

Métaux lourds dans le sol au voisinage d'une usine d'incinération : bilan après 10 années de prélèvement

Autor(en): **Robin, Dominique / Martin, Michel / Haerdi, Werner**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société**

Band (Jahr): **48 (1995)**

Heft 1: **Archives des Sciences**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740240>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MÉTAUX LOURDS DANS LE SOL AU VOISINAGE D'UNE USINE D'INCINÉRATION BILAN APRÈS 10 ANNÉES DE PRÉLÈVEMENT

PAR

Dominique ROBIN*, Michel MARTIN* & Werner HAERDI**(Ms soumis le 9.11.1994, accepté le 7.12.1994)*

ABSTRACT

Heavy metals in soil, in the vicinity of an incineration plant. Assessment of results obtained over a period of 10 years. - Heavy metals in soil samples collected, over the last 10 years, in a site located in the vicinity of a an incineration plant were analysed by ICP-AES. Simultaneous determination of 8 of the 10 metals stipulated by Ordonnance Federal OSOL were done using an ultrasonic nebulizer. The sensitivity of this technique is excellent. Cadmium is the most important metal pollution indicator of the soil.

Keys-words: soil, heavy metals, ICP-AES.

INTRODUCTION

L'évolution des concentrations de métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les sols, au voisinage de l'usine d'incinération des Cheneviers (Genève), au cours de ces 10 dernières années a été suivie. A cette fin, des prélèvements de sol en 1983 [1], 1988 et en 1993 ont été effectués. Les analyses ont été réalisées par ICP-AES équipé d'un nébuliseur à ultrasons. Cette technique permet l'analyse simultanée d'un grand nombre de métaux, dont notamment 8 d'entre eux qui figurent dans l'ordonnance fédérale Osol [2].

MÉTHODE D'ANALYSE

Echantillonnage:

Les prélèvements de sol ont été effectués et conditionnés suivant la méthodologie déjà décrite [1].

Minéralisation des sols:

On introduit des prises de 100 mg dans des tubes de 10 ml en polypropylène, on ajoute 0,6 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 0,2 ml d'acide nitrique à 70%, tous deux de

* Département de chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4.

qualité suprapur. On chauffe cette suspension entre 80° et 90°C au bain-marie pendant 2 heures.

On ajoute ensuite 0,5 ml d'acide fluorhydrique à 40% suprapur et on chauffe dans les mêmes conditions.

Appareillage et standard interne:

L'ICP-AES est calibré à l'aide de solutions préparées à partir d'un standard Merck (ICP, solution étalon I de plusieurs éléments). L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer Plasma 1000 équipé d'un nébuliseur Cetac (U-500 AT Ultrasonique Nebulizer).

La méthode de calibration externe est déconseillée étant donné les fortes différences des propriétés physiques des solutions obtenues après minéralisation de sols aussi variés que ceux de la région prospectée. Pour cette raison, l'utilisation d'une méthode à étalonnage interne est indispensable, nous avons en effet observé des variations de plus de 50% liées essentiellement à la viscosité des échantillons analysés. Dans ce but, plusieurs éléments, entre autres, l'yttrium et le lanthane ont été testés sans succès, car les solutions n'étaient pas stables en milieu fluorhydrique. Nous avons alors dans un premier temps, utilisé le scandium comme étalon interne (effet Myers-Tracy [3]), mais nous avons dû y renoncer car des interférences gênent le dosage de faibles quantités de cadmium à 228.810 nm.

Finalement, nous avons utilisé le tantale (V) stable en présence de fluorures (ajoutés lors de la minéralisation) et ne présentant pas d'interférences avec les métaux étudiés, si sa raie d'émission à 226.230 nm est choisie.

Conditions d'analyse:

Au minéralisat, on ajoute 1 ml d'une solution de tantale (V) diluée à 50 ppm à partir d'une solution standard à 995 ppm (Sigma). On complète les volumes à 10 ml, on homogénéise et centrifuge.

