



Origines des HAP dans les milieux aquatiques

Bilan des méthodes d'identification des sources applicables au domaine de l'eau et premier choix des profils caractéristiques appropriés

Rapport Final

Fabrizio Botta

**Alexandre Albinet
Emmanuelle Ughetto
Eva Leoz-Garzandia**

Avril 2014

- **AUTEURS**

Fabrizio BOTTA,

Ingénieur R&D Qualité de l'eau (INERIS),
fabrizio.botta@ineris.fr

Leoz Eva,

Responsable d'unité CIME (INERIS)

Alexandre Albinet,

Ingénieur R&D Qualité de l'air (INERIS),

Emmanuelle Ughetto,

Ingénieur R&D Qualité de l'eau (INERIS),

- **CORRESPONDANTS**

Onema :

Pierre-François STAUB

Charge de mission

Direction de l'action scientifique et technique

pierre-francois.staub@onema.fr

Référence du document : DRC-14-136861-01815A

Approbation INERIS	Approbation ONEMA
M. Nicolas Alsac Direction DRC 16/04/2014	M. Pierre-François Staub Direction DAST JJ/MM/AAAA

Droits d'usage : [par ex. accès libre ou accès réservé à XXX]

Niveau géographique : [un seul choix entre : mondial, national, régional, départemental, communal]

Couverture géographique : [administrative : indiquer le ou les pays, région, département ou commune ; citations locales : indiquer les noms de cours d'eau, plan d'eau, masse d'eau, bassin hydrographique]

Niveau de lecture : [plusieurs choix possibles entre : scolaires, citoyens, professionnels, experts]

[

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur. La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur. Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

• RESUME

L'étude réalisée en 2013 s'intègre dans les travaux du plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques qui prévoit, dans son action 17, la valorisation et la poursuite des études permettant de mieux connaître les sources de pollution et leur devenir dans l'environnement pour établir des bilans des sources de contamination.

La directive cadre sur l'eau (DCE), qui établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux de transition (eaux estuariennes) et des eaux côtières, dresse une liste de substances prioritaires, parmi lesquelles des HAP, pour assurer la bonne qualité des eaux. Pour un site de surveillance donné, l'état chimique est évalué par rapport au respect des normes de qualité environnementales (NQE) pour 41 substances. Le bon état chimique n'est atteint que lorsque l'ensemble des concentrations en substances ou famille de substances ne dépasse pas les NQE. Les substances les plus déclassantes (ne respectant pas les NQE) sont majoritairement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés organiques présents dans l'ensemble des compartiments environnementaux, et notamment le benzo[g,h,i]pérylene et l'indeno[1,2,3-cd]pérylene.

Dans ce contexte, l'ONEMA a sollicité l'INERIS pour réaliser un panorama de l'ensemble des voies de transfert des HAP vers les milieux aquatiques avec comme objectifs de :

- Recenser les connaissances actuelles sur la problématique des sources des HAP, réglementés ou non, dans les différents compartiments liés aux milieux aquatiques,
- Mettre en évidence, les leviers possibles concernant les méthodologies existantes pour la compréhension des sources.

Pour mener à bien cette étude, une recherche bibliographique approfondie a tout d'abord été réalisée. Elle a principalement porté sur les publications scientifiques et les thèses ainsi que sur la « littérature grise » telle que les rapports publiés par des organismes travaillant sur le sujet ou des actes de congrès. Parallèlement, des entretiens ont été menés avec des acteurs identifiés comme clés dans les thématiques étudiées (INERIS, Seine-Aval, Universités).

L'analyse et la synthèse des informations et des données récoltées grâce à ces recherches ont permis de faire un point sur l'état des connaissances actuelles sur les différentes méthodologies utilisées pour la compréhension des sources de HAP dans les milieux aquatiques. La variabilité des sources, des stocks et des voies de transferts des HAP rend particulièrement complexe la compréhension de leur cycle dans l'environnement. Il en ressort notamment les points essentiels suivants :

- Beaucoup de données et de travaux sont disponibles sur les profils et les indices moléculaires, surtout dans l'eau et dans les sédiments. Cependant, il a été observé que les profils et les indices n'étaient pas toujours conservatifs pour une même origine et des profils similaires pouvaient être observés sur des sites influencés, a priori, par des sources différentes.
- Au niveau international, des études assez récentes identifient le traçage isotopique comme la méthode la plus fiable pour déterminer l'origine des HAP dans l'eau et dans les sédiments ; Il a été montré que les $\delta^{13}C$ des HAP, en complément de données moléculaires, permettent de différencier les origines de ces composés.
- D'autres méthodes basées sur des traitements statistiques commencent à faire leur apparition dans des revues spécifique au compartiment air (notamment PMF). Peu utilisées à ce jour dans la matrice eau, il est difficile à ce stade de tirer des conclusions quant à leur pertinence dans l'eau.

• MOTS CLES : HAP, SOURCES, PROFILS MOLECULAIRES, TRAÇAGE ISOTOPIQUE

- **ABSTRACT**

The study conducted in 2013 fits into the work of the national action plan to fight against the pollution of the aquatic environment which provides in Action 17 further studies to better understand the sources of pollution and their fate in the environment to establish sources of contamination.

Framework Directive (WFD) establishes a common policy for the management of inland surface waters, groundwater, transitional waters (estuarine) and coastal waters, a list of priority substances, including which PAHs, to ensure good water quality. For a given site, the chemical status is assessed in relation to compliance with environmental quality standards (EQS) for 41 substances. Good chemical status is achieved when all concentrations of substances or group of substances does not exceed the EQS. The most downgrading substances (above the EQS threshold) are mainly polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic compounds present in all environmental compartments, including benzo [g, h, i] perylene and indeno [1,2,3]- cd pyrene.

In this context, ONEMA identified INERIS to achieve an overview of all pathways of PAHs to the aquatic environment and their potential source with the following objectives:

- Identify current knowledge on the issue of sources of PAHs, regulated or not, in various water related aquatic compartments;
- Identify the lack of knowledge on the methodology of sources understanding to identify the needs of future work and prospects for action and research that could be undertaken in the short and medium term.

To carry out this study, a comprehensive literature research was performed. This investigation was focused on scientific publications and theses as well as reports by national organizations working on the subject or conference proceedings. Meanwhile, interviews were conducted with key stakeholders and researchers identified in the thematic study.

The analysis and synthesis of information and collected data from this research has an update on the current state of knowledge on the different methodologies used in the world for understanding the sources of PAHs to aquatic environments. Variability sources, stocks and tracks transfers of PAHs makes them particularly complex understanding of their life cycle in the environment.

This work shows in particular the following key points:

- Lots of data and studies are available on profiles and molecular evidence, especially in water and sediments. However, it was observed that the profiles and the indices are not always kept to the same origin and similar patterns could be observed while the sources selected sites are *a priori* different.
- In international literature, fairly recent studies identify isotope tracing as the most reliable method to determine the origin of PAHs in water and sediment, it has been shown that d13C PAHs, in addition to molecular data, origins allow differentiation of these compounds.
- Other statistical methods begin to be published in journals specific to air compartment (including PMF), but very little study are available at the moment on the water matrix to establish any conclusions about the efficacy of these methods.

- **KEY WORDS : HAP, SOURCES, MOLECULAR RATIO, ISOTOPES**

- **SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE** [4 pages maximum]

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	8	
2. CARACTERISTIQUES DE CES COMPOSEES	9	
3. SOURCES POTENTIELLES DE CONTAMINATION PAR LES HAP	10	
3.1. VOIES D'INTRODUCTION DANS L'ENVIRONNEMENT	10	
3.2. SECTEURS D'ACTIVITES CONTRIBUANT AUX EMISSIONS EN FRANCE	11	
3.3. DEPOTS ET RETOMBES ATMOSPHERIQUES	12	
3.4. LES SOLS (RUISSELLEMENT ET LESSIVAGE DES SOLS).....	12	
3.5. REJETS INDUSTRIELS	13	
3.6. EAUX PLUVIALES EN MILIEU URBAIN	15	
3.7. EAUX USEES	17	
3.7.1. LES DECHETS GRAISSEUX.....	17	
3.7.2. LA CUISSON DES ALIMENTS	17	
3.8. EPANDAGES DES BOUES	18	
4. OUTILS D'IDENTIFICATION DES SOURCES : APPROCHE MOLECULAIRE	19	
4.1. INDICES ET PROFILS MOLECULAIRES	19	
4.2. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP).....	23	Supprimé : 22
4.3. POSITIVE MATRIX FACTORIZATION (PMF)	23	Supprimé : 22
4.4. LE MODELE CHEMICAL MASS BALANCE (CMB).....	23	
4.5. MODELE UNMIX.....	24	
4.6. COMPOSITION ISOTOPIQUE MOLECULAIRES (13C/12C).....	24	
4.7. COUPLAGE APPROCHE ISOTOPIQUE AVEC METHODES STATISTIQUES	27	Supprimé : 26
5. APPLICATION ET EVALUATION DE LA ROBUSTESSE DE CERTAINS METHODES IDENTIFIEES DANS LA BIBLIOGRAPHIE	28	Supprimé : 27
6. CONCLUSIONS	32	Supprimé : 31
7. GLOSSAIRE	34	Supprimé : 33
8. BIBLIOGRAPHIE	35	Supprimé : 34
9. TABLE DES ILLUSTRATIONS	43	Supprimé : 42
10. ANNEXE 1 : CLASSEMENT PAR ORDRE ALPHABETIQUE DES HAP ET DETAIL DES SOURCES ANTHROPIQUES (INERIS, 2005)	44	Supprimé : 43

1. INTRODUCTION

Les HAP ont été identifiés parmi les substances les plus déclassantes de l'état chimique des cours d'eau français (Rapportage ONEMA, 2010). Le présent rapport a pour but de recenser les méthodologies actuellement mises en œuvre pour la compréhension des sources et de voies de transfert des HAP en France. Il a plus précisément pour objectifs de :

- Rappeler les principaux faits concernant les HAP (état de la contamination des milieux, les voies de contamination et les sources d'émissions) ;
- Lister les méthodes actuellement employées pour établir la contribution des sources potentielles aux niveaux des HAP observés dans le milieu aquatique ;
- Tester sur un jeu de données fiable quelques méthodes de compréhension des sources.

Les HAP sont des molécules organiques comportant plusieurs cycles benzéniques. A l'exception du naphthalène, les HAP sont des composés peu solubles dans l'eau et peu volatils. Ils se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux. Ce sont des molécules neutres, très réduites et hydrophobes.

Les HAP ont trois grandes origines : pyrolytique (combustion de matériel organique par les industries, transports, incinérateurs, incendies, volcans...), pétrogénique (bruts pétroliers et dérivés) et diagénétique (transformation des sédiments en pétrole). Leur formation peut ainsi être naturelle (feux de forêt, volcanisme, suintements,...), mais la majorité des HAP aujourd'hui retrouvés dans l'environnement provient d'activités humaines.

Les HAP sont une famille de composés très nombreux, au sein de laquelle les molécules prises en compte explicitement par la DCE en tant que substances prioritaires ou substances dangereuses prioritaires sont les suivantes :

Substances prioritaires :

- Naphtalène : principalement utilisé en tant qu'intermédiaire chimique pour une large variété de produits (colorants, super plastifiant pour additifs de béton, pesticides non-agricoles, celluloids, solvants, lubrifiants, préservatif de bois (ex :Créosote), asphalte,...).
- Anthracène : les utilisations sont très spécifiques (industrie de la pyrotechnie, laboratoires de recherche scientifique) ;
- Fluoranthène : pas d'utilisations commerciales connues ;

Substances dangereuses prioritaires :

- Benzo[a]pyrène ;
- Benzo[b]fluoranthène ;
- Benzo[k]fluoranthène ;
- Benzo[g,h,i]pérylène;
- Indéno[1,2,3-cd]pyrène.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Pour un site de surveillance donné, l'état chimique est évalué par rapport au respect des normes de qualité environnementales (NQE) pour 41 substances visées par l'article 16 de la DCE. L'état chimique ne prévoit que deux classes de qualité : bon et mauvais, selon où l'on se situe par rapport aux NQE de chaque substance ou famille de substances, aussi bien en concentration moyenne annuelle qu'en concentration maximale admissible dans l'eau. Le bon état chimique n'est atteint que lorsque l'ensemble des concentrations en substances ou famille de substances ne dépasse pas les NQE. Parmi les HAP, les deux composés engendrant le plus grand nombre de déclassement des masses d'eau (ne respectant pas les NQE) sont notamment le benzo[g,h,i]pérylène et l' indéno[1,2,3-cd]pyrene.

2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES HAP

Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés conditionnent leur comportement dans l'environnement. Les composés de faible poids moléculaire sont légèrement solubles dans l'eau et la solubilité diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) qui traduit l'affinité des composés pour la matière organique, varie en sens inverse (Tableau 1).

