



**HAL**  
open science

## **Cinétiques de désorption des composés organiques hydrophobes pour différents sédiments dragués contaminés**

Benoit Charrasse, Pierre Hennebert, Pierre Doumenq

► **To cite this version:**

Benoit Charrasse, Pierre Hennebert, Pierre Doumenq. Cinétiques de désorption des composés organiques hydrophobes pour différents sédiments dragués contaminés. Congrès "Gestion environnementale des sédiments de dragage" (GESeD), Apr 2013, Caen, France. ineris-00973702

**HAL Id: ineris-00973702**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973702>**

Submitted on 4 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Desorption kinetics of hydrophobic persistent organic pollutants (POPs) for different contaminated dredged sediments

Benoit Charrasse<sup>1</sup>, Pierre Hennebert<sup>1</sup> et Pierre Doumenq<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques – DRC/COSM - Europôle de l'Arbois, Bat. La Villa BP 33 - 13545 Aix-en-Provence cedex 4

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie de l'Environnement – FR CNRS 3416 – Equipe MPO – Europôle de l'Arbois, Bat. Villemin BP 80 - 13545 Aix-en-Provence cedex

[benoit.charrasse@ineris.fr](mailto:benoit.charrasse@ineris.fr), [pierre.hennebert@ineris.fr](mailto:pierre.hennebert@ineris.fr), [pierre.doumenq@univ-amu.fr](mailto:pierre.doumenq@univ-amu.fr)

**Background/Objectives:** Dredged contaminated sediments are considered as waste and landfilled. Reuse in public works is considered. The environmental impact must be assessed, and in particular the emission of persistent organic pollutants (POPs) in percolating water. The kinetics of desorption of POPs from soil or sediment particles is important both from environmental and analytical points of view. Desorption rates of POPs are important in predicting the transport of these compounds between different environmental media, their bioavailability, and the effect of remediation processes at contaminated sites. It has been shown that a large part of POPs (generally over 50 %) are strongly adsorbed to the condensed organic matter (char or soot – also called black carbon) with very slow desorption kinetics.

However, today the risk assessment and the regulations are based on the total POPs content. For high contamination, reuse is there from not allowed (in fill, building materials, bricks, and mounds). A kinetic desorption approach could reassess management of contaminated materials taking into account the labile (rapidly-desorbed) fraction instead of the total POP content.

**Approach/Activities:** Two classical geosorbants (Tenax TA and XAD-2) were used to measure desorption kinetic. The geosorbants beads were mixed with the sediment slurry in glass bottle, kept in contact, and separated by centrifugation. Geosorbants were refreshed at periodic intervals: 2, 4, 8, 24, 48, 96, 168, 312, 480, 648, 816, 984 and 1152 h. The rapidly-desorbed (labile), slowly and very slowly desorbed (recalcitrant) fraction were measured by consecutive extraction (work in progress).

**Results/Lessons Learned:** Results will be available for 16 PAH defined by US-EPA and a broader range of PCB than usual (40 congeners vs typically 7) for 3 sediments from different location. Desorption kinetics can be described with a three-compartment model of first order kinetics, namely, rapidly desorbed fraction ( $F_{\text{rapid}}$ ), slowly desorbed fraction ( $F_{\text{slow}}$ ), and very slowly desorbed fraction ( $F_{\text{vslow}}$ ):

$$S_t/S_0 = F_{\text{rapid}} * e^{(-K_{\text{rapid}} * t)} + F_{\text{slow}} * e^{(-K_{\text{slow}} * t)} + F_{\text{vslow}} * e^{(-K_{\text{vslow}} * t)}$$

where  $S_0$  and  $S_t$  are the POP concentrations in the sample at the beginning and at time  $t$ , and  $K_{\text{rapid}}$ ,  $K_{\text{slow}}$  and  $K_{\text{vslow}}$  are the corresponding rate constants for the three desorption pools. The fraction and rate constants will be presented and the two geosorbants compared.