Il est possible, grâce au nébuliseur ultrasonique permettant la désolvation des solutions, d'utiliser une raie pour le cuivre à 324.752 nm, qui normalement ne convient pas pour les solutions aqueuses à cause des interférences des groupements OH.

Nous avons analysé les fortes concentrations en zinc à 205.558 nm, raie moins sensible permettant ainsi d'éviter des dilutions.

Pour les autres métaux, les longueurs d'ondes usuelles ont été adoptées (voir tableau 1).

APPLICATIONS

Analyses de terres de référence

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse à deux terres de référence CRM 141 et CRM 280 fournies par le bureau des standards européens (BCR) de Bruxelles. Dans ces terres références, nous avons analysé le cadmium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le

molybdène, le nickel, le plomb et le zinc. Nous avons ainsi pu doser 8 des 10 métaux figurant dans l'Ordonnance sur les polluants des sols (Osol) [2]. Pour les 2 manquant, le mercure et le thallium, les concentrations correspondantes aux valeurs indicatives Osol (respectivement 0.8 et 1 ppm) ne sont pas détectables par cette technique.

Métaux	λ (nm)	Valeur certifiée ppm	Valeur obtenue ppm	cv %
Mo	202.230	-	0.06	-
Cr	202.020	75	67	1
Zn	205.558	81.2	71	1
Ni	216.556	30.9	33	2
Pb	220.347	29.4	24	3
Co	228.616	9.2	11.9	1
Cd	228.810	0.36	0.44	5
Cu	324.752	32.6	43	3

TAB. I

Comparaison des concentrations obtenues pour le standard CRM 141, avec les valeurs certifiées, ainsi que la précision obtenue sur une série de 10 mesures.

Métaux	λ (nm)	Valeur certifiée ppm	Valeur obtenue ppm	cv %
Mo	202.230	2	1.7	7
Cr	202.020	114	99	2
Zn	205.558	291	278	1
Ni	216.556	70.5	74	1
Pb	220.347	80.2	66	4
Co	228.616	20	23	2
Cd	228.810	1.6	2.3	4
Cu	324.752	70.5	83	4

TAB. II

Comparaison des concentrations obtenues pour le standard CRM 280, avec les valeurs certifiées, ainsi que la précision obtenue sur une série de 10 mesures.

Comme on peut le constater sur les tableaux 1 et 2, la précision des analyses est très bonne ($\leq 5\%$). Les variations de la précision observées pour un même métal, entre ces deux standards, s'expliquent par des valeurs plus ou moins proches de la limite de

détection: c'est le cas plus particulièrement du molybdène. Quant à l'exactitude, elle est similaire aux valeurs obtenues par les divers laboratoires ayant participé à l'élaboration des standards.

Nous avons aussi estimé pour chaque métal, une "limite" où le dosage est facilement reproductible. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 où figurent également les "valeurs indicatives Osol" et le rapport valeur indicative/limite de détection (Osol/limite).

Métaux	Valeur indicative Osol (ppm)	"Limite" (ppm)	Rapport Osol / "limite"
Mo	5	0.5	10
Cr	75	0.3	250
Zn	200	0.1	200
Ni	50	0.2	250
Pb	50	1	50
Co	25	0.1	250
Cd	0.8	0.1	8
Cu	50	0.1	500

TAB. III

Comparaison, pour chaque métal analysé, de la "limite" de dosage obtenue, avec les valeurs indicatives Osol.

Sur le tableau 3, nous pouvons constater que l'analyse de concentrations correspondantes aux "valeurs indicatives Osol", peut être effectuée dans de bonnes conditions, car le rapport Osol/limite est supérieur à 50 pour tous les métaux, sauf pour le cadmium et le molybdène où ce rapport est voisin de 10.