Tableau 1 : Propriété physico-chimique des 16 HAP de la liste US-EPA

Composés	Nombre de cycle	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (mg/L à 25°C)	Log K_{ow}	Pression de vapeur (Pa)
Naphtalène	2	128,20	31	3,37	36,8
Acénaphène	3	154,20	3,8	3,92	1,52
Acénaphylène	3	152,20	16,1	4,06	4,14
Fluorène	3	166,20	1,9	4,18	0,715
Phénanthrène	3	178,20	1,1	4,50	0,113
Anthracène	3	178,20	0,045	4,45	0,0078
Fluoranthène	4	202,30	0,26	5,20	$8,72 \cdot 10^{-3}$
Pyrène	4	202,30	0,123	4,88	0,0119
Benzo (a)anthracène	4	228,30	0,011	5,70	$6,06 \cdot 10^{-4}$
Chrysène	4	228,20	0,002	5,61	$8,4 \cdot 10^{-7}$
Benzo(e) pyrène	5	252,30	0,004	7,40	ND
Benzo (b) Fluoranthène	5	252,30	0,0015	6,50	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Benzo (k) Fluoranthène	5	252,30	0,0008	6,80	$4,12 \cdot 10^{-6}$
Benzo (a)pyrène	5	252,30	0,0038	6,31	$2,13 \cdot 10^{-5}$
Dibenzo (a, h) anthracène	5	278,40	0,0006	6,50	$9,16 \cdot 10^{-8}$
Benzo (g, h, i) pérylène	6	276,30	0,00026	7,20	$2,25 \cdot 10^{-9}$
Indeno (1, 2, 3-c, d) pyrène	6	276,30	0,0005	ND	$1,3 \cdot 10^{-8}$

ND: non disponible

Log K_{ow} : coefficient de partage octanol-eau

Les différences de propriétés physico-chimiques entre les HAP influencent leur cycle géochimique. Les HAP sont des composés ubiquistes présents dans tous les compartiments environnementaux : atmosphère, colonne d'eau, biota, sédiment, sols. Cette large distribution est due à leur grande stabilité et multiplicité de sources. Leur distribution dans l'environnement résulte de multiples processus abiotiques et biotiques, contrôlés par leurs propriétés physico-chimiques : volatilisation, transport à longue distance, dépôt atmosphérique, adsorption sur les particules, sédimentation, bioaccumulation, activités microbiennes, oxydation chimique et photooxydation. Aujourd'hui, les HAP sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (Figure 1).

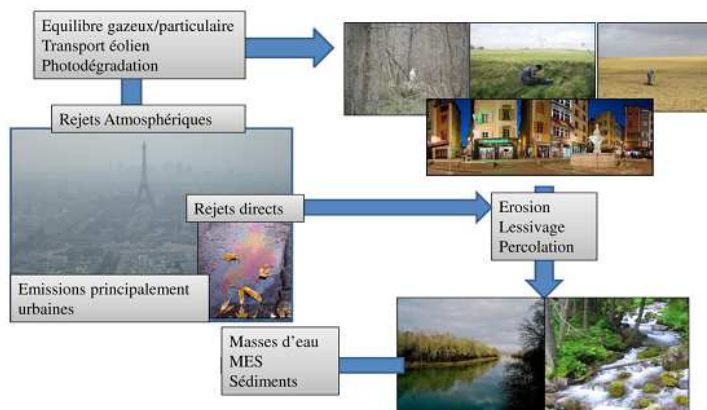


Figure 1 : Exemple du cycle des HAP (d'après Gauteuille et al., 2011)

Dans l'air ou dans l'eau, ils se répartissent sous forme gazeuse/aqueuse et particulaire. Dans les deux cas, les HAP les plus lourds vont se lier rapidement et presque exclusivement à la phase particulaire.

Les HAP volatils peuvent eux, parcourir plusieurs dizaines de kilomètres avant de se déposer sur les sols. Une fois retombés, les HAP ont tendance à se lier à la matière organique. Ces retombées sont fonction de la couverture des sols.

Les HAP se retrouvent dans l'environnement en très grande majorité sous forme particulaire : les pourcentages varient de 79 à 97 % selon le composé étudié (Hoffman et al. 1984, Marsalek 1990), parfois même les teneurs dans la fraction dissoute sont inférieures au seuil de détection des appareils d'analyse. La distribution des HAP en fonction de la granulométrie des particules est encore controversée : Marsalek (1990) a trouvé une distribution relativement uniforme, tandis que les autres études, plus nombreuses, indiquent que les HAP sont fixés de préférence sur les particules inférieures à 60 µm (Hoffman et al. 1984, Kari et Herrmann 1989).

Selon Hoffman et al. (1984), et par comparaison avec d'autres recherches, les particules comprises entre 125 et 250 µm et les particules inférieures à 45 µm présentent les plus fortes charges en HAP. Ils considèrent que le premier pic correspond aux HAP d'origine pétrolière fixés sur les solides des chaussées, tandis que le deuxième pic correspond aux HAP d'origine pyrolytique transportés par les particules fines de l'atmosphère.

3. SOURCES POTENTIELLES DE CONTAMINATION PAR LES HAP

3.1. VOIES D'INTRODUCTION DANS L'ENVIRONNEMENT

Ces pollutions en HAP présentent une forte hétérogénéité liée aux différentes d'activités humaines et peuvent être locales, diffuses, chroniques, accidentelles ou résiduelles. Cette variabilité des sources rend très complexe la compréhension du cycle biogéochimique des HAP dans l'environnement. Les HAP sont émis dans l'environnement via des phénomènes naturels et via les activités anthropiques, ces dernières ayant été estimées comme sources principales (Eisler, 1987 ; Baek et al., 1991).

Les HAP pyrolytiques sont émis principalement au niveau des zones urbaines dans l'atmosphère. Il s'établit alors un équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Une fois dans l'atmosphère, les HAP peuvent être photo-oxydés. En fonction de leurs liaisons aux particules, les HAP peuvent être protégés de la photolyse. Avec les mouvements des masses d'air, les HAP sont transportés avec une sédimentation plus rapide de la phase particulaire. Dans les sources anthropiques, ce sont les HAP provenant des combustions incomplètes qui dominent. Elles comprennent les échappements des moteurs thermiques diesel et essence, les combustions de charbon, fioul, bois, et gaz (modes de chauffage résidentiels). Une autre source en HAP est le raffinage du pétrole.

Les HAP pétrogéniques sont généralement émis de manière plus directe (sans passer par l'atmosphère) dans l'environnement, que ce soit par le réseau routier, l'épanchement d'huile de vidange ou l'épandage des boues issues de stations d'épuration. Ces dernières peuvent aussi contenir des HAP d'origines pyrolytiques issues des eaux usées de réseaux unitaires. Avec les précipitations, les HAP sont lessivés ou érodés avec les particules de sols et ruissellent jusqu'aux cours d'eau ou un nouvel équilibre va s'établir entre la phase aqueuse, la phase particulaire et les sédiments de surface.

Lors de l'incinération des ordures ménagères, des HAP sont également émis. Ils pourront se retrouver alors concentrés dans les boues de station d'épuration par lessivage, à partir des revêtements routiers, goudron ou asphalte (qui en libèrent lors de leur fabrication, mais qui également en contiennent). Il y aura également émission de HAP lors de la cokéfaction, gazéification, distillation du charbon. Enfin des HAP sont contenus dans les huiles d'imprégnation servant au traitement du bois et les huiles moteurs usagées. Les feux de forêt peuvent être une source non négligeable de HAP dans certaines régions du monde, notamment au Canada où ils représenteraient jusqu'à 47 % des émissions atmosphériques (Environnement et Santé Canada, 1988).

Les proportions de HAP pétrogéniques et diagénétiques introduits par des processus naturels sont difficiles à estimer mais semblent toutefois n'impacter que de relatives petites surfaces (Bouloubassi et Saliot, 1993) ; la majorité des produits fossiles sont piégés en profondeur sous de nombreuses couches de roches, une part minoritaire de ces produits uniquement est localisée proche de la surface terrestre.

L'introduction des HAP pétrogéniques a lieu sur une échelle géographique plus restreinte, à un niveau "local" ; les suintements naturels de pétrole et les marées noires accidentelles en mer en sont les principales causes d'après Crespo, 2009 (Exxon Valdez, 1989 ; Erika, 1999 ; Prestige ; 2002), Selon Eisler (1987) les déversements accidentels de produits pétroliers sont les sources majeures d'entrée de HAP aux États-Unis ; cette estimation ne tenait pas compte néanmoins des activités automobiles et

industrielles que des études plus récentes ont estimé comme supérieures (Baek et al., 1991 ; National Academy of Sciences of US, 2002).

3.2. SECTEURS D'ACTIVITES CONTRIBUANT AUX EMISSIONS DANS L'AIR AMBIANT EN FRANCE

En France six sources majoritaires d'émissions des HAP dans l'air sont identifiées, qui sont par ordre d'importance en 2011 (CITEPA 2013):

- le résidentiel/tertiaire (61%) du fait essentiellement de la combustion de la biomasse,
- le transport routier (30%), en particulier les véhicules diesel,
- l'industrie manufacturière (4%),
- l'agriculture/sylviculture (3%),
- la distribution et la transformation d'énergie (1%),
- les autres modes de transport hors routier (1%).

Entre 1990 et 2011, les émissions ont diminué de 53% (-21 t). Cette baisse est observée sur l'ensemble des secteurs qui contribuent aux émissions, sauf pour le transport routier du fait de la croissance du trafic et de la pénétration des véhicules diesel dans le parc. Le parc des véhicules nautiques motorisés a également fortement évolué avec une généralisation des dispositifs d'échappements à injection d'eau et des moteurs hors bords 2 ou 4 temps.

L'évolution des émissions suit d'assez près celle des conditions climatiques, traduisant ainsi le lien entre les émissions et la consommation d'énergie fossile comme le reflète l'année 1991 qui constitue le pic des émissions sur la période.

L'augmentation des émissions en 2010 par rapport à 2009 est essentiellement due à l'augmentation de la consommation de bois dans le secteur du résidentiel/tertiaire (année défavorable au plan climatique). La pénétration d'appareils de combustion de biomasse plus performants, notamment en renouvellement d'appareils anciens, dans le secteur domestique devrait conduire à réduire progressivement les émissions dans le futur. Le fluoranthène est la substance la plus émise par le secteur résidentiel, suivie par le benzo[a]anthracène et par le benzo[b]fluoranthène (Figure 2).

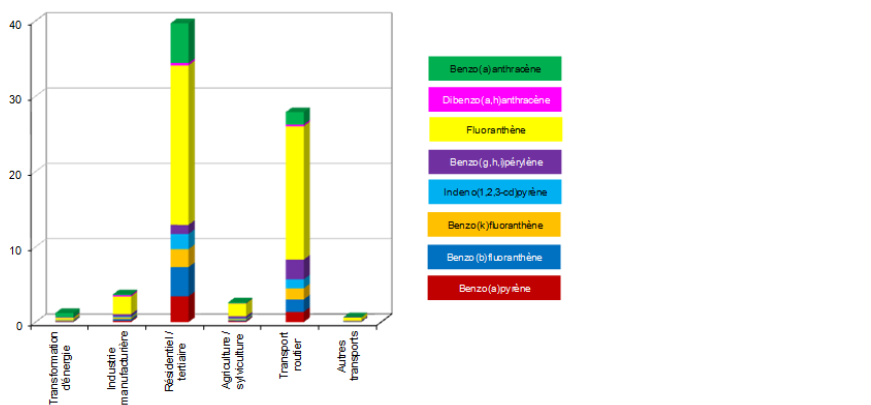


Figure 2 : Répartition des émissions par secteur en France Métropolitaine

La production, l'usure et l'incinération des pneumatiques sont également des sources d'introduction des HAP dans l'environnement. Afin de dissoudre et diluer le caoutchouc, les huiles hautement aromatiques présentent les meilleurs pouvoirs solvant, et sont ainsi utilisées dans les processus de fabrication des pneumatiques (UE, 2005a). Un pneu peut contenir 200 à 600 g d'huile, et ainsi de 0,1 à 0,3 g de HAP pour des huiles contenant 500 mg.kg⁻¹ de HAP (BLIC1, 2005).

Les industries sidérurgiques et métallurgiques peuvent causer l'émission de moins de 0,1 mg de HAP à près de 1 000 mg de HAP par tonne d'acier liquide produit (source : INERIS, 2006). La production française et mondiale d'acier était d'environ 18 et 1 326 Mt respectivement en 2008 (fédération française de l'acier, 2008), pouvant ainsi générer des apports annuels en HAP de 2 kg à 20 t en France. Les activités de cokerie sont en déclin en Europe et en France ; environ 5 000 t ont été produites annuellement dans les années 2000 en France (source : INERIS, 2006).

Le naphtalène et l'anthracène sont largement produits (15 000 et 550 t.an⁻¹ en France respectivement) et sont fréquemment utilisés dans les synthèses organiques (phtalates, vitamine K), dans diverses

formulations et solvants (peintures, teintures, plastifiants, désinfectants, pharmaceutiques), ainsi qu'en usage domestique (répulsifs d'insectes) (INERIS, 2006b). Ces deux HAP sont également utilisés depuis quelques années dans la synthèse des cellules photovoltaïques pour leurs faibles coûts et grande stabilité (Huang et al., 2009). L'ensemble de ces productions et utilisations sont autant de sources potentielles diffuses des HAP dans l'environnement.