**KEYWORDS:** Contaminated Sediment, Persistent Organic Pollutants, Desorption, Management of Contaminated Sediment

## 1. Introduction

Les sédiments dragués contaminés sont considérés comme des déchets lorsque la concentration d'un des polluants est supérieure au seuil N1 et N2 pour les sédiments

marins et S1 pour les sédiments fluviaux (décret du 9 août 2006). La valorisation des sédiments contaminés selon divers scénarios est généralement encadrée par des guides techniques et par la réglementation en vigueur. Ces guides techniques proposent une méthodologie d'évaluation et des valeurs seuils protectrices pour la santé humaine et l'environnement. Par ailleurs, les méthodes analytiques permettent de déterminer les concentrations totales en éléments dans un échantillon mais ne permettent pas de définir si les composés chimiques sont faiblement ou fortement associés à la matrice sédimentaire et si les composés seront libérés dans l'environnement et ainsi disponibles pour les récepteurs environnementaux. Des études de désorption sur des sédiments et des sols ont permis de montrer qu'une seule fraction des composés est relarguée et ainsi disponible (Loehr et al., 2000).

Ces études indiquent que la libération des composés organiques hydrophobes, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou des polychlorobiphényles (PCB), pour des sédiments contaminés se déroule en plusieurs phases. La première phase est une libération rapide de ces composés chimiques dans les sédiments, suivie d'une libération beaucoup plus lente des fractions moins labiles ( $F_{\text{lent}}$  et  $F_{\text{très lent}}$ ). Cette fraction rapide ( $F_{\text{rapide}}$ ) libérée est souvent considérée comme la fraction disponible pour les microorganismes (biodégradable) et également comme la fraction mobile. Les fractions résiduelles ( $F_{\text{lent}}$  et  $F_{\text{très lent}}$ ) apparaissent être étroitement liées (interactions fortes entre les contaminants et les phases de sorption) et par conséquent moins disponibles pour la dégradation, l'absorption et le transport. Les sédiments sont généralement des milieux poreux contenant des matières organiques. Les contaminants peuvent diffuser à travers ces pores et être absorbés ou adsorbés à la surface des matériaux. La matière organique des sédiments est très hétérogène, ce qui se traduit par une multitude de sites de sorption. En outre, la présence de matières organiques condensées rassemblées sous le nom de Black Carbon est responsable de la forte rétention des contaminants organiques dans le sédiment, ce qui se traduit par des coefficients de partage élevés et une désorption des composés dans le milieu aqueux très lente. En outre, le phénomène de vieillissement des matériaux joue en faveur d'une plus forte sorption des composés sur le matériel sédimentaire (Alexander, 2000). Ainsi les contaminants organiques sont de moins en moins disponibles, ce qui se traduit par une diminution du potentiel de remédiation mais également par une baisse du risque environnemental.

Plusieurs techniques d'extraction sont utilisées. L'extraction au Tenax TA (Sormunen et al., 2010) et l'extraction à XAD-2 (Lei et al., 2004) sont majoritairement utilisées pour mesurer la disponibilité des composés. Cependant, aucune étude, à notre connaissance, n'a comparé les deux techniques.

L'objectif de la présente étude est la détermination des cinétiques de désorption et la comparaison de deux techniques pour trois sédiments contaminés dragués. Les résultats de ces essais permettent de définir les fractions disponibles. Cette information est pertinente en termes d'usage des sédiments (concentration dégradable attendue), les fractions récalcitrantes permettant de repositionner les seuils proposés pour une valorisation et pour la détermination de la dangerosité des sédiments.

## **2. Matériels et méthodes**

### **2.1. Réactifs et verrerie**

Des HAP deutérés (HAP-d) tels que l'indeno(1,2,3-c,d)pyrène-d12 et le phénanthrène-d10 ont été utilisés comme étalons internes, et l'acénaphthène-d10, le pyrène-d10 et le pérylène-d12 comme étalons de rendement. Pour les PCB, le CB 79 et le Mirex ont été utilisés comme étalons internes et le CB 30, CB 145 et le CB 198 comme étalons de rendement. Les solutions ont été obtenues par Cluzeau Info Labo (Sainte Foy la Grande, France). La pureté des produits est >99% pour les HAP, >99.9 pour les HAP-d, et >99.3% pour les PCB. L'acétone, l'hexane et le dichlorométhane proviennent de VWR (Walkerburn, Scotland). La verrerie a été initialement lavée puis pyrolysée dans un four

à moufle à 450 °C avant son utilisation. De l'eau ultra-pure (Option 3, Elga™) a été utilisée pour les essais.