Les résultats obtenus reflètent certainement mieux la quantité totale de ces métaux présents dans les sols, car l'extraction à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique est plus efficace que celle prescrite dans l'ordonnance Osol (HNO₃ 2M).

Par contre, nous ne respectons pas le rapport poids entre l'échantillon de terre et le volume de solvant proposé dans l'Ordonnance Osol. Nous utilisons une proportion 10 fois plus faible, car l'utilisation de la technique ICP nécessite des solutions moins chargées.

Analyses des sols prélevés:

Les analyses ont été effectuées selon le mode opératoire proposé. Nous avons choisi de présenter les résultats obtenus pour 4 métaux (cadmium, plomb, zinc, cuivre), les autres se retrouvant à des concentrations très faibles, présentent moins d'intérêt.

Nous avons sélectionné les résultats les plus représentatifs, permettant de mettre en évidence l'impact dans les sols des métaux lourds émis par l'usine. La figure 1 nous montre l'évolution de la concentration en métaux dans les prélèvements de sols en

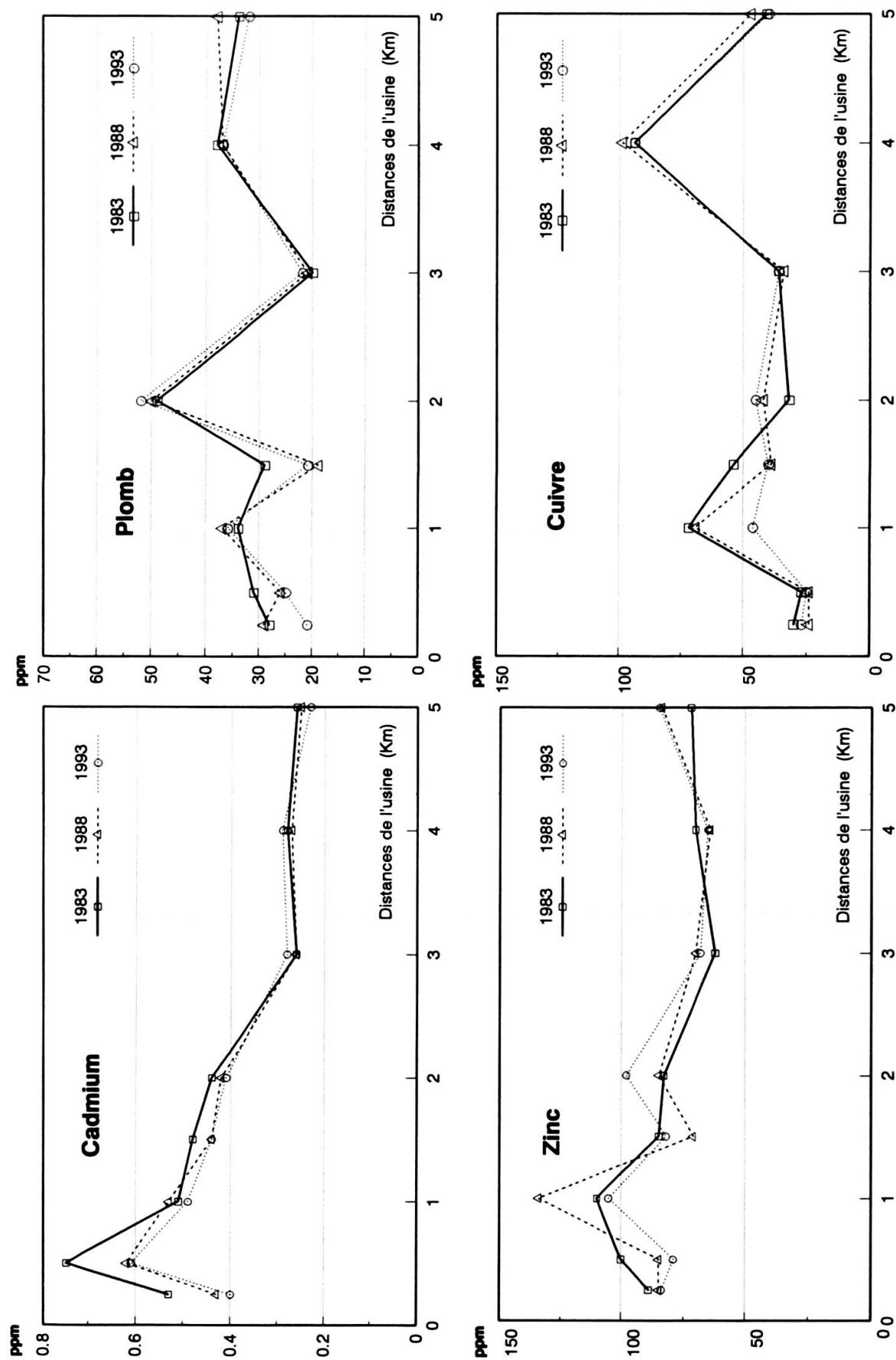


FIG. 1

Evolution de la concentration en métaux dans les sols exposés aux vents d'ouest, en fonction de la distance de l'usine, en 1983, 1988 et 1993.