3.3. DEPOTS ET RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

Le transfert des HAP entre l'air et le sol peut s'effectuer de deux manières : le dépôt atmosphérique humide dû aux précipitations, et le dépôt atmosphérique sec (qui correspond à la sédimentation des particules en suspension dans l'atmosphère). Par exemple, la contamination des sédiments lacustres par les HAP peut s'effectuer de manière directe par sédimentation sans latence des dépôts atmosphériques secs ou humides (Bodnar et al., 2004). Le taux de contamination des sols et sédiments par les dépôts humides sera plus important que par les dépôts atmosphériques secs (Bodnar and Hlavay, 2005). Une variation saisonnière des transferts de HAP entre l'air et les sols et/ou les sédiments a été montrée. La déposition des HAP sur les sols est plus importante en hiver (Bodnar et al., 2004) ; (Masih and Taneja, 2006) ; (Wu et al., 2005a). Cette variation serait attribuée aux émissions des HAP d'origine pyrolytique et aux conditions météorologiques. Plus la température diminue, plus les HAP auront tendance à être présents en phase particulaire (Wu et al., 2005b).

Certains HAP tels que l'acénaphthène et le pyrène se volatilisent rapidement de l'eau et se retrouvent dans l'air sous forme vapeur. Pour d'autres, la volatilisation va se trouver en concurrence avec leur capacité à s'adsorber sur la matière en suspension, c'est le cas de l'anthracène, du benzo[b]fluoranthène, du benzo[k]fluoranthène et du fluorène dont la volatilisation sous sa forme non adsorbée n'est pas rapide mais s'avère également importante. Généralement, les autres HAP se trouveront dans l'air sous forme particulaire, et dans l'eau adsorbés aux sédiments. Pour ces derniers, il n'existera donc pas d'échange entre eau et air (INERIS, 2005).

D'après les travaux de thèse de Motelay-Massei (2003), le ratio urbain / rural mis en évidence dans l'atmosphère s'accroît dans les retombées atmosphériques. Les flux des dépôts totaux sont ainsi 5,2 fois plus importants en milieu urbain par rapport au milieu agricole. Cette constatation peut s'expliquer par la nature des émissions. Les sources en milieu urbain (chauffage résidentiel, trafic automobile) sont en effet beaucoup plus riches en HAP particuliers, qui est mieux lessivés dans l'atmosphère.

Il est possible que le transport longue distance de HAP ait un impact sur les concentrations de HAP dans les eaux de surface mais cet impact n'est pas nécessairement immédiat, et quasiment impossible à quantifier. Un travail effectué par l'INERIS en 2012 a consisté à montrer des corrélations entre le compartiment eaux (mesures de HAP dans les eaux) et le compartiment air (dépôts modélisés de HAP et émissions atmosphériques de HAP). Une corrélation positive mais limitée (0,2-0,3) a été observée entre les concentrations dans les eaux et les retombées atmosphériques de B[a]P lorsque ces dernières étaient cumulées sur des surfaces de taille uniforme (maille ou cercle) autour des sites de mesure. Cette corrélation est sensiblement plus faible pour le B[b]F et B[k]F. Elle est quasi nulle lorsque les retombées étaient cumulées par bassin versant. Aucune corrélation n'a été relevée entre les HAP mesurés dans les eaux et les émissions locales de HAP dans le voisinage des sites de mesure (INERIS, 2012).

3.4. LES SOLS (RUISSELLEMENT ET LESSIVAGE DES SOLS)

De nombreux HAP s'associent aux régions hydrophobes (minéraux argileux,...) de la matière organique du sol à cause de leur faible solubilité dans l'eau (Qiu et al., 1994) et deviennent alors moins biodisponibles pour le transfert et la dégradation (Shann et Boyle, 1994). Ce processus d'adsorption étant réversible, ces sols pourront, à long terme désorber les HAP dans l'eau souterraine, l'eau de surface et l'air (Anderson et al., 1997). Les composés les plus légers comme le naphthalène peuvent être sujet à une volatilisation depuis le sol (Anderson et al., 1997). Pour la plupart des HAP, la volatilisation à partir de sols humides ou secs ne sera pas un processus significatif (INERIS, 2005).

L'érosion, le lessivage des particules de sol et leur dispersion par le vent peuvent entraîner les HAP présents dans les sols vers les autres compartiments (Joner et al., 2002). Des expériences de lixiviation d'une terre de cokerie (Benhabib, 2005) a mis en évidence que les HAP de deux et trois cycles, plus le fluoranthène sont transportés majoritairement sous forme dissoute. Les études portant sur l'adsorption des HAP sur les sols et les sédiments ont montré que la teneur en composés

aromatiques de la matière organique naturelle est le facteur principal déterminant la liaison des HAP (Chefetz et al., 2000). La caractérisation de cette matière organique suggère que les HAP sont préférentiellement liés aux débris végétaux fortement dégradés, d'où ils pourront être désorbés (Rockne et al., 2002).

Certaines études (Lefaure, 2008) ont montré que pour certains HAP, en l'occurrence le fluoranthène (composé hydrophobe), est fortement retenu sur la matière organique des sols. Il passe très peu en solution et ne diffuse pas au sein de la porosité intra-agrégat. Tant qu'il n'est pas dégradé, il renforce son interaction avec la matière organique en passant d'un état adsorbé en surface des agrégats (dans le cas d'une contamination au laboratoire) à un état absorbé au sein du réseau macromoléculaire de la matière organique. Cette séquestration par absorption dans la matière organique qui est un processus abiotique semble peu influencer le devenir des résidus de fluoranthène qui restent majoritairement extractibles (au solvant) dans les sols où la microflore est peu active. Dans les sols où la microflore présente la capacité de dégrader le fluoranthène, la séquestration des résidus est alors importante.

3.5. REJETS INDUSTRIELS

Un nombre important de données qui permettent de dresser un bilan des sources industrielles des HAP dans les eaux proviennent de l'action RSDE (action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses pour le milieu aquatique) présentes dans les rejets aqueux des installations classées (ICPE). La deuxième phase de l'action RSDE consiste, pour les ICPE concernées, en la réalisation d'une surveillance dite « initiale » (6 mesures sur eaux brutes) sur la base d'une liste de substances établie par secteur d'activité (listes sectorielles). En fonction des résultats obtenus lors de la surveillance initiale, la mise en place d'actions (surveillance dite « pérenne » (1 mesure par trimestre) ou étude de réduction des rejets) pourra être prescrite, selon des critères de comparaison à un seuil de flux journalier moyen émis, et éventuellement des critères de « prise en compte du milieu ». Les eaux industrielles concernées sont les eaux issues du procédé industriel, les eaux pluviales ou de refroidissements susceptibles d'être souillées du fait de l'activité industrielle et les eaux brutes épandues. De manière générale sur l'ensemble des ICPE ayant transmis leurs résultats de surveillance initiale, la substance qui semble la plus rejetée par les industriels est le fluoranthène (quantifiée au moins 3 fois par 40% d'établissement), suivie du naphthalène. Les deux substances qui semblent le moins émises sont le benzo[k]fluoranthène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (Figure 3).

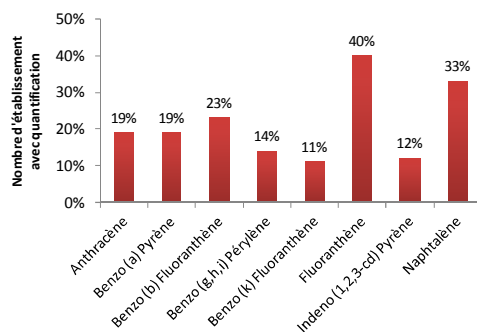


Figure 3 : Pourcentage d'établissements susceptibles de rejeter¹ des HAP dans le milieu

Le tableau suivant donne un premier bilan (sur la base des données disponibles à ce jour, non encore exhaustive) des fréquences de quantification observées pour les 8 HAP « DCE » selon les différents secteurs d'activités. Ces résultats ne permettent pas d'identifier clairement des secteurs spécifiques à ce type de pollution. Le naphthalène, l'anthracène et le fluoranthène sont rejetées par la quasi-totalité des activités industrielles, exception faite pour la fabrication des pigments. Certaines type d'industrie, comme par exemple la sidérurgie, les fonderies de métaux ferreux et non ferreux ou les industries de production et/ou transformation des ces métaux non ferreux.

Des quantifications de l'ensemble des 8 substances « DCE » ont été également enregistrées dans les rejets des industries de la céramique et des matériaux réfractaires et ainsi dans les rejets des Industries pétrolières, sur des sites de mélanges et de conditionnement. Par contre, les HAP les plus lourds ne semblent pas être rejetés par les usines de fabrication de colles et adhésifs ou les usines de fabrication de peintures (Tableau 2).

¹ Pourcentage d'établissements ayant quantifié la substance en question au moins 3 fois sur 6.

Tableau 2 : Fréquences de quantification observées pour les 8 HAP « DCE » selon les différents secteurs d'activités²

Secteurs	Naphtalène	Anthracène	Fluoranthène	Benzo [b]	Benzo [k]	Benzo [a] Pyrène	Benzo [g,h,i] Pérylène	Indeno [1,2,3-cd] Pyrène
				Fluoranthène	Fluoranthène			
Abattoirs	x	x	x	NQ	NLS	NQ	NLS	NLS
Industrie du plastique	x	x	x	x	x	x	x	x
Industrie du caoutchouc	x	x	x	NLS	NLS	NLS	NLS	NLS
Ennoblement	x	x	x	x	NQ	x	x	x
Blanchisseries	x	x	x	x	x	x	NQ	x
Fabrication de papiers/cartons	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Sidérurgie	x	x	x	x	x	x	x	x
Fonderies de métaux ferreux	x	x	x	x	x	x	x	x
Fonderies de métaux non ferreux	x	x	x	x	x	x	x	x
Production et/ou transformation des métaux non ferreux	x	x	x	x	x	x	x	x
Industrie pharmaceutique :	x	x	x	x	x	NQ	NQ	x
Industrie de l'imprimerie	x	x	x	NLS	NLS	NLS	NQ	NQ
Industrie agro-alimentaire (Produits d'origine animale)	x	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ
Industrie agro-alimentaire (Produits d'origine végétale)	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Raffinage	x	x	x	x	x	x	x	x
Dépôts et terminaux pétroliers	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Industries pétrolières : sites de mélanges et de conditionnement	x	x	x	x	x	x	x	x
Industries pétrolières : sites de synthèse ou de transformation	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Industrie du travail mécanique des métaux	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Industrie du traitements, revêtement de surface	x	x	x	NQ	NQ	x	NQ	NQ
Industrie de la céramique et des matériaux réfractaires	x	x	x	x	x	x	x	x
Regroupement, prétraitement ou traitement des déchets dangereux	x	x	x	x	x	x	x	x
Installations de stockage de déchets non dangereux	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Unité d'incinération d'ordures ménagères	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Lavage de citernes	x	x	x	x	x	x	x	x
Autres sites de traitement de déchets non dangereux	x	x	x	x	x	x	x	x
Fusion du verre	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Autres activités de l'industrie du verre	x	x	x	x	NQ	x	NQ	NQ
Centrales thermiques de production d'électricité	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Industrie de la chimie	x	x	x	x	x	x	x	x
Fabrication de colles et adhésifs	x	x	x	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ
Fabrication de peintures	x	x	NQ	x	NQ	NQ	NQ	NQ
Préparation de pâte chimique	x	NQ	x	NLS	NLS	NLS	NLS	NLS
Industrie du traitement des cuirs et peaux	x	NQ	x	NLS	NLS	NLS	NLS	NLS
Industrie du bois	x	NQ	x	NLS	NLS	NLS	NLS	NLS
Industries du traitement des sous-produits animaux	x	NQ	x	NLS	NLS	NLS	NLS	NLS
Fabrication de pigments	x	NLS	NQ	NLS	NLS	NLS	NLS	NLS

² x = quantifié au moins 3 fois par au moins un établissement du secteur NQ = non quantifié au moins 3 fois par aucun des établissements du secteur ; NLS : non inclus dans la liste sectorielle, sur la base des données disponibles à ce jour, non encore exhaustives

Par ailleurs, peu de données bibliographiques sont disponibles sur ce sujet. En ce qui concerne les effluents aqueux, des flux totaux journaliers de 55 et 87 g.jour⁻¹ de HAP ont été dosés pour 13 et 90 établissements industriels des régions Rhône-Alpes (1998) et Midi-Pyrénées (1997) respectivement (DRIRE Midi-Pyrénées, 1998 ; DRIRE Rhône-Alpes, 2001 ; source : INERIS, 2006). Le secteur de la chimie et pétrochimie semble le principal émetteur.

3.6. EAUX PLUVIALES EN MILIEU URBAIN

Les HAP sont les micropolluants organiques qui ont été le plus étudiés dans les eaux pluviales (A.Bressy, 2010). Les origines des apports en HAP en milieu urbain sont multiples. Les sources de pollution sont des sources locales, fixes (chauffage domestique, activités industrielles...) ou diffuses (trafic automobile), ou des sources éloignées qui contribuent à la pollution urbaine grâce aux phénomènes de transport à plus au moins longue distance (Figure 4). La part de ces sources externes au site d'étude dépend de la taille de ce dernier (Lee et al., 1976, Baek et al., 1991).