## 2.2. Caractéristiques des sédiments

Trois sédiments avec des origines et des niveaux de contamination différents ont été collectés et stockés dans des fûts de 60 l. Les sédiments ont été sélectionnés pour présenter des niveaux de contamination supérieurs aux seuils en vigueur (S1 pour les sédiments fluviaux et N1/N2 pour les sédiments marins) selon le décret du 9 août 2009. Près de 1200 kg de sédiments humides ont été collectés. Les caractéristiques initiales sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Caractérisation initiale de trois sédiments contaminés (le black carbon (BC), le carbone organique total (COT), la concentration en PCB, HAP et en hydrocarbures totaux (HCT)).**

|                   | Unité | Evry           | Lens            | Marseille      |
|-------------------|-------|----------------|-----------------|----------------|
| Origine           |       | BDA*           | Canal           | Port maritime  |
| BC - black carbon | %     | 0.00           | 0.66            | 0.22           |
| COT               | %     | 3.20           | 13.9            | 4.93           |
| ∑ 14 HAP**        | µg/kg | 2550           | 45700           | 37100          |
| ∑ 7 PCB***        | µg/kg | 62.6           | 539             | 4050           |
| HCT (C10-C40)     | mg/kg | 4590           | 9580            | 5340           |
| Texture           |       | Sablo-limoneux | Argilo-limoneux | Limono-sableux |

\*Bassin de décantation des autoroutes

\*\* naphthalène, acénaphthène, acénaphthylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, chrysène, benz[a]anthracène, benz[a]pyrène, indeno[1,2,3-*c,d*]pyrène, dibenz[a,h]anthracène, benz[g,h,i]perylène

\*\*\* CB 28, CB 52, CB 101, CB 118, CB 138, CB 153, CB 180

## 2.3. Préparation du Tenax TA et l'Amberlite XAD-2

Les polymères Tenax TA 60-80 mesh (Supelco, Bellefonte, PA) et Amberlite XAD 2 (Supelco, Bellefonte, PA) ont été utilisés comme absorbant sans seuil pour adsorber les HAP et les PCB dissouts en continu et établir un gradient de concentration entre les sédiments et la phase aqueuse. Avant l'utilisation, la résine Tenax et la résine XAD-2 ont été nettoyées par une extraction Soxhlet avec de l'acétone/hexane 50:50 (v/v) pendant 24 h puis rincées avec du méthanol et séchées à l'air pendant une nuit.

## 2.4. Essai de désorption

Une suspension est préparée en plaçant 2 g de sédiment humide et 80 ml d'une solution contenant 0,1 M de NaN<sub>3</sub> pour inhiber toute activité biologique, dans un flacon en verre de 100 ml. Une quantité de sorbant est ajoutée à la suspension (0,4 g de Tenax TA ou 1 g de XAD-2). Les flacons recouverts d'une bande de Téflon ont été positionnés sur un agitateur rotatif à 15 tpm. Le dispositif est maintenu à température constante (20°C) à l'abri de la lumière. Au temps t défini (compris entre 1 et 1464 h), les flacons ont été centrifugés pendant 15 min à 2800 g. Les lits de sorbants sont retirés à l'aide d'une pompe à vide. Une nouvelle quantité de sorbant est ajoutée aux flacons. Les flacons sont de nouveaux positionnés sur l'agitateur rotatif jusqu'au prochain temps de désorption. La cinétique de désorption a été réalisée sur 13 temps ; les prélèvements ont été effectués au temps t = 1, 2, 4, 8, 18, 26, 46, 72, 144, 240, 408, 744, 1464 heures.