fonction de leur distance de l'usine, pour les 3 années 1983, 1988 et 1993. Nous avons choisi de présenter la zone sous les vents d'ouest, où les retombées de l'usine sont les plus importantes. Pour une distance donnée, chaque point représente une moyenne de 3 prélèvements.

1. Cadmium

Sur la figure 1, on observe l'influence des retombées de l'usine dans une zone de 2 km. Néanmoins, la valeur indicative O_{sol} (0.8 ppm) n'est pas atteinte dans cette région. On remarque une diminution des concentrations de cadmium au cours des 10 années écoulées.

Pour mettre en évidence cette diminution, nous avons sélectionné tous les résultats d'analyses correspondant à des prélèvements effectués jusqu'à 2 km de l'usine, sous les vents dominants est et ouest [1]. Nous les présentons sur la figure 2, sous forme d'histogramme, en traçant le nombre d'échantillons en fonction du pourcentage de variation de la concentration en cadmium entre 1983 et 1993.

Cette variation peut être positive ou négative, nous avons dessiné en gris les variations de $\pm 10\%$, considérant ce pourcentage comme zone de stabilité, compte tenu des erreurs liées aux analyses et surtout aux prélèvements.

Le lessivage du cadmium dans les sols est un phénomène bien connu [4] qui se confirme dans l'étude présente. En effet la proportion des résultats montrant une diminution de concentration, est importante.