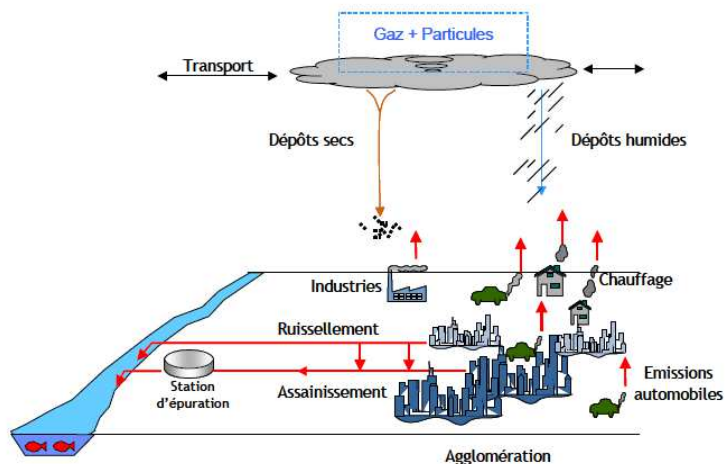


Figure 4 : le cycle des HAP en milieu urbain (d'après Motelay Massei, 2003)

Une fois déposés sur le sol, les dépôts vont s'accumuler et sont susceptibles d'être remobilisés. Cette remobilisation est toutefois fortement variable en fonction de la nature et du type de surface, des conditions météorologiques ou du lessivage des voiries par exemple (Fergusson and Ryan, 1984 ; Pitt, 1996 ; Bris et al., 1999 ; Krein and Schorer, 2000). Ainsi, les dépôts sur les surfaces imperméables ruissellent lors des épisodes pluvieux, les dépôts vont ensuite rejoindre les réseaux d'eaux pluviales, unitaires ou séparatifs selon les cas.

L'action des précipitations commence par le mouillage en surface et ne se traduit pas par un écoulement. Dans cette phase, les éléments solubles sont mis en solution. Dès que la quantité de pluie tombée dépasse le seuil de mouillage, le ruissellement commence, provoquant l'entraînement et le transport des particules déposées sur le sol. Les phénomènes sont très complexes : l'entraînement comme le transport des dépôts sera fonction de l'intensité et de la hauteur des précipitations, de l'énergie des gouttes d'eau liée à la granulométrie de la pluie (de grosses gouttes auront une énergie cinétique plus importante permettant de détacher des éléments déposés), de la vitesse d'écoulement et de la cohésion des dépôts, celle-ci étant d'autant plus forte que le temps entre deux averses est long. Les caractéristiques de la pluie interfèrent avec les caractéristiques du sol comme la pente, l'érodabilité et la nature de la surface.

Longtemps, la pollution apportée au milieu naturel par les rejets d'eaux usées des villes et des industries a masqué celles causées par les rejets urbains par temps de pluie. La contribution de cette pollution à la dégradation de la qualité des rivières ou des estuaires a augmenté au fur et à mesure des progrès de l'épuration des eaux résiduaires industrielles et domestiques.

La mesure de la pollution pluviale est beaucoup plus difficile que celle des eaux usées ou même que celle des eaux industrielles et ce pour diverses raisons, qui vont nécessiter des moyens techniques et financiers importants. La pollution des eaux pluviales est en effet très variable car elle est liée à un phénomène aléatoire à savoir les précipitations (intensité et hauteur d'eau variables, durée séparant

deux épisodes pluvieux) ainsi qu'à l'importance des dépôts sur le sol qui dépendent à la fois de l'activité économique et de l'urbanisation.

Toutes les eaux pluviales ne rejoignent pas directement le milieu naturel et la pollution est susceptible d'être traitée avant son rejet dans un milieu récepteur. Les rejets au milieu naturel dépendent du dimensionnement des égouts et du système de collecte qui peut être unitaire ou séparatif. Le problème est alors la saturation hydraulique de ces réseaux d'assainissement lors d'épisodes pluvieux violents.

Les sources de HAP dans les eaux de ruissellement urbain incluent le lessivage du bitume, les particules résultant de l'abrasion des pneus et du bitume, les émissions automobiles, les lubrifiants et d'autres processus de combustion (Hites et al., 1977 ; Wakeham et al., 1980 ; Latimer, 1990 ; Takada et al., 1990 ; Takada et al., 1991).

D'après les travaux de Bertrand-Krajewski (2006), les quantités de HAP rejetées en temps de pluie sont très importantes et contribuent parfois pour plus de 50 % au flux annuel en HAP des milieux récepteurs. Par contre, les études divergent sur l'influence de l'urbanisation : Hoffman et al. (1984) et Latimer et al. (1990) indiquent que cette influence est notable et qu'il y a une différence très nette entre zones résidentielles et commerciales d'une part et zones industrielles et autoroutes d'autre part tandis que Marsalek (1990) impute l'uniformité des valeurs trouvées au transport aérien des fines particules les plus chargées en HAP pyrolytiques et aux effets du vent. On note également qu'il ne semble pas y avoir de différences significatives entre réseaux unitaires et réseaux séparatifs puisque les HAP proviennent de sources extérieures aux eaux usées.

Xanthopoulos (1992) a étudié la relation entre la densité du trafic automobile et les teneurs en HAP des MES (matières en suspension) du ruissellement dans la ville de Karlsruhe. La **Figure 5** montre que les deux phénomènes sont étroitement liés : les routes Elbinger, Insterburger, Ottostraße et Adenuerring du graphique correspondent à des trafics croissants allant de la petite rue au boulevard de ceinture à plusieurs voies. Cette étude confirme ainsi d'autres résultats antérieurs (Latimer et al. 1990, Bomboï et al. 1991).

Supprimé : Figure 5 :

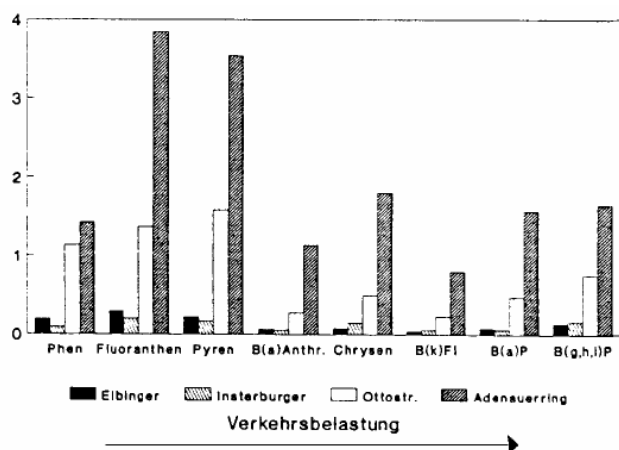


Figure 5 : variations des concentrations en HAP sur les MES en fonction du trafic (d'après les travaux de Xanthopoulos (1992) présentés par Bertrand-Krajewski)

Une source importante de contamination des eaux pluviales sont les eaux de lavage. Dans la plupart des grandes agglomérations urbaines, d'importants moyens humains et financiers sont employés pour le lavage de la voirie (rues, trottoirs, caniveaux). Cet effort consenti par les municipalités, est destiné à éviter l'encrassement des surfaces urbaines et à assurer des conditions sanitaires satisfaisantes. Il existe différentes méthodes de lavage : le balayage manuel, le lavage au jet sous pression et l'aspiration mécanique. Les travaux de Gasperi permettent d'avoir une bonne idée de la distribution relative (en %) en HAP des particules véhiculées par les eaux de lavage (Brown et Peake, 2006). Cette dernière est relativement proche des distributions observées pour les eaux de ruissellement. Elle se caractérise par une prédominance des composés lourds (LMW/HMW = 0,2) et des ratios Fluor/Pyro, P/A et B(a)A/Chry respectivement égaux à 1,1, 7 et 0,8 (Figure 6).

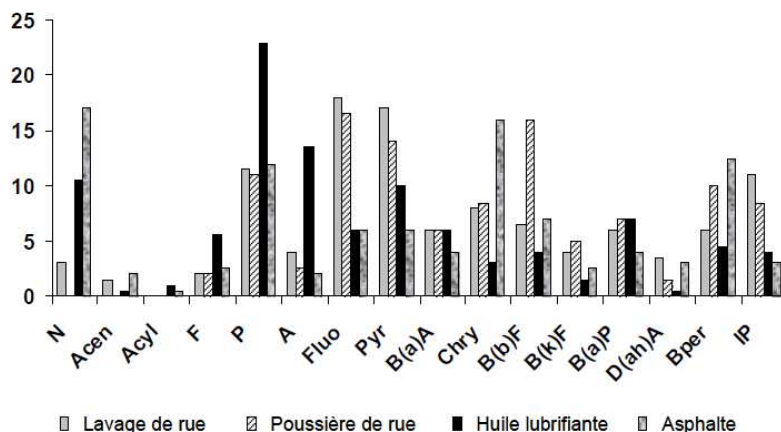


Figure 6 : Distributions relatives (%) en HAP des eaux de lavage (Brown et Peake, 2006), d'après Gasperi 2006

Brown et Peake (2006) établissent au moyen des profils aromatiques de différentes sources (poussière de rue, asphalte, huile lubrifiante automobile, etc.) des similitudes entre les particules véhiculées par les eaux de lavage, la poussière de rue et les huiles lubrifiantes automobiles. La faible proportion de HAP de bas poids moléculaire dans les eaux de lavage résulte selon l'auteur de la perte effective de ces composés par évaporation.

3.7. EAUX USEES

Les effluents des stations d'épuration peuvent contenir également des HAP ; un flux de 2 g.jour^{-1} a été observé en 1998 pour 4 stations d'épuration dans la région Rhône-Alpes (DRIRE Rhône-Alpes, 2001 ; source : INERIS, 2006). Dans le cas de l'estuaire de Seine, les rejets des stations d'épuration ont été évalués à 52 kg.an^{-1} , représentant 7,5 % du flux total de 77 rejets d'établissements industriels et d'épuration (GIP-Seine Aval, Lachambre et Fisson, 2007).

Dans les eaux usées de temps sec, les particules en suspension s'avèrent le principal vecteur des HAP (88 % en médiane sur une zone d'étude en région parisienne, Gasperi 2006). Ces études montrent que les concentrations en HAP ont une évolution entre l'entrée et la sortie du réseau d'assainissement lors d'un événement pluvieux. Ce constat montre que le réseau d'assainissement contribue à la pollution en hydrocarbures de temps de pluie et qu'une partie de cette pollution provient de l'érosion des stocks accumulés dans le réseau en période de temps sec. D'après Gasperi (2006), seraient essentiellement deux les origines des hydrocarbures dans les eaux usées domestiques, répartis entre déchets gras et cuisson des aliments.

3.7.1. Les déchets gras

Les eaux de cuisine véhiculent un certain nombre de résidus alimentaires en réseau d'assainissement. Parmi ces résidus alimentaires, figurent les déchets gras, correspondant aux graisses animales (beurre, margarine, etc.) et huiles végétales (Mauvieux, 2001). Les déchets gras ont une composition très hétérogène. Ils sont principalement constitués de matières organiques biodégradables (corps gras), de matières non biodégradables (débris divers), de matières dissoutes, d'eau et d'autres polluants présents en faible quantité tels que les hydrocarbures (Maillet, 1997). La consommation domestique des graisses atteint en France une moyenne de $16 \text{ kg.hab}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour ce qui est des corps gras animaux et végétaux. De nombreuses études confirment la présence de corps gras dans les eaux usées. Selon les auteurs, cette concentration peut atteindre jusqu'à 59 mg.l^{-1} à l'entrée de certaines STEP. La présence de HAP est unanimement reconnue dans les déchets gras (Barranco et al., 2004 ; Moret et Conte, 2000).

3.7.2. La cuisson des aliments

La cuisson des aliments conduit également à l'émission de HAP. Chiang et al. (1999) indiquent en effet que les HAP sont formés à partir de l'oxydation à haute température d'acides gras insaturés. Cette émission a été estimée par Zhu et Wang (2003) entre 3,6 et $7,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ selon le mode de cuisson utilisé. Les auteurs révèlent en outre que la friture des aliments conduit à la plus forte émission d'hydrocarbures, comparativement au grill et à la cuisson à la vapeur. Quel que soit le mode

de cuisson, les distributions en HAP sont dominées par les composés de 2 à 4 cycles benzéniques.

3.8. EPANDAGES DES BOUES

D'après certaines études effectuées en région parisienne (Blanchard et al., 2007), les teneurs en HAP des boues provenant de différentes STEP ne seraient pas négligeables. Parmi les 16 HAP recherchés dans cette étude, 6 ont pu être quantifiés, dont le benzo[a]pyrène et le benzo[b]fluoranthène. Par contre, ni le fluoranthène, ni le pyrène, pourtant caractéristiques de la combustion des carburants automobiles, n'ont été détectés. La boue provenant de deux stations en région parisienne fonctionnant en mode unitaire (les contaminants proviennent non seulement des eaux usées d'origine domestique et industrielle mais aussi des eaux de ruissellement qui lessivent les surfaces imperméables des axes de circulation automobile) est celle la plus contaminée en HAP. La boue provenant d'une station fonctionnant sur le mode séparatif, a montré des teneurs moins importantes (10 à 15 fois plus basses que celle de Colombes).