## 2.5. Extraction et analyse

Après séchage à l'air, les sorbants sont extraits dans trois bains consécutifs d'un mélange acétone/hexane 50/50 v/v. Les étalons de rendement sont ajoutés au premier bain. Les échantillons sont mis au bain ultrasons pendant 30 min. Les extraits sont concentrés jusqu'à 500 µl sous flux d'azote. Les étalons internes sont ajoutés. Les HAP et les PCB ont été analysés par chromatographie gazeuse (Agilent 6850) couplée à un spectromètre de masse tandem MS/MS (Agilent 7000).

## 2.6. Modélisation de la désorption

Il n'est pas possible de connaître dans l'absolu le nombre de compartiment et de constante pour le complexe polluant-sédiment. Cependant, il est possible de sélectionner des modèles regroupant les compartiments selon des fractions opérationnelles qui semblent avoir les mêmes constantes. La sélection du nombre de compartiments (fractions) est un équilibre entre la quantité de donnée disponible et la capacité du modèle à représenter le jeu de données. Dans notre cas, nous avons examiné les jeux de données selon les modèles empiriques à deux et trois domaines de sorption. Les ajustements sont conduits en minimisant le carré des différences entre les valeurs expérimentales et calculée de  $S_t/S_0$ , et en imposant une somme des fractions égale à 1. Les deux modèles reproduisent correctement les données avec un coefficient de corrélation  $>0.9$ . Cependant, le modèle à trois compartiments s'ajuste mieux aux données (coefficient de détermination  $>0.99$  avec des écarts types plus faibles). Ainsi, pour des raisons d'uniformité, les données ont été modélisées en utilisant le modèle cinétique triphasique fréquemment utilisé dans la littérature pour des essais de l'ordre de 60 jours. La signification réelle de la fraction « très lente » reste posée pour un essai de cette durée.

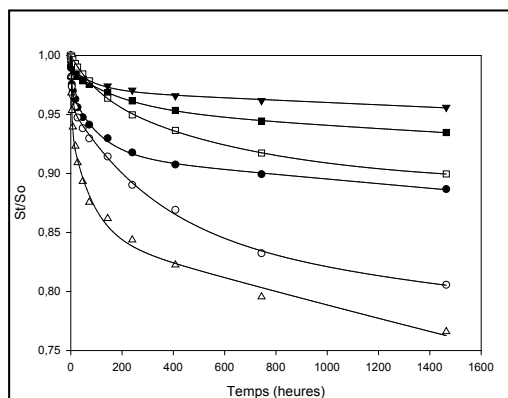
$$S_t/S_0 = F_{\text{rapide}} * e^{(-K_{\text{rapide}} * t)} + F_{\text{lent}} * e^{(-K_{\text{lent}} * t)} + F_{\text{très lent}} * e^{(-K_{\text{très lent}} * t)} \quad \text{Equation.1}$$

Avec  $S_t$  et  $S_0$  respectivement les teneurs en contaminants organiques hydrophobes en temps  $t$ (h) et au temps initial,  $F_{\text{rapide}}$ ,  $F_{\text{lent}}$ ,  $F_{\text{très lent}}$ , les fractions des contaminants présents dans les compartiments rapidement, lentement et très lentement désorbables et  $K_{\text{rapide}}$ ,  $K_{\text{lent}}$  et  $K_{\text{très lent}}$  ( $\text{h}^{-1}$ ) les constantes de désorption des différents compartiments. Les bilans de masse ont été déterminés en comparant la quantité totale désorbée de contaminant à la quantité en contaminant présente à la fin de l'essai. Les bilans de masse varient de 76 à 110% pour les HAP et de 83 à 109% pour les PCB.

## 3. Résultats et Discussion

### 3.1. Courbes de désorption

Des résultats de désorption avec la résine XAD-2 pour le sédiment de Marseille pour quelques HAP sont présentés dans la Figure 1. Les lignes en trait plein ont été obtenues par modélisation des jeux de données selon le modèle triphasique présenté précédemment. Plus l'hydrophobie des molécules augmente, plus les composés sont désorbés lentement dans l'eau porale. Selon (Shor et al., 2003), cette différence est largement observable pour les molécules avec des  $\log K_{ow} > 6$ . Selon les mêmes auteurs, la diffusion des composés les plus hydrophobes est principalement affectée par les propriétés de la matière organique (MO) et non par la quantité de la MO. La quantité de HAP et de PCB rapidement désorbée décroît avec l'hydrophobicité des molécules pour l'ensemble des sédiments étudiés.