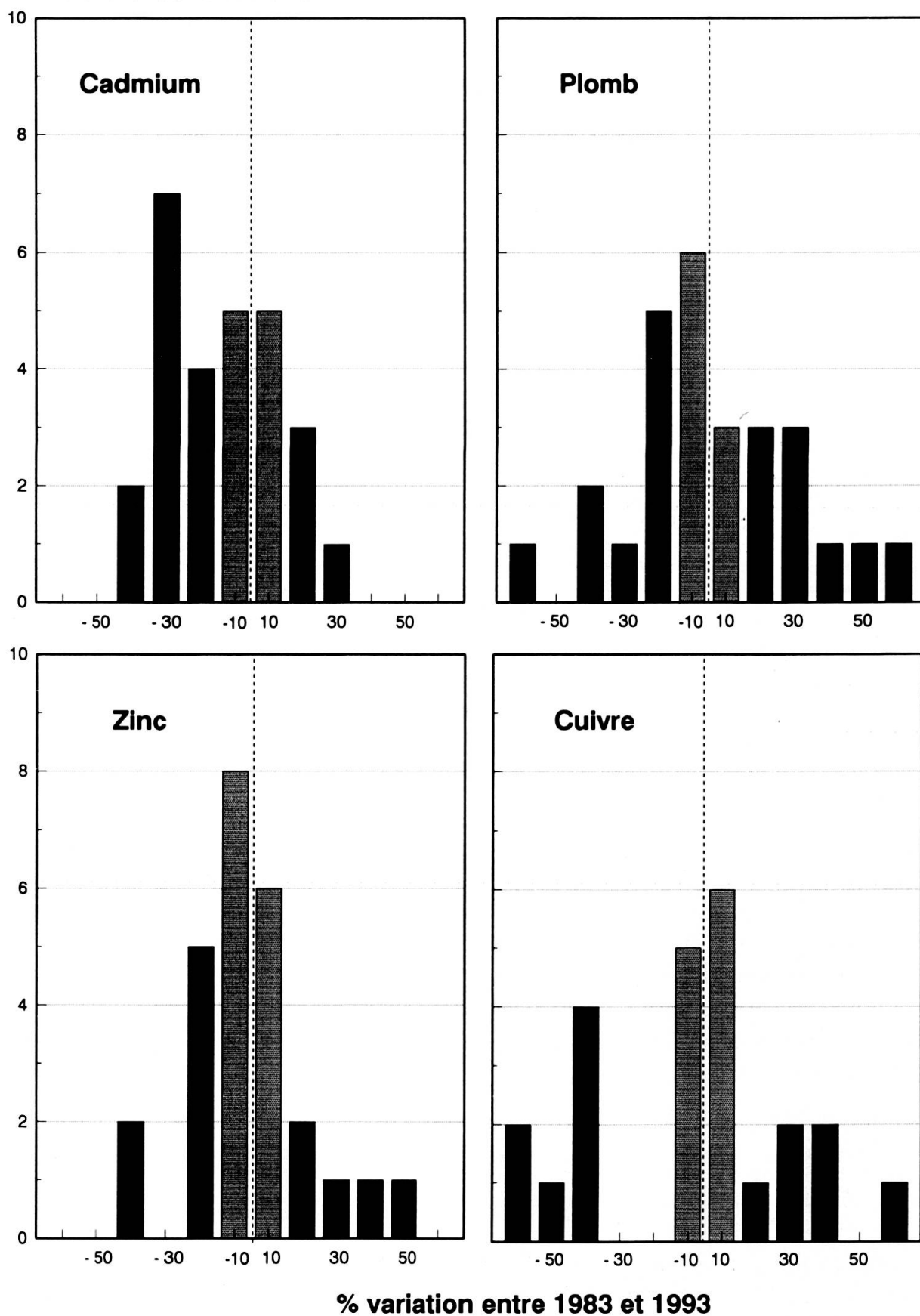
Nous allons maintenant essayer de quantifier les flux de cadmium afin de vérifier cette observation. Nous avons mesuré les immissions [5] de cadmium au voisinage de l'usine.

De 1988 à la fin 1993, il est retombé en moyenne de 1,9 à 2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{j}$. Cette valeur correspond aux mesures effectuées durant ces 6 dernières années, on peut donc estimer qu'il est au moins retombé 2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ chaque jour depuis 10 ans, soit 7,3 mg/m^2 en 10 ans. Sur 1 m^2 de sol (en admettant une densité moyenne de 1) et si tout le cadmium est accumulé dans les 20 premiers centimètres (notre profondeur de prélèvement), on peut calculer l'enrichissement des sols voisins de l'usine. Cet enrichissement est de 7,3 mg de cadmium dans 200 kg de terre, soit une variation de 0.04 ppm en dix ans. Cette valeur est dans la marge de sensibilité de notre méthode d'analyse. En fait, les sols voisins de l'usine que nous avons étudiés sont en majorité des sols cultivés, labourés sur 40 cm au minimum, donc homogénéisés. Il faut alors prendre en compte cette profondeur pour effectuer le calcul précédent, ceci nous conduit à observer une variation très faible de la teneur en cadmium, 0.02 ppm de plus en 10 ans, que nous ne pouvons pas détecter par notre méthode d'analyse. En 1983 de nouveaux électrofiltres ont été installés et pourrait expliquer ces retombées très faibles.