Toutes les teneurs mesurées sont restées inférieures aux limites de tolérance européennes pour l'épandage agricole (benzo[a]pyrène : 2500 µg.kg⁻¹, benzo[b]fluoranthène : 2000 µg.kg⁻¹, fluoranthène : 5000 µg.kg⁻¹). De plus, elles ont été largement inférieures à celles des boues collectées à la station de Seine Aval où le fluoranthène était le composé le plus abondant (moyenne : 1070 ng g⁻¹), suivi du Benzo[a]Pyrène (moyenne : 370 ng.g⁻¹) puis du benzo[b]fluoranthène (moyenne : 240 ng g⁻¹) (Blanchard et al., 2004).

Les données de la littérature à cet égard, montrent une grande dispersion. En Espagne et au Portugal Pérez et al. (2001) ont observé des teneurs en fluoranthène de boues variant de 55 à 700 ng.g⁻¹ et en Pologne, Bodzek et Janoszka (1999).

Le programme de recherche AMPERES (2006-2009) avait pour objectif principal d'acquérir des connaissances et d'évaluer l'efficacité de réduction des substances prioritaires et émergentes par différentes filières de traitement des eaux usées. Il a permis d'acquérir des données sur les teneurs d'un certain nombre de substances contenues dans les boues traitées de 21 STEU urbaines. Pratiquement toutes les substances qui ont été quantifiées dans les eaux usées brutes ont également été retrouvées dans les boues traitées. La fréquence de quantification est supérieure à 70 % pour les HAP (sauf l'anthracène). Certaines sont mesurées à de très faibles teneurs, notamment les substances les plus hydrophiles, mais aussi quelques substances hydrophobes (benzo[b]- et benzo[k] fluoranthène) (Coquery et al., 2011).

Dans les travaux de Motelay-Massej (2003), les deux bassins agricole et urbain présentent ensuite deux comportements très différents. En milieu rural, les HAP déposés vont se stocker dans les sols pour des nombreuses années et les apports atmosphériques sont très supérieurs à la masse exportée par les eaux de surface. En milieu urbain, la masse exportée est très supérieurs aux apports atmosphériques et la part du compartiment atmosphérique dans le transfert est moindre. Si le milieu urbain subit une charge en HAP plus importante, le bassin en exporte plus encore. Toutefois ces eaux contaminées vont en partie rejoindre les stations d'épuration. Les boues résiduelles épandues sur un sol ne sont pas la seule source de micropolluants organiques. En effet, les précipitations atmosphériques et les engrais de ferme sont d'autres sources potentielles. Une comparaison de ces sources pour un épandage de 2,5 tonnes / an de boues moyennement contaminées a été effectuée en Suisse entre la zones urbaines et la zone agricole (Tableau 3).

Tableau 3 : Estimations des apports comparés par différentes sources en HAP totaux aux sols cultivés en Suisse (d'après les données de Diercxens P., et al. 1987)

Sols cultivés situés en zone agricole			
Composés Pluies (Précipitations atmosphériques)	Boues (de stations d'épuration d'eaux usées urbaines)	Fumures (engrais de ferme à base de déjections animales)	Engrais (engrais minéraux et agents de traitement)
44%	38%	17%	1%
Sols cultivés situés en zone urbaine			
Composés Pluies (Précipitations atmosphériques)	Boues (de stations d'épuration d'eaux usées urbaines)	Fumures (engrais de ferme à base de déjections animales)	Engrais (engrais minéraux et agents de traitement)
80%	14%	6%	0%

4. OUTILS D'IDENTIFICATION DES SOURCES : APPROCHE MOLECULAIRE

Les HAP étant ainsi formés par des mécanismes distincts et présentant différentes stabilités thermodynamiques, l'étude de leur composition dans une matrice environnementale peut renseigner quant à la contribution des différentes sources de pollution. L'étude bibliographique effectuée lors de cette étude a mis en évidence différentes approches pour l'identification des sources de HAP en se basant sur :

- Indices et profils moléculaires ;
- Analyse statistique multi variable (ACP) ;
- Positive matrix factorization (PMF) ;
- Modèle UNMIX ;
- Modèle *chemical mass balance* (CMB) ;
- Composition isotopique moléculaires ($^{13}C/^{12}C$) ;
- Couplage de l'approche isotopique avec des méthodes statistiques.

4.1. INDICES ET PROFILS MOLECULAIRES

Cette approche considère que la distribution générale des HAP présents dans une matrice permet de renseigner qualitativement quant à la source majeure de contamination.

Une analyse de comparaison des profils de concentration sur différents sites de mesures permettrait ainsi d'identifier les composés HAP majoritaires et d'observer d'éventuelles contributions différentes type de profils en fonction de la typologie des sites de mesure.

Par exemple, une prédominance des HAP diétré-aromatiques relativement aux HAP de plus haut poids moléculaire serait signe d'une contamination d'origine pétrogénique. De fortes proportions de HAP alkylés (C1-C4) et/ou soufrés peuvent confirmer une telle origine, ainsi que la présence de mélange complexe non résolu chromatographiquement (UCM). Le profil d'une contamination par des produits pétrogéniques est également caractérisé par une distribution $C_0 < C_1 < C_2 < C_3 < C_4$, C_x étant le nombre de carbones ramifiés. Pour identifier plus finement la nature du produit pétrogénique source, ainsi que son degré de dégradation, d'autres marqueurs peuvent être utilisés en parallèle (Wang et al., 2004) : les hydrocarbures saturés, les isoprénoïdes pristane et phytane, les composés volatils tels que les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène), ou encore les terpanes et les stéranes.

Inversement, les environnements principalement marqués par des pollutions pyrolytiques présenteront une prédominance des HAP parents vis-à-vis des HAP ramifiés, ainsi que des HAP de haut poids moléculaire formés sous contrôle cinétique (nécessitant une grande énergie d'activation). Les HAP di- et tri-aromatiques et les HAP alkylés sont généralement toujours présents dans des matrices contaminées par des sources pyrolytiques, mais leur niveau de présence sera plus finement lié à la nature de la pyrolyse. Ainsi, les feux naturels se réalisant à des températures plus basses que les pyrolyses anthropiques, ces deux sources pourront être discriminées grâce au degré de présence des HAP ramifiés (Laflamme et Hites, 1978 ; McRae et al., 2000).

Globalement, il semble difficile de mettre en évidence un type de profils HAP qui caractériserait une source ou une typologie de site (fond urbain, proximité trafic, source industrielle,...).

Les indices moléculaires correspondent à des rapports de concentrations entre un composé parent et ses formes alkylées, ou entre isomères ayant des stabilités thermodynamiques différentes, i.e. provenant de sources distinctes.

Les rapports de concentration phénanthrène/anthracène et benzo[a]anthracène/chrysène illustrés peuvent ainsi servir d'indices qualitatifs pour discriminer les sources de contamination d'origine pyrolytique et pétrogénique dans une matrice environnementale (Raoux, 1991 ; Budzinski et al., 1997 ; Baumard et al., 1998a et b ; Wang et al., 1999 ; Yunker et al., 2002).

De nombreux autres indices ont été décrits dans la littérature (Colombo et al., 1989 ; Budzinski et al., 1997 ; Yunker et al., 2002). La fiabilité de ces indices repose sur l'utilisation de couples d'isomères, donc de composés de même poids moléculaire et présentant le minimum de différences quant à leurs caractéristiques physico-chimiques et devenir dans l'environnement. Il est nécessaire de prendre en compte les éventuelles dissimilarités de comportement dans l'environnement entre deux isomères

lors de leur utilisation, ainsi que la fiabilité de leur dosage chimique. Le benzo[a]pyrène, l'anthracène et le benz[a]anthracène sont notamment plus réactifs que leurs isomères.

La robustesse d'un indice repose également sur l'ampleur de la différence entre les stabilités thermodynamiques des composés. Yunker et al. (2002) ont ainsi déterminé que les isomères de masses moléculaires 276 (dont le couple IP/BP) et 202 (Fluo/Pyr) présentent les plus grandes différences en énergie de formation nécessaire et peuvent être de bons indicateurs. Les isomères de masse moléculaire 228 (BaA/Chrys) ou 278 (DahA/DacA/Pi) ne semblent pas avoir des énergies de formation suffisamment distinctes pour pouvoir les utiliser dans des indices discriminants (Yunker et al., 2002). Yunker et al. (2002) ont également réalisé une étude bibliographique critique sur l'utilisation et la fiabilité de ces indices moléculaires.

Si on observe des travaux de bibliographie plus récents menés dans le compartiment air (Thèse de Guillon A., 2011), une certaine variabilité peut être observée selon les auteurs du fait de la dépendance des rapports moléculaires à la réactivité des HAP choisis ou tout simplement des conditions d'études. En effet, certains rapports moléculaires peuvent être constants alors que les sources associées aux valeurs sont différentes. Par exemple, un rapport [BaA]/[BaP] de 1,2 correspond à la fois à une origine véhiculaire mais aussi à la combustion de bois (Li et Kamens, 1993) (Tableau 4).

Tableau 4 : Rapports moléculaires de HAP couramment utilisés dans la littérature (d'après A. Guillon, 2013)

Rapport des concentrations	Valeur	Source(s) différenciée(s)	Références
Fluorène/(Fluorène+Pyrène)	< 0,5	Essence	Ravindra et al., 2008; Rogge et al., 1993a
	> 0,5	Diesel	
Fluoranthène / (Fluoranthène+Pyrène)	> 0,5	source pyrolytique	Yunker et al., 2002
	< 0,4	source pétrogénique	
	0,53	Charbon	Rogge et al., 1993a
	0,4 - 0,6	Essence	Dallarosa et al., 2005
Pyrène / Benzo(a)Pyrène	1,5	Essence	Masclat et al., 1986
	11	Diesel	
Benzo(a)Anthracène / Benzo(a)Pyrène	0,90 - 1,7	Diesel	Li et Kamens, 1993
	0,5 - 0,7	Essence	
	1 - 1,5	Bois	
Benzo(a)Pyrène / (Benzo(a)Pyrène+chrysène)	0,5	Diesel	Khalili et al., 1995; Guo et al., 2003
	0,73	Essence	
Benzo(b)Fluoranthène / Benzo(k)Fluoranthène	> 0,5	Diesel	Park et al., 2002
Benzo(a)Pyrène / Benzo(ghi)Pérylène	0,5 - 0,6	émissions véhiculaires	Park et al., 2002
	> 1,25	chauffage résidentiel	Ravindra et al., 2008
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène / Benzo(ghi)Pérylène	< 0,4	Essence	Caricchia et al., 1999
	0,9	Diesel	Li et Kamens, 1993
	1,25	Bois	
Indéno(1,2,3-cd)Pyrène / (Indéno(1,2,3-cd)Pyrène + Benzo(ghi)Pérylène)	0,37	Diesel	Ravindra et al., 2008
	0,56	Charbon	Ravindra et al., 2008
	0,62	Bois	Ravindra et al., 2008
	0,35 - 0,70	Diesel	Rogge et al., 1993a
	< 0,2	source pyrolytique	Yunker et al., 2002
	> 0,5	source pétrogénique	

La forte réactivité de ces deux HAP peut expliquer le recouvrement des domaines de valeurs pour les différentes sources. Au contraire, sur le terrain, on peut remarquer des rapports constants alors que les conditions de prélèvements (saison, concentrations en oxydants...) sont variables. Néanmoins, compte-tenu de ces constatations, dans certaines conditions de prélèvement, les rapports semblent être de bons outils de différenciation de sources s'ils sont utilisés en tenant compte des possibles biais liés à la réactivité des composés.

Toutefois, ils ne suffiront pas à différencier un large panel de sources et devront être associés à d'autres outils de traçage de sources. Une publication plus récente (Tobiszewski and Namiesnik 2012) dresse un bilan bibliographique assez complet des ratios diagnostiques différents (Tableau 5).

Tableau 5 : Ratios utilisés pour la compréhension des sources en HAP (Tobiszewski and Namiesnik 2012)

PAH ratio	Value range	Source	Reference
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$	<1 >1	Pyrogenic Petrogenic	Zhang et al., 2008
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAHs}$	~1	Combustion	Ravindra et al., 2008a
$\text{Fl}/(\text{Fl} + \text{Pyr})$	<0.5 >0.5	Petrol emissions Diesel emissions	Ravindra et al., 2008b
$\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$	<0.1 >0.1	Petrogenic Pyrogenic	Pies et al., 2008
$\text{FLA}/(\text{FLA} + \text{Pyr})$	<0.4 0.4–0.5 >0.5	Petrogenic Fossil fuel combustion Grass, wood, coal combustion	De La Torre-Roche et al., 2009
$\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{CHR})$	0.2–0.35 >0.35 <0.2 >0.35	Coal combustion Vehicular emissions Petrogenic Combustion	Akyüz and Çabuk, 2010 Yunker et al., 2002
$\text{BaP}/(\text{BaP} + \text{BeP})$	~0.5 <0.5	Fresh particles Photolysis (ageing of particles)	Oliveira et al., 2011
$\text{lcdP}/(\text{lcdP} + \text{BghiP})$	<0.2 0.2–0.5 >0.5	Petrogenic Petroleum combustion Grass, wood and coal combustion	Yunker et al., 2002
$\text{RET}/(\text{RET} + \text{CHR})$	~1	Wood burning	Yan et al., 2005
$\text{2-methylnaphthalene}/\text{PHE}$	<1 2–6	Combustion Fossil fuels	Opuene et al., 2009
$\Sigma\text{MePHE}/\text{PHE}$	<1 >1	Petrol combustion Diesel combustion	Callen et al., 2011
BbF/BkF	2.5–2.9	Aluminium smelter emissions	
BaP/BghiP	<0.6 >0.6	Non-traffic emissions Traffic emissions	Katsoyiannis et al., 2007

ΣCOMB – (FLA, PYR, BaA, CHR, BkF, BbF, BaP, lcdP and BghiP); ΣPAHs – sum of total non-alkylated PAHs; ΣLMW – sum of two and three-ring PAHs; ΣHMW – sum of four and five ring PAHs.