**Figure 1 : Désorption par la méthode XAD-2 pour le sédiment de Marseille du phénanthrène (▼), fluoranthène (●), pyrène (○), acénaphthène (◆), fluorène (◇), anthracène (△)**

### 3.2. Comparaison des méthodes

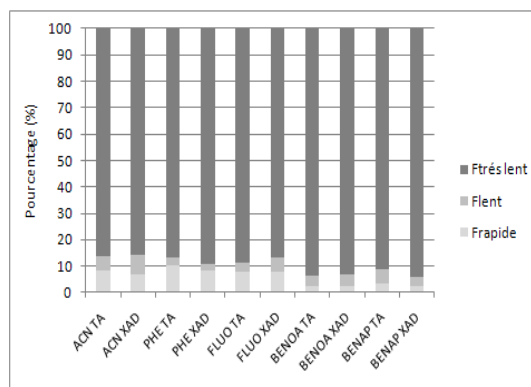
Les deux méthodes sont largement commentées dans les publications. Cependant, à notre connaissance, les résultats obtenus pour les deux méthodes n'ont pas été

comparés. Le tableau 2 présente les constantes de désorption obtenues avec les polymères Tenax TA et XAD-2 pour quelques HAP pour le sédiment de Marseille. Nous avons comparé les constantes de désorption obtenues ( $K_{rapide}$ ,  $K_{lent}$  et  $K_{très\ lent}$ ) pour 14 HAP et les 7 PCB indicateurs utilisant le t-test de student au risque de 5%. Les constantes de désorption  $K_{rapide}$  et  $K_{lent}$  sont significativement différentes pour les HAP et PCB. Les valeurs obtenues par l'essai Tenax TA sont plus grandes que celles obtenues avec la résine XAD-2. En d'autres termes, nous observons une désorption plus rapide pour les deux fractions ( $F_{rapide}$  et  $F_{lent}$ ) avec les essais Tenax TA. Une comparaison bibliographique indique qu'il existe une différence entre les deux méthodes sur l'obtention des constantes de désorption (Birdwell et al., 2007). Le Tenax TA et la résine XAD-2 pourraient avoir des taux d'adsorption différents. Cette différence observée pourrait s'expliquer par la nature des résines mais également par la différence granulométrique des géosorbants.

**Tableau 2 : Constantes de désorption obtenues pour quelques HAP pour deux géosorbants pour le sédiment de Marseille**

|                                | Log $K_{ow}$ | $K_{rapide}$<br>( $h^{-1}$ ) | $K_{lent}$<br>( $h^{-1}$ ) | $K_{très\ lent}$<br>( $h^{-1}$ ) |
|--------------------------------|--------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Acénaphthène (ACN) TA          | 3,92         | 0,407                        | 0,019                      | 5,80E-05                         |
| Acénaphthène (ACN) XAD         |              | 0,257                        | 0,009                      | 2,19E-05                         |
| Phénanthrène (PHE) TA          | 4,46         | 0,419                        | 0,026                      | 9,17E-05                         |
| Phénanthrène (PHE) XAD         |              | 0,275                        | 0,01                       | 1,03E-05                         |
| Fluoranthène (FLUO) TA         | 5,22         | 0,155                        | 0,017                      | 7,60E-05                         |
| Fluoranthène (FLUO) XAD        |              | 0,1                          | 0,005                      | 1,37E-05                         |
| Benzo[a]anthracène (BENOA) TA  | 5,61         | 0,075                        | 0,005                      | 1,95E-05                         |
| Benzo[a]anthracène (BENOA) XAD |              | 0,031                        | 0,004                      | 2,02E-05                         |
| Benzo[a]pyrène (BENAP) TA      | 6,04         | 0,096                        | 0,006                      | 1,07E-05                         |
| Benzo[a]pyrène (BENAP) XAD     |              | 0,023                        | 0,003                      | 8,41E-06                         |

