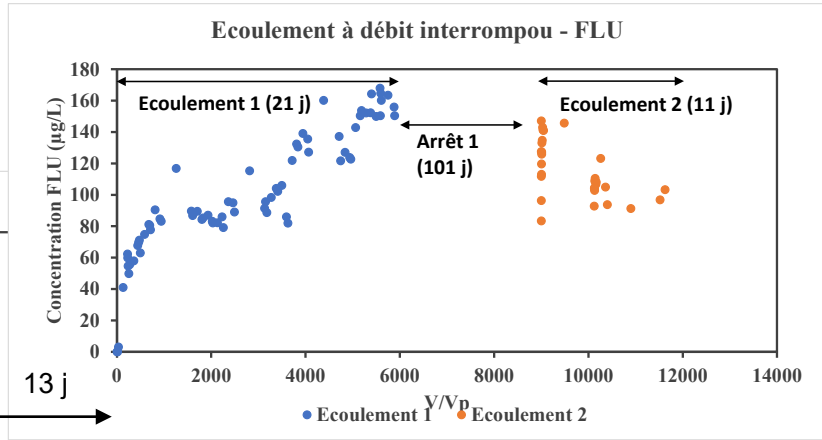
2) Sorption des HAP / CAP-O en conditions dynamiques : courbes de percée



- **Masse FLU fixée ≈ masse FLUone fixée**
- **% fixé de manière irréversible FLU > FLUone**
  - Confirmation mobilité FLUone > FLU
- **Mécanismes différents**
  - Effet cinétique : diffusion au sein des particules de terre moins marquée pour FLUone
  - Rétention en surface des particules du sol : **adsorption**

- **Comportement FLU / FLUone différent**
  - C FLUone démarrage écoulement n+1 > C FLUone fin écoulement n
- **Mécanismes différents**
  - Confirmation rétention en surface des particules du sol : **adsorption**





Conclusions et perspectives pour l'étude des CAP-O dans les sols

Comportement des CAP-O dans les sols différent des HAP

- Relargage et transfert préférentiels dans les sols et les eaux souterraines
- Possibilité de former des panaches de pollution plus étendus dans les eaux souterraines

Mécanismes de relargage et de transfert des CAP-O différents des HAP

- Rétention en surface des particules du sol : **adsorption**
- **Pas uniquement un partage MOD/MOS** comme pour les HAP

CAP-O : Composés mobiles, toxiques et persistants

- **Traceurs complémentaires aux 16 HAP US EPA / risque sanitaire**

Verrous à lever :

Toxicité

- Toxicité pour l'Homme à investiguer plus finement
- Démarrage fin 2021 projet CAP-ORAL (APR Impacts ADEME) : caractérisation des dangers des CAP-O (tests *in vitro*)