Spécifiquement pour la matrice sédiment, Fang et al. (2003) ont comparé plusieurs rapports de diagnostic pour évaluer les origines de pyrolyse et pétrogéniques de HAP dans le port sédiments. Le rapport FLA / (FLA de PYR) s'est révélée être une mauvaise indicateur des activités de pyrolyse et pétrogéniques, alors que BaA / (BaA + Chrysène) est un bon indicateur de pyrolyse émission de la pollution sources. L'utilité des rapports de diagnostic sédiments pour l'identification de la source d'HAP au sud-ouest de Taiwan ont également été évalués sur la base des corrélations de chaque rapport avec la somme des pétrogénique ou pyrolyse HAP (Jiang et al., 2009).

Le rapport anthracène / (anthracène + phenanthrène) était utile pour identifier les sources pétrogéniques, alors que les rapports Fluoranthène / (fluoranthène + pyrène), BaA / (BaA + chrysène) et IP / (IP de BghiP) étaient mieux pour identifier sources pyrolytiques. Les rapports de diagnostic ont été utilisés pour identifier les zones contenant HAP dans le lac Mariout (Alexandrie, Egypte), où les sédiments ont été affectés par les processus de combustion et l'industrie pétrolière (Barakat et al., 2011).

Lors d'une étude conduite dans le bassin versant du Doubs (Bourcereau, 2006), les contaminations en HAP observées dans les sédiments peuvent ont été rapprochées aux émissions dans l'atmosphère de composés issus de combustions incomplètes. L'étude menée sur un sous bassin du Doubs (bassin versant de Pontarlier) a permis de vérifier cette hypothèse. Au cours de cette étude, une série de cinq indices discriminants (*Indice 1 : %LMW (poids moléculaires faible) / %HMW (poids moléculaire important) ; Indice 2 : %Flt+Pyr / % [Nap+Phe+Flu] ; Indice 3 : Phe/Ant ; Indice 4 : Flt/Pyr ; Indice 5 : Chy/BaA*), faciles d'utilisation, ont confirmé que les HAP présents sur le bassin de Pontarlier étaient vraisemblablement issus de sources multiples d'origines pyrolytiques.

Des réserves sont pourtant émises sur les résultats du rapport chrysène /benzo[a]anthracène, lequel selon (Colombo et al., 1989) confirmeraient une origine issue d'un processus de combustion pour les deux, pour des rapports inférieurs à 1 (Figure 7).

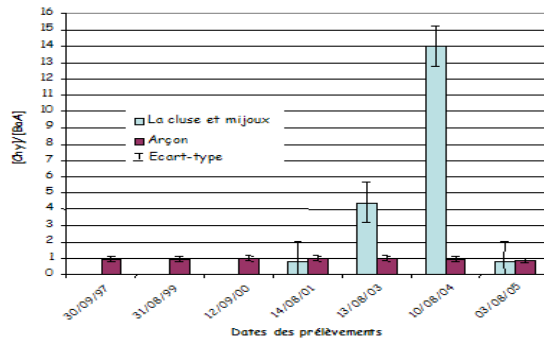


Figure 7 : Variation du rapport Chrysène/Benzo[a]anthracène selon les dates et lieux de prélèvement

L'indice apparaît comme étant moins spécifique des autres indices testés dans cette étude, cet indice est basé en partie sur les concentrations en chrysène, or, dans la littérature, les avis concernant les sources du chrysène sont partagés. Rocher et Moilleron, (2007) penchent pour une origine pyrolytique, tandis que Doong et Lin, (2004) classent ces HAP comme étant marqueurs d'une origine pétrogénique. L'importance d'utiliser une batterie d'indices différents est ici mise en exergue, car si seul l'indice 5 avait été calculé, la conclusion sur les sources en HAP aurait été différente.

Les approches moléculaires de différenciation de sources présentées ci-dessus sont intéressantes mais, hélas, incomplètes pour identifier l'ensemble des origines de pollution en HAP d'un site d'intérêt. Il s'agit de méthodes qualitatives qui, en revanche, peuvent apporter un appui à certains modèles et/ou méthodes statistiques d'identification de sources. Concernant les HAP, du fait de leur réactivité dans l'atmosphère et du transport des particules sur lesquelles ils sont adsorbés, parfois sur de longues distances, ces approches ne peuvent suffire à la quantification et à la différenciation de sources. Par ailleurs, spécifiquement à certaines matrices complexes (boues par exemple) l'utilisation des rapports de diagnostic calculées sur la base des concentrations de HAP a été critiquée (Katsoyiannis et al., 2007), car on sous-estimerait les processus de traitement des eaux usées, notamment l'intensive sorption, volatilisation et la biodégradation des HAP.

L'utilisation de quelques HAP comme marqueurs, en appui à d'autres familles, qui sont très spécifiques de l'origine des particules peut ainsi être envisagée. La méthode des rapports moléculaires permet, selon les sites étudiés, de différencier des familles de sources (combustion de bois, véhicules Diesel/essence, combustion de charbon) mais reste qualitative pour les raisons évoquées précédemment.

Plusieurs études récentes mettent en avant les limitations de ce type d'approche (Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Ainsi, les ratios des HAP sont déjà difficiles à interpréter, car ils peuvent être très similaires pour des sources différentes mais de plus, ils ne semblent pas conservatifs au cours du transport dans l'atmosphère des HAP. Par exemple, les ratios FLT/(FLT+PYR) et IP/(IP+BghiP) semblent plus stables que les ratios ANT/(ANT+PHE) et BaA/(BaA+CHR), qui sont particulièrement sensibles à la photodégradation. Le ratio ANT/(ANT+PHE) est sensible aux changements environnementaux et de plus, ses valeurs pour l'identification de processus particuliers se situent dans une fourchette étroite, ce qui le rend difficile à utiliser (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Enfin, une dernière limitation à l'utilisation des ratios de HAP est que leur interprétation dépend principalement du ratio considéré et du profil de la source choisi. En effet certains auteurs ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats totalement contradictoires et ne correspondant à aucun changement dans le temps et dans l'espace en comparant l'utilisation de 5 ratios caractéristiques différents (Katsoyiannis et al., 2011). Par exemple, sur un site situé en proximité d'une autoroute et loin de toutes autres sources, l'utilisation de ratios suggère la présence des émissions « non-traffic » sur le site. Le ratio ANT/(ANT+ PHE) est fortement saisonnier sur certains sites, c'est le ratio le plus sensible aux phénomènes atmosphériques, de sorte que ces résultats illustrent la façon dont l'environnement va nuire à l'efficacité des ratios comme marqueurs de source(s).

En conclusion, la méthode des ratios caractéristiques est très limitée et les résultats qui peuvent en être obtenus sont largement sujets à caution et doivent être interprétés avec une grande prudence, car il est finalement très difficile et délicat de faire la distinction entre les sources de HAP par cette approche.

4.2. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est également une méthode qualitative utilisée par de nombreux auteurs pour distinguer les sources de HAP. Cette méthode permet de réaliser une analyse exploratoire des données et est très utilisée dans différents domaines scientifiques. C'est une méthode statistique multivariée qui consiste à transformer des variables qui sont liées entre elles (corrélées) en de nouvelles variables qui sont dé-corrélées les unes des autres (elles sont orthogonales entre elles). Ces nouvelles variables sont appelées composantes principales et sont des combinaisons linéaires des variables de départ correspondant aux directions de plus grande variance.

Pour l'étude des sources d'émissions des HAP dans l'air, la matrice de données sur laquelle est réalisée l'ACP peut rassembler les différentes mesures atmosphériques réalisées. Ainsi, il est possible d'incorporer à la matrice les mesures de température, humidité, vent et composés gazeux. La réalisation d'une ACP ne nécessite pas une connaissance préalable des sources d'émission. Ainsi, seules les données mesurées sur le site récepteur sont nécessaires. Les composantes principales obtenues ne représentent pas nécessairement une source mais un mélange de sources d'émission.

L'ACP est la méthode d'analyse statistique multivariée la plus ancienne et la plus utilisée pour les sciences atmosphériques (Larsen and Baker, 2003; Park et al., 2011; Ravindra et al., 2008a; Singh et al., 2008). Cette technique a été appliquée avec succès dans de tels cas que les sédiments (Yunker et al., 1999, Bzdusek et Christensen, 2004, Sofowote et al., 2008), et le sol (Zuo et al., 2007). Dans la matrice sédiment, cette méthode a permis d'identifier jusqu'à quatre sources spécifiques pour les HAP, à partir d'une maîtrise des informations de source (Deng et al., 2013). Cependant, Sofowote et al. (2008) montrent certaines limites de cette méthode si appliquée à certains jeu de données et préfèrent l'adoption de l'analyse PMF car plus complète et avec des résultats de répartition des sources claires.

4.3. POSITIVE MATRIX FACTORIZATION (PMF)

La Positive Matrix Factorization (PMF) est une méthode quantitative. Elle a été créée par Paatero en 1993 (Anttila et al., 1995). Cette méthode utilise l'analyse factorielle mais elle prend en compte les valeurs manquantes et celles en dessous des limites de détection. Ces valeurs sont pondérées grâce à une matrice contenant les incertitudes de mesures des données.

Comme pour l'ACP (et au contraire du CMB), il n'est pas nécessaire d'avoir connaissance des profils de sources à l'émission. En revanche, le modèle de la PMF demande un grand jeu de données et une grande série temporelle des variables pour pouvoir fonctionner. Différents auteurs ont aussi appliqué le modèle PMF sur les HAP, afin de distinguer leurs sources. Ces études ne sont pas limitées au compartiment atmosphérique tel que Albinet et Balbiani 2013, mais concernent également les sols et les sédiments (Cao et al., 2011; Wang et al., 2009; Yang et al., 2013).

4.4. LE MODELE CHEMICAL MASS BALANCE (CMB)

Une autre méthode quantitative a été récemment développée surtout dans l'air : il s'agit de la méthode Chemical Mass Balance (CMB). Il s'agit d'une approche statistique résolvant de manière itérative des équations de bilans de matière. La concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné est décrite comme résultant d'une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources (Robinson et al., 2006). La concentration d'une espèce chimique i analysée sur le site récepteur k peut-être exprimée par la formule suivante :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} a_{ij} s_{jk}$$

Avec s_{jk} la concentration observée sur le site k et originaire de la source j , a_{ij} la concentration relative du composé i dans les émissions de la source j , f_{ijk} le coefficient de fractionnement qui caractérise les

modifications de a_{ij} au cours du transport de la source j vers le site k . La connaissance à priori des profils chimiques de sources à l'émission est nécessaires pour appliquer la CMB mais le modèle peut être appliqué sur un jeu de données restreint. Ce modèle est essentiellement utilisé pour l'étude des sources des particules (Schauer and Cass, 2000; Schauer et al., 1996) mais l'application de ce modèle pour l'estimation des sources de HAP a été effectuée par différents auteurs et permet d'obtenir des résultats intéressants dans l'air (Hanedar et al., 2011; Li and Kamens, 1993; Pistikopoulos et al., 1990).

Le modèle CMB nécessite toutefois de certaines hypothèses de départ (Shi et al, 2009) :

- la composition d'émissions de sources est constantes au cours de la période d'ambiant et l'échantillonnage de la source;
- des espèces chimiques ne réagissent pas les unes avec les autres (à savoir, elles se somment de manière linéaire) ;
- toutes les sources avec un potentiel de contribution au récepteur ont été identifiées et ont vu leurs émissions caractérisées ;
- le nombre de sources ou catégories de source est inférieur ou égal au nombre d'espèces ;
- les profils de source sont linéairement indépendantes les unes des autres ;
- les incertitudes de mesure sont aléatoires, non corrélés, et normalement distribué (EPA CMB8, 2005).

La mesure dans laquelle ces hypothèses sont remplies dans des applications dépend largement de la particule propriétés mesurées à la source et le récepteur. En fait, les six hypothèses sont assez restrictives et ils ne seront jamais totalement respectés dans la pratique (EPACMB8, 2005), ce qui entraînerait l'instabilité du modèle. En particulier, la présence de sources inconnues et l'imprécision des profils des sources rend le problème de colinéarité plus grave. Bien que le récepteur d'origine puisse être utilisé en tant que l'entrée de modèle de CMB directement, il est généralement difficile d'obtenir des résultats raisonnables.