La Figure 2 présente la distribution des différentes fractions ( $F_{rapide}$ ,  $F_{lent}$  et  $F_{très\ lent}$ ) selon les deux méthodes pour le sédiment de Marseille. Le t-test de student a également été réalisé sur les différentes fractions désorbées ( $F_{rapide}$ ,  $F_{lent}$  et  $F_{très\ lent}$ ). Les tests statistiques ne mettent pas en évidence des différences significatives entre les fractions obtenues par les méthodes Tenax TA et XAD-2, bien que les fractions rapidement désorbables sont légèrement plus importantes par la méthode Tenax TA. Cette mesure prendrait en compte la fraction dissoute mais également la fraction des contaminants faiblement attachée aux fines particules du sédiment (Cui et al., 2013). Ainsi, selon ces mêmes auteurs, la mesure par du Tenax TA se rapproche plus d'une mesure d'un pool émissile (qui comprend le transport colloïdale et le dissout) que du pool biodisponible.

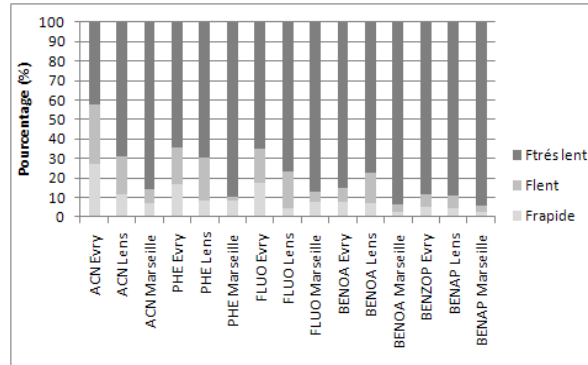


**Figure 2 : Distribution des différentes fractions de l'ACN, le PHE, le FLUO, le BENOA et le BENAP selon les deux méthodes testées pour le sédiment de Marseille**

### 3.3. Comparaison entre les sédiments

La Figure 3 présente les différentes distributions obtenues ( $F_{rapide}$ ,  $F_{lent}$  et  $F_{trés\ lent}$ ) pour les sédiments d'Evry, de Lens et de Marseille avec la résine XAD-2. Au vu de la Figure 3, le sédiment Evry présente des fractions rapidement désorbables plus importantes pour chaque HAP en comparaison avec le sédiment de Lens et de Marseille. Des résultats similaires ont été observés pour les PCB.

Les différences observées peuvent être reliées aux propriétés des sédiments tels que la taille des particules, la porosité, le carbone organique total, le Black Carbon et la teneur en hydrocarbures totaux. Egalement, le niveau et l'origine de la contamination peuvent influencer le transfert de masse dans l'eau porale (Birdwell et al., 2007). Plusieurs études ont cherché à déterminer les paramètres clés permettant de comprendre et de modéliser les



**Figure 3 :** Distribution des différentes fractions de l'ACN, le PHE, le FLUO, le BENOA et le BENAP selon la méthode XAD-2 pour les sédiments d'Evry, de Lens et de Marseille

valeurs obtenues par les essais en laboratoire (Birdwell et al., 2007). Les résultats de ces études montrent que les composés avec des coefficients de partage (concentration en phase solide/concentration en phase liquide à l'équilibre) élevés présentent des fractions lentement désorbables plus importantes que ceux avec des coefficients de partage plus faibles. Le tableau 3 présente les coefficients de partage obtenus par échantillonneurs passifs pour les trois sédiments étudiés. Ce constat est observable intra et inter-sédiment. Intra-sédiment: pour un même sédiment, la fraction très faiblement désorbable semble augmenter avec le  $\log K_d$  de la molécule (cf tableau 3). Inter-sédiment: pour un même HAP, la fraction très faiblement désorbable est plus importante pour le sédiment dont les coefficients de partage sont plus élevés.