FIG. 2

Histogramme présentant le nombre d'échantillons en fonction des variations de concentration entre 1983 et 1993. Les sols ont été choisis dans un rayon de 2 km sous les vents dominants (ouest et nord-est).

Nombre d'échantillons



Les sols genevois non contaminés contiennent en moyenne 0.25 ppm de cadmium, tandis que nous avons mesuré à proximité de l'usine des concentrations maximum

	Verbois	Peney	Allondon
1988	3.3	2.8	0.7
1989	1.8	1.3	0.5
1990	1.7	1.2	0.3
1991	2.4	1.7	0.3
1992	3.5	2.9	0.5
1993	1.3	1.3	0.4

TAB. IV

Immissions de cadmium mesurées ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{j}$) selon l'ordonnance Fédérale OPair, depuis 1988.

proches de 0.75 ppm, ce qui correspond à un enrichissement des sols de 0.50 ppm, survenu entre 1965 (date de mise en service de l'usine) et 1983, soit en 18 ans. Cette augmentation de concentration dans les sols correspond à des retombées moyennes en cadmium de $30 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{j}$, si l'on néglige de lessivage. En résumé, tout s'est passé comme s'il était retombé pendant 18 ans, de 1965 à 1983, environ 15 fois plus de cadmium que ne le prévoit l'ordonnance OPair [7]. Nous avons également vérifié qu'il n'y a pas eu d'épandage de boues d'épuration sur les terrains étudiés. S'il en eut été ainsi, il est évident que nos conclusions ne seraient plus valables. L'apport de cadmium par l'intermédiaire d'engrais a aussi été envisagé. L'analyse de prélèvements sur des terrains non cultivés, donc sans apport d'engrais, confirme le bien fondé de nos conclusions.

A partir des résultats d'analyses (10 points de prélèvement pour chacune des années), nous avons pu calculer que dans une zone d'un kilomètre autour de l'usine, les concentrations de cadmium ont diminué en moyenne de 0.07 ppm en 10 ans. Nous avons vu plus haut que l'apport dû aux immissions est de 0.04 ppm, le lessivage est donc de 0.11 ppm en 10 ans, soit 0.01 ppm par an.

Les concentrations moyennes observées dans ces sols en 1993 sont voisines de 0.60 ppm, si le lessivage et les immissions restent constants durant cette période, il faudrait attendre au moins 40 ans pour que les sols retrouvent leur teneur en cadmium d'avant la mise en service de l'usine.

2. Plomb

Ce métal est présent dans les émissions de l'usine [6]. D'après la figure 1, on ne peut pas mettre en évidence une accumulation de plomb, bien que les valeurs d'analyses soient proches de la valeur indicative Osol (50 ppm) à proximité de l'usine. On constate avec la figure 2 une certaine stabilité des concentrations du plomb dans les sols au cours de ces dernières années.

3. Zinc

Le cas du zinc est intermédiaire au cas du cadmium et du plomb. En effet, on peut relever dans une zone de 2 km, de fortes variations de concentrations (figure 1). Il faut noter cependant que les concentrations de zinc dans les sols étudiés sont bien inférieures à la valeur indicative Osol (200 ppm).

La figure 2, ne nous permet pas de montrer des variations importantes au cours de ces dernières années.

4. Cuivre

Contrairement aux autres métaux, le cuivre n'est pratiquement pas rejeté par la cheminée, et l'apport est essentiellement d'origine agricole, lié aux traitements des vergers et des vignes. Plus d'un quart des sols analysés dépassent la valeur indicative Osol (50 ppm). Il faut noter que nous avons même mesuré quelques valeurs comprises entre 200 et 300 ppm, dans certains vignobles.

La figure 1 démontre l'absence d'impact du cuivre lié à l'usine.