4.5. MODELE UNMIX

Au-delà du CMB et de l'ACP, notons que récemment un nouveau type de modèle récepteur basé sur l'analyse factorielle a été développé (modèle UNMIX) (Hopke, 2003). Ce modèle permet de répondre aux lacunes de l'ACP et de la CMB (Larsen and Baker, 2003). Il impose une contrainte positive sur les concentrations et ne nécessite pas de connaître les sources à priori (profils et caractéristiques). L'application de ce modèle pour la distinction des sources de HAP dans l'air a été réalisée par différents auteurs et donne des résultats très encourageants et comparables à ceux obtenus avec la PMF (Larsen and Baker, 2003; Yang et al., 2013). Cette méthodologie a été récemment appliquée au milieu aquatique pour déterminer les sources de 16 HAP dans les sédiments d'une zone côtière en Chine (Lang and Yang, 2014). Les résultats de cette étude semblent confirmer les résultats obtenus par d'autres auteurs (Shi et al., 2012 et Zhang et al., 2012) pour la détermination des sources des HAP dans les sédiments de cours d'eau et plan d'eau.

4.6. COMPOSITION ISOTOPIQUE MOLECULAIRES ($^{13}C/^{12}C$)

Une approche de plus en plus utilisée aujourd'hui se base sur la détermination de la composition isotopique (carbone 13 par exemple) qui est une grandeur conservative d'une molécule. L'objectif principal de cette méthodologie est d'apporter des informations complémentaires aux approches classiques de traçage de sources (basées sur la mesure de concentrations précédemment décrit) souffrant de limites liées à la réactivité potentielle des HAP dans l'environnement.

Si certaines équipes mesurent la composition isotopique totale de leurs échantillons, l'utilisation de la composition isotopique moléculaire est en revanche plus rarement déterminée, en particulier pour les HAP. Toutefois, on peut trouver dans la littérature des approches globales de différenciations de sources où certaines équipes, en complément de la quantification des HAP atmosphériques, ont mesuré la composition isotopique globale ($^{13}C/^{12}C$). L'ensemble des travaux dans lesquelles cette approche a été testée, ont été récemment recensés par Buczynska et al., 2013. Toutefois, à l'heure actuelle, peu de travaux ont été publiés sur l'étude de la composition isotopique moléculaire des HAP

pour le traçage de sources des particules atmosphériques.

Un exemple d'application était présenté par Mazeas & Budzinski (2001, 2002b), lors du naufrage d'un navire pétrolier, où l'analyse isotopique des HAP sur les résidus d'huile collectés sur les côtes françaises de l'Atlantique a permis de confirmer la contamination par les produits pétroliers issus de ce navire. Les HAP ayant des origines multiples et variés, l'utilisation de leur composition isotopique en carbone 13 peut être une technique alternative et complémentaire à l'approche purement moléculaire décrite précédemment.

Une démarche similaire à celle utilisée pour caractériser les profils et les rapports moléculaires doit être suivie pour permettre l'identification des sources de pollution d'un site d'intérêt. Dans un premier temps, il est donc nécessaire de connaître les compositions isotopiques en HAP à l'émission ; puis de déterminer, dans un second temps, l'influence des processus physico-chimiques sur les compositions isotopiques et enfin, dans un dernier temps, d'utiliser ces résultats pour déconvoluer les données d'un échantillon naturel. Selon les études, l'intérêt s'est souvent porté sur la composition isotopique ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) d'un échantillon global, en complément d'une approche moléculaire. Currie et al. (1999) ont validé l'approche isotopique en analysant différentes méthodes des particules issues de la combustion de différent type de bois. La composition isotopique globale ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) leur a permis de différencier les espèces végétales et l'utilisation de HAP s'est trouvée en accord avec l'approche isotopique sur l'échantillon global. De même, d'autres équipes se sont intéressées à la composition isotopique globale des HAP dans des échantillons naturels (Mandalakis et al., 2005; Zencak et al., 2007). Néanmoins, dans ces cas d'études, compte tenu de la variété des sources impliquées dans la pollution particulaire des sites choisis, la mesure globale du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ des HAP ne permettait pas de différencier leurs sources.

Des travaux ont été effectués par Lafaure (2008) pour comprendre et dater les niveaux d'occurrence des HAP dans des carottes sédimentaires. Les niveaux les plus élevés observés indiquent des apports diffus de HAP, principalement issus des activités urbaines et industrielles, de l'atmosphère et du lessivage des sols du bassin versant. Le fond géochimique préindustriel des HAP a été identifié et quantifié dans les couches profondes de la carotte sédimentaire (antérieur à 1830). A partir de la fin des années 1840 les concentrations commencent à augmenter. Les variations des niveaux en HAP dans le profil sédimentaire de l'étang de Thau concordent relativement bien avec l'histoire récente du développement énergétique de la France, et surtout avec l'évolution de l'utilisation des combustibles fossiles. Jusque vers 1955, les concentrations en HAP ont pour source dominante l'utilisation du charbon et augmentent en deux périodes distinctes. La première phase est une augmentation rapide des concentrations en HAP entre 1850 et 1900. La seconde, observée jusqu'en 1955, est plus lente et plus irrégulière avec semble-t-il des ruptures de l'augmentation, lesquelles concordent avec des événements historiques majeurs (guerres, crises économiques...). A partir de la fin des années 1950 la source énergétique en France bascule vers l'utilisation du pétrole et vers le développement de l'énergie nucléaire. Ceci se reflète assez bien dans le profil des HAP sédimentaires de la lagune. Leurs concentrations dans les sédiments diminuent, tout d'abord lentement jusqu'au début des années 1980, puis cette diminution s'accélère, probablement liée à la part plus grande occupée par l'énergie nucléaire. L'empreinte des HAP correspondant au fond préindustriel a été clairement différenciée du reste de la carotte sédimentaire et identifiée comme principalement issue de la combustion du bois, avec des apports d'origine biogène et diagenétique. Par contre, la composition des mélanges d'HAP issus de la combustion de charbon et du pétrole sont proches et montre un recouvrement.

Leurs empreintes sont par conséquent beaucoup plus difficiles à différencier par des méthodes classiques. Le changement récent des rapports des concentrations entre les hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés indique vraisemblablement les HAP issus de la combustion de pétrole. Un examen d'un plus grand nombre de composés HAP parents et alkylés a également permis d'observer quelques différences probablement associées aux deux sources de HAP. Une analyse plus poussée par des méthodes statistiques multivariées pourrait permettre de distinguer plus clairement ces deux sources. Par ailleurs, une étude des empreintes des HAP associées à celles des isotopes du plomb permettrait également d'affiner l'identification des différentes sortes de sources d'HAP (ex. particules urbaines, diesel, bois,...). Depuis 1980, le taux de diminution de HAP dans la carotte sédimentaire de la lagune est plus rapide et la demi-période $t_{1/2}$ est de l'ordre de 20 ans (le temps nécessaire pour diminuer la concentration de moitié). Il est par contre plus délicat de faire une projection quant à l'évolution future de cette décroissance. En effet, de nombreux paramètres entrent en jeu. La diminution de la contamination observée ne peut être due à une diminution des activités industrielles et urbaines, lesquelles ont crû fortement pendant la période considérée. Cette tendance ne peut être liée qu'à des changements dans la consommation énergétique, avec une diminution de l'utilisation du charbon au profit de sources primaires émettant moins d'HAP, comme l'énergie nucléaire, le gaz naturel et même le pétrole. Cependant, l'augmentation de la consommation, surtout du pétrole, forte émettrice d'HAP, ne semble pas encore renverser la tendance à la décroissance de la contamination des sédiments

dans ce cas d'étude. Il est aussi probable que l'assainissement des rejets urbains et l'arrêt des rejets directs ont également contribué à la diminution de la contamination de la lagune par les HAP.

McRae et al. (1998) ont rapporté des compositions isotopiques stables du carbone pour les composés de HAP individuels extraits de particules diesel et les produits du charbon et de pyrolyse de la biomasse et les a comparés avec les valeurs en vrac d'isotopes de carbone des matériaux de sources primaires. Ils ont constaté que les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de HAP dérivés du charbon et du bois de pyrolyse et les particules de diesel varient dans la gamme de 8 ‰.

D'autres expériences menées par le même groupe (Mc Rae et al. 1998) visaient à étudier les variations isotopiques dans 2 HAP et n-alcanes en fonction du rang du charbon (six types de charbon) et des conditions de traitement (à lit fixe hydropyrolyse à 650 ° C et lit fluidisés hydropyrolysés à 900 ° C). Pour les HAP des grandes variations ont été observées en fonction des conditions du procédé. Ceux hydropyrolysés étaient proches des valeurs en vrac et étaient l'isotope plus lourd que leurs homologues de haute température à lit fluidisé pyrolyse et étaient également plus lourd que les HAP extraits de particules diesel.

O'Malley et al. (1997) ont déterminé le rapport isotopique du carbone de HAP provenant de la combustion de biomasse et évalué l'influence de la modification des conditions de combustion. O'Malley et al. (1994) ont étudié le potentiel de l'AMSC pour établir la répartition des sources des HAP dans les sédiments du port de Saint-Jean et Conception (Canada). Les auteurs ont constaté que les HAP provenant de la combustion du bois et des émissions des véhicules présentaient signatures isotopiques significativement différentes, avec les HAP (4 - 5 anneaux) provenant des émissions des véhicules (moteurs à essence) s'enrichissent considérablement en ^{13}C , en particulier le pyrène. Par contre, les variations de signature isotopique ne semblent pas être liées au type de combustible (gaz vs diesel). Les HAP isolés à partir d'huiles de carter ont été considérablement appauvris en ^{13}C . Des résultats quelque peu différents ont été obtenus en 1996 par le même groupe, où les valeurs de la suie de la voiture et le bois de la suie de combustion étaient comparables. Par contre, le pyrène dans la voiture de suie qui a été toujours caractérisée par une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ élevé. Dans cet article une approche plus quantitative (mélange de deux composants de l'équation de Langmuir) a été réalisée avec succès pour évaluer la contribution de ces trois sources : des cheminées huiles suie, de la suie de la voiture et du carter de la teneur en HAP des sédiments portuaires. Les valeurs delta des HAP ayant 4 - 5 anneaux ont été utilisés et leurs abondances moléculaires.

A partir de l'analyse de sédiments de lagune, McRae et al. (2000) et Fabbri et al. (2003) ont rapporté des valeurs delta extrêmement faibles pour les HAP (variant entre -31 et -62 ‰) caractéristiques d'une source de gaz naturel. Le méthane biogénique, utilisé par l'industrie chimique locale depuis la fin des années 1950 dans les réservoirs dans une zone de voisinage, présentait des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -69 et -73 ‰. Il semble que les valeurs extrêmement faibles trouvés pour les HAP ne peuvent être expliquées par les HAP ayant leur source dans le gaz naturel d'un biogénique plutôt que une origine pétrogénique, qui est l'isotope plus lourd.

Mazéas et al., (2001) ont déterminé la signature isotopique du carbone stable des HAP parents et methylphenanthrenes d'un sédiment soupçonné d'avoir été contaminés par des produits pétroliers déversés par le naufrage du pétrolier Erica. Le pétrolier, coulé en 1999, a libéré des milliers de tonnes de fioul lourd dans la mer autour de la baie de Biscaye (Mazeas et Budzinski, 2002a). Les rapports isotopiques ont été mesurés dans les sédiments contaminés, en un sédiment de contrôle et dans l'huile transportée par le transporteur d'Erica. Sauf pour le fluoranthène, les rapports isotopiques de tous les autres HAP mesurés dans les sédiments contaminés ont été similaires à ceux exposés par les HAP dans l'huile, tandis que les HAP dans les sédiments de contrôle étaient significativement ^{13}C enrichi par rapport à la fois sédiments pollués et huile Erica. Le fluoranthène était beaucoup moins abondant dans l'huile que les autres HAP. Cela pourrait s'expliquer par la nature même du fluoranthène qu'a la même composition isotopique que le sédiment de contrôle. Les résultats isotopiques représentent une preuve de la contamination des sédiments par les hydrocarbures déversés par Erica pétrolier.

En 2002, le même groupe (Mazeas et Budzinski 2002c) a étudié à la fois la composition moléculaire et l'isotope stable du carbone des alcanes, des parents et des HAP alkylés (phénanthrènes) de résidus d'hydrocarbures (boules de goudron) trouvés dans différents endroits le long de la côte atlantique de la France et des échantillons d'huiles collectées des plumes d'oiseaux afin d'identifier leurs sources. Des conclusions similaires ont été obtenues à partir des résultats moléculaires et des rapports isotopiques stables du carbone, d'alcanes et les HAP, et également lorsque les rapports isotopiques de carbone en vrac des huiles ont été pris en compte, ce qui prouve que le rapport isotopique du carbone moléculaire peut être utilisé comme outil d'identification de source. Dans les échantillons prélevés sur le littoral, celles qui sont situées sur la côte nord de l'Atlantique étaient liés au

déversement du pétrolier Erica, tandis que d'autres ont montré des compositions moléculaires et isotopiques distinctes et donc étaient d'autres origines, confirmant que d'autres pétroliers ont profité de la catastrophe pour effectuer des déversements. Les huiles obtenues auprès des plumes des oiseaux sont venues clairement de la flaque d'Erica.