**Tableau 3 :** Coefficients de partage ( $\log C_{solide}/C_{liquide}$  à l'équilibre) obtenus par échantillonneurs passifs pour les trois sédiments étudiés pour l'ACN, le PHE, le FLUO, le BENOA et le BENAP

|       | Evry | Lens | Marseille |
|-------|------|------|-----------|
| ACN   | 3,42 | 3,54 | 4,50      |
| PHE   | 3,82 | 4,56 | 5,81      |
| FLUO  | 4,92 | 5,21 | 5,70      |
| BENOA | 4,86 | 5,75 | 6,24      |
| BENAP | 6,16 | 6,38 | 6,18      |

### 3.4. Information fournies par les essais de désorption sur la gestion des sédiments

#### 3.4.1. En termes de remédiation

Plusieurs études ont montré que la fraction rapide désorbée est positivement corrélée avec la dégradation microbienne (Cui et al, 2010). Ainsi, à partir des essais de désorption, il est possible d'estimer l'efficacité d'un traitement biologique des sédiments. Cependant, il est important de rappeler que la dégradation des contaminants est possible si plusieurs conditions sont réunies : contaminants à l'état dissout, présence de microorganismes possédant les voies métaboliques adéquates pour la dégradation des composés cibles, non présence d'élément toxiques (e.i. éléments métalliques) et des conditions physico-chimique favorables (température, condition redox, pH,...).

### 3.4.2. En termes de gestion des sédiments contaminés

Le choix d'une filière de valorisation ou d'élimination dépend de plusieurs critères comme les caractéristiques intrinsèques de sédiment (degré de contamination, valeur agronomique, etc.), l'impact sur l'environnement, le coût, la réglementation en vigueur et l'acceptabilité sociale. Ainsi les sédiments contaminés mais non dangereux peuvent potentiellement être valorisés en (liste non exhaustive): couverture d'installation de stockage de déchets ; remblaiement de carrière ou la valorisation pour la réalisation de travaux d'aménagement sous réserve de démontrer un impact environnemental acceptable ; aménagement paysager pour les sédiments marins ou continentaux (butte paysagère) ; sous-couche routière, ...

Dans l'ensemble des filières de valorisation, la teneur totale en contaminant peut être un frein à la valorisation. Dans la plupart des cas, les seuils proposés pour la valorisation sont ceux de l'Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes (annexe II). En outre, comme il a été démontré par cette étude et par d'autres (Lei et al., 2004 ; Sormunen et al., 2010), la fraction très lentement désorbable est largement majoritaire. En considérant les concentrations rapidement et lentement désorbées (comme décrit par l'équation 2) au lieu des concentrations totales, les trois sédiments étudiés pourraient être valorisables pour les différentes filières précédemment exposées sous couvert d'une étude d'impact (inférieurs aux seuils proposés l'Arrêté du 28 octobre 2010).

$$[\text{Sédiment}]_{\text{disponible}} = [\text{sédiment}]_{\text{totale}} * (F_{\text{rapide}} + F_{\text{lent}}) \quad \text{Equation. 2}$$

### 3.4.3. Dangerosité des sédiments

L'article R. 541-8 du code de l'environnement relatif à la classification des déchets définit le potentiel de dangerosité d'un sédiment. L'annexe I de cet article spécifie qu'un déchet est dangereux s'il possède au moins une des 15 propriétés de danger (H1 à H15). Pour établir le caractère dangereux ou non d'un sédiment, une évaluation au regard des 15 propriétés de danger énuméré dans l'article R541-8 du Code de l'Environnement doit être réalisée. Cette évaluation doit être proportionnée aux enjeux. Un protocole dit « protocole H14 » visant à déterminer le caractère éco-toxique ou non d'un sédiment a été établi par un groupe de travail au ministère de l'écologie. Ce protocole est actuellement en cours de validation. Un guide de classement de danger des déchets selon le Code de l'Environnement est disponible (INERIS, 2013). Il est possible selon des règles de calcul énoncées par le CLP (« *Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures* ») de déterminer la dangerosité du sédiment fonction des contaminants présents et des phrases de risques associées. La propriété H14 « écotoxique » évalue une écotoxicité aquatique aigue et chronique à partir de la composition du déchet et des phrases de risques associés aux contaminants.