Sur la figure 2, on constate que les variations positives et négatives s'équilibrent, la concentration du cuivre dans les sols étant relativement stable.

CONCLUSIONS

Ce travail a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un nébuliseur ultrasonique qui accroît la sensibilité de l'analyse par ICP-AES.

La méthode présentée est très simple et se prête à de grandes séries d'analyses en utilisant peu de réactifs. Elle nous permet de juger des variations de concentrations de métaux lourds dans les sols à des niveaux de grandeur proches des valeurs indicatives Osol, pour huit des dix métaux proposés. Les résultats obtenus pour l'analyse de terres de référence montrent que cette technique offre une bonne précision pour des concentrations plus de 10 fois supérieures à celles correspondantes aux limites de détection. L'exactitude est satisfaisante et correspond à celle obtenue par les laboratoires ayant participé à l'élaboration de ces terres de références.

Nous avons présenté la distribution du cadmium, du plomb, du zinc et du cuivre dans les sols au voisinage de l'usine, car ces métaux se trouvent en concentration importante contrairement aux autres métaux analysés, tels que le cobalt, le chrome, le molybdène et le nickel.

Les retombées en zinc sont environ 50 fois plus importantes [6] que celles du cadmium, mais comme la concentration en zinc dans les sols est environ 150 fois plus grande, il devient évident que l'impact de l'usine est beaucoup moins marqué.

Pour le plomb, les retombées sont environ 20 fois plus importantes que celles du cadmium, mais sa concentration dans les sols est environ 100 fois plus forte, ce qui conduit à un impact encore moins marqué; il est vrai que les contaminations par le plomb ont également d'autres origines plus diffuses.

D'après nos résultats, l'impact du cadmium ne date pas de ces 10 dernières années, mais certainement des premières années de mises en service de l'usine. L'absence de réglementation en matière de rejets dans l'environnement durant cette période a favorisé la contamination des sols aux environs de cette usine.

RÉSUMÉ

Des prélèvements de sol, au voisinage d'une usine d'incinération, ont été effectués sur une période de dix ans. L'analyse des métaux lourds a été réalisée par ICP-AES. L'utilisation d'un nébuliseur ultrasonique a permis de mesurer simultanément 8 des 10 métaux figurant dans l'ordonnance fédérale Osol, avec une excellente sensibilité. Le cadmium est l'élément le plus significatif pour mettre en évidence l'influence de l'usine sur la qualité des sols.

MOTS CLÉS:

Sol, métaux lourds, ICP-AES.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MARTIN, M., ROBIN, D., RAMSEYER, S. & HAERDI, W. (1988). «Etude des immissions autour de l'usine d'incinération des Cheneviers: Métaux lourds dans le sol et le vignoble genevois». *Archs Sci. Genève* 41(2), 229-244.
- [2] Ordonnance sur les polluants du sol (Osol), 1986. Edité par la Chancellerie fédérale.
- [3] MARSHALL, J., RODGERS, G. & CAMPBELL, W. (1988). «Myers-Tracy signal compensation in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with high dissolved solids solutions». *Journal of analytical atomic spectrometry*, 3.
- [4] HALEN, Henri: «Distribution et cinétique de mobilisation du cadmium dans le sol». Thèse présentée à Louvain-la-Neuve (B), le 11.10.1993.
- [5] MARTIN, M., ROBIN, D. & HAERDI, W. (1991). «Les feuilles de chêne, bioindicateur des immissions en cadmium, application au voisinage d'usines d'incinération d'ordures». *Archs Sci. Genève* 44(2), 253-264.
- [6] MARTIN, M., ROBIN, D. & HAERDI, W. (1994). «Les feuilles de chêne, bioindicateur des immissions en métaux lourds». *Archs Sci. Genève* 47(1), 1-10.
- [7] Ordonnance sur les polluants de l'air (Opair), 1985. Edité par la chancellerie fédérale.