Walker et al. (2003) ont appliqué la méthode AMSC (HAP extraits des sédiments de la rivière), avec succès pour séparer les signatures provenant de deux sources proche du charbon et la gazéification du charbon. L'utilisation de rapports d'isomères (fluoranthène/pyrène et le benzo[a]anthracène / chrysène) seul ne permet pas les contributions des sources à distinguer. Cela a été possible, cependant, lorsque l'analyse isotopique $\delta^{13}\text{C}$ supplémentaire a été réalisée. Les auteurs ont rapporté des valeurs obtenues pour les sédiments contaminés par des produits de gazéification du charbon comme significativement différentes (appauvri en ^{13}C de l'ordre de -25,8 à -27,0 ‰) d'autres sources de contamination comme le charbon et la créosote et similaires aux valeurs de la gazéification du charbon publié plus tôt (McRae, 1999).

Kim et al. (2005) ont recueilli les échantillons de sédiments de milieux différents (lac urbain, cours d'eau, port et un lac non anthropisé) outre à des échantillons terrestres et des sédiments marins de l'Antarctique. Certaines différences mais aussi des similitudes ont été trouvées entre les échantillons à la fois pour les HAP bas et haut poids moléculaire. Des valeurs semblables ont été trouvées pour les HAP à haut poids moléculaire dans le lac urbain et les sédiments portuaires suggérant une source commune contre HAP épuisés dans le lac à distance. Pour les HAP de poids moléculaire faibles dans le lac urbain, les ratios de carbone ^{13}C enrichi stables étaient visibles, distinct de tous les autres sites. Les valeurs delta du naphthalène et du méthyl-naphthalène dans les échantillons terrestres à partir d'emplacements à proximité des stations de ravitaillement en carburant, vieux réservoirs d'huile et l'héliport étaient semblables tandis que ceux situés à proximité de l'atelier d'usinage ont présenté des valeurs de carbone ^{13}C clairement inférieurs.

4.7. COUPLAGE APPROCHE ISOTOPIQUE AVEC METHODES STATISTIQUES

Une approche combinée « moléculaire » et « isotopique » a été utilisée par Smirnov et al. (1998) pour les HAP extraits des sédiments dans le lac Érié (USA). Les auteurs ont effectué l'analyse en composantes principale pour l'ensemble des données. Trois zones distinctes ont été statistiquement identifiées dans le lac, caractérisé par deux concentrations et des signatures isotopiques différentes.

Stark et al. (2003) ont croisé les résultats issus des compositions moléculaires et isotopiques pour la compréhension de la répartition des sources de HAP dans le fleuve Saint-Laurent de la sortie du lac Ontario. La composition isotopique des sources de chauffage au bois (cheminée) dans le bassin du Saint-Laurent a été déterminé et plus HAP rapport isotopique du carbone des particules de balayage de la route pour obtenir la signature moléculaire et isotopique des eaux de ruissellement urbain dans la région. Les résultats ont été comparés avec les résultats précédents pour des échantillons similaires. Les valeurs de la suie de cheminée se chevauchent généralement avec les résultats publiés précédemment, à quelques exceptions près. En fait, certaines différences ont été prévisibles car la composition du $\delta^{13}\text{C}$ des HAP produits par le chauffage au bois semble refléter les changements dans le type de bois utilisés dans les différentes régions. Les résultats isotopiques de balayages de la route ont été assez similaires (< 2 ‰ gamme totale par composé) malgré le fait que les échantillons provenaient d'environnements et de sites géographiquement assez différents (urbain, industriel et assez rural). À l'exception du benzo(a)pyrène et le benzo(e)pyrène, les résultats sont bien corrélés avec les valeurs $A^{13}\text{C}$ rapportés par O'Malley pour les échappements des véhicules, étant dominés par les HAP origines par combustion. Dans les échantillons de sédiments le résultat de l'approche « ratios moléculaire » (y compris les HAP alkylés) était bien corrélé avec les signatures isotopiques attendues. La comparaison des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ HAP dans les sédiments en amont et en aval des effluents d'une zone industrielle ont montré des variations distinctes qui ont été attribués à l'impact d'une fonderie d'aluminium à contribution les sédiments de la rivière.

Yan et al. (2006) ont utilisé la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du pyrène (modèles isotopiques similaires d'autres HAP majeurs ont été observés parmi les échantillons) pour quantifier les contributions de HAP liées au pétrole et de HAP liées à la combustion dans les sédiments du complexe portuaire de New York / New Jersey. Pour faire ce travail, ils se sont servis d'un modèle de bilan de masse et ils ont étudié les tendances temporelles de HAP dans les noyaux. Une corrélation de moyenne à forte de la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ du pyrène avec d'autres indicateurs de sources moléculaires (par exemple fluoranthène / (fluoranthène + pyrène)) a été montré. Cette étude est un exemple que la corrélation de la valeur $\delta^{13}\text{C}$ du pyrène et de trois autres indicateurs moléculaires peut être une bonne méthode de compréhension des sources de HAP des sédiments.

Certaines auteurs (Kim et al., 2006) ont complété les investigations isotopiques du carbone avec l'ACP (analyse en composantes principales). Un bon accord a été trouvé entre les deux méthodes, à l'exception pour les sédiments marins, dont les HAP étaient plus appauvri en ¹³C que les échantillons terrestres en dépit de la composition chimique similaire suggérant sources de naphthalène et méthyl-naphthalènes différentes ou supplémentaires. Cela reflète probablement les déversements précédents ou la contamination de l'exploitation des navires pendant de nombreuses années, en plus de la contribution de la course hors saison des zones adjacentes (Kim et al., 2006).

5. APPLICATION ET EVALUATION DE LA ROBUSTESSE DE CERTAINS METHODES IDENTIFIEES DANS LA BIBLIOGRAPHIE

La plupart des données collectées dans les réseaux de surveillance depuis 2007 concernant les HAP ont concerné la matrice eau. Cependant, dans le milieu aquatique, la plupart des HAP se trouvent adsorbés sur les sédiments et la phase particulaire de la colonne d'eau. En effet, les HAP en phase dissoute sont en général en plus faible concentration qu'en phase particulaire (Fernandes et al., 1997). Pour les composés hydrophobes, comme les HAP, un coefficient de distribution élevé entre eau et phase particulaire peut être corrélé avec le contenu en matière organique des sédiments (Loch et al., 1996).

Dans le milieu aquatique les HAP les plus mobiles vont subir une dégradation significative pendant leur transport dans la colonne d'eau de l'atmosphère à la surface des sédiments (Grimalt et al., 2004).

A partir des données collectées dans le cadre des réseaux de surveillance des agences de l'eau entre 2007 et 2011 sur les stations suivies lors de l'étude prospective 2012, des simulations de profils ont été effectués sur les données sédiments moyennées sur les 5 années. En effet, pour une première approche, les stations communes à l'étude prospective ont été retenues, car elles ont été proposées comme étant représentatives des différentes typologies de pression (agricole, urbaine, industrielle et de référence).

Pour les 8 HAP « DCE » surveillés dans le cadre du RCS, 16 stations ont été échantillonnées sur la matrice sédiment. Pour le traçage des sources et la mise en évidence des facteurs caractéristiques de celles-ci, une approche moléculaire a été appliquée sur ces échantillons. A partir des concentrations en HAP mesuré dans les sédiments, les profils moléculaires (Figure 8) [Figure 8](#), tracés sur les composés de haut poids moléculaire présents majoritairement dans les sédiments, et les rapports de concentrations caractéristiques de sources ont été déterminés.

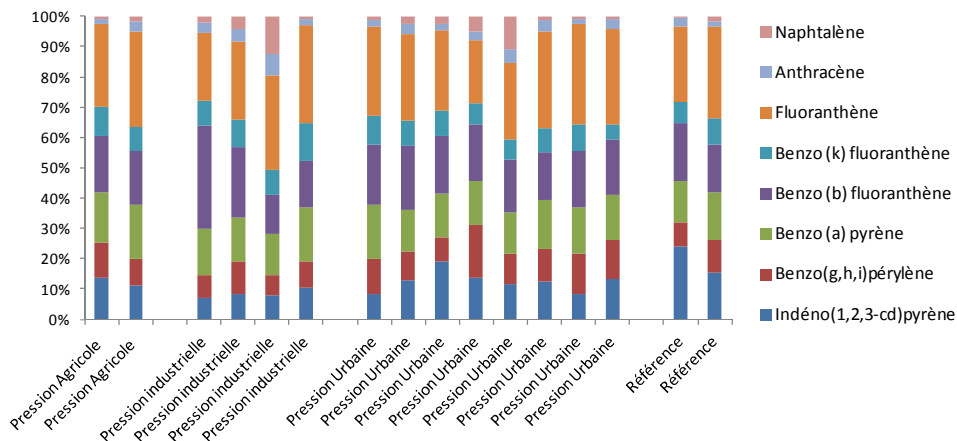


Figure 8 : Profils moléculaires des 16 sites de prélèvement de typologie différente avec des mesures des 8 paramètres «HAP/ DCE – Etat Chimique

Malgré le choix de sites différenciés par leurs sources, les profils moléculaires obtenus sont assez proches. Toutefois, les sites localisés dans une zone à pression industrielle se différencient des autres par une contribution marquée du benzo [b] fluoranthène et du naphthalène.

Le même type d'exploitation a été effectué à partir de 16 HAP non réglementés analysés sur la matrice sédiment dans 110 stations lors de l'étude prospective 2012 (Figure 9).

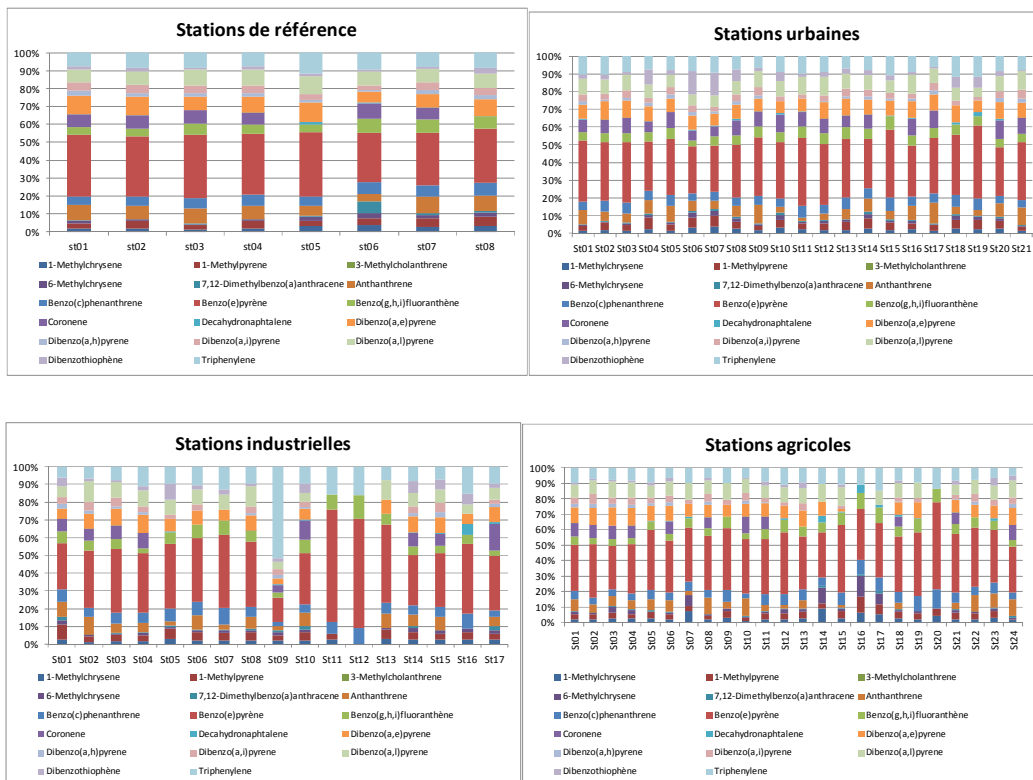


Figure 9 : Profils moléculaires des 16 sites de prélèvement « étude prospective » avec des mesures des 8 paramètres « HAP/ DCE – Etat Chimique »

A l'exception de la station St09 industrielle, qui se démarque de manière sensible par rapport aux autres, il ne semble pas y avoir des grandes différences entre les stations avec des typologies de pression différentes.

Au regard des rapports moléculaires (Tableau 6), il semble également difficile d'établir des conclusions précises sur les contributions des différentes sources sur les sites d'étude. En effet, certains rapports moléculaires sont très proches ($[\text{flu}]/([\text{flu}]+[\text{pyr}])$ ou $[\text{BaP}]/[\text{BghiP}]$) malgré des sources très différentes.

Tableau 6 : Exemple de quelques profils

	Fluo/(Pyr+Fluo)	IP/IP+BghiP	BaA/BaP	BghiP/IP	Pyr/BaP	BaP/BghiP
Véhicules essence	0,4-0,8		0,5-0,7	3,5	1,5	
Véhicules diesel		0,37	1,1	1,1	11	
Charbon		0,56				
Combustion de bois		0,62	1-1,5	0,8		
Chauffage résidentiel						> 1,25
Trafic						0,5-0,6
Stations avec