Le calcul de l'écotoxicité a été réalisé pour les teneurs en HAP (Tableau 4). La première approche considère les concentrations totales et la seconde approche considère les concentrations des fractions F rapide et F lentes. Le sédiment est classé dangereux si le ratio calculé est  $\geq 1$ . Les facteurs M (INERIS., 2012) sont pris en compte.

**Tableau 4 : Calcul du danger écotoxique aigu et chronique pour les trois sédiments étudiés selon deux approches (> 1 = dangereux)**

|           | Calcul du danger HP14 aigu |                            | Calcul du danger HP14 chronique |                            |
|-----------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
|           | Concentrations totales     | Concentrations disponibles | Concentrations totales          | Concentrations disponibles |
| Lens      | 1,67                       | 0,185                      | 24,543                          | 0,435                      |
| Evry      | 0,094                      | 0,012                      | 1,206                           | 0,489                      |
| Marseille | 1,512                      | 0,074                      | 25,616                          | 0,141                      |



Les sédiments sont classés écotoxiques aigus et/ou chronique en utilisant les concentrations totales. Ce classement exclurait en pratique la possibilité de valoriser les sédiments en milieu ouvert. Cependant, en considérant, les concentrations dites disponibles, les sédiments ne seraient pas classés comme dangereux. La méthode prévoit que les tests écotoxicologiques de laboratoire priment sur les résultats de calculs.

## 4. Conclusion

Plusieurs techniques pour mesurer la désorption (disponibilité) sont couramment utilisées. Cependant, les deux méthodes les plus utilisées n'avaient pas été comparées. Les constantes de désorption sont différentes mais que les fractions  $F_{\text{rapide}}$ ,  $F_{\text{lent}}$  et  $F_{\text{trés lent}}$  ne sont pas significativement différentes entre méthode Tenax TA et méthode XAD2. La somme des fractions « rapide » et « lente » représente entre xxx et xxx % des teneurs totales. Ces méthodes fournissent des informations en termes de remédiation (fraction rapidement désorbable) mais également questionne les seuils utilisés pour la gestion des sédiments contaminés : valorisation et détermination de la dangerosité. Au vu des résultats de cette étude et de la littérature, la gestion par la fraction disponible semble être plus pertinente qu'une considération d'une contamination globale.

## Bibliographie

Alexander M., 2000, *Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants*. Environmental Science & Technology, 34, 4259-4265.

Birdwell J., Cook R. L. and Thibodeaux L. J., 2007, *Desorption kinetics of hydrophobic organic chemicals from sediment to water : A review of data and models*. Environmental Toxicology and Chemistry, 26, (3), 424-434.

Cui X. , Hunter W., Yang Y., Chen Y. X. and Gan, J., 2010, *Bioavailability of sorbed phenanthrene and permethrin in sediments to Chironomus tentans*. Aquatic Toxicology, 98, 83-90.

Cui X. et Mayer P., 2013, *Methods to assess bioavailability of hydrophobic organic contaminants: Principles, operations, and limitations*. Environmental Pollution, 172, 223-234.

Lei L., Suidan M. T., Khodadoust A. P. and Tabak H. H., 2004, *Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption*. Environmental Science & Technology, 38, 1786-1793.

Loehr R. C., Webster M.T., 2000. *Decreased release of PAHs from soils as a result of field bioremediation*. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management 4:118–125.

Shor L. M., Rockne K. J., Taghon G. L., Young L. Y. and Kosson D. S., 2003, *Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments*. Environmental Science & Technology, 37, 1535-1544.

Sormunen A. Tuikka A., Akkanen J., Leppänen M. T. and Kukkonen J. V. K., 2010, *Predicting the bioavailability of sediment-Associated spiked Compounds by Using the Polyoxymethylene Passive Sampling and Tenax extraction methods in Sediments from three rivers basins in Europe* Environmental Contamination and Toxicology, 59, 80-90.

Sormunen A., Bioavailability assessment of sediment-associated organic compounds through desorption and pore-water concentration. Dissertation in biology, Université de Joensuu 2008, 48p.

INERIS, Guide de classement des déchets selon leur dangerosité suivant le Code de l'Environnement et la réglementation SEVESO II (partie applicable aux déchets), Rapport d'étude n°DRC-12-125740-06310A, 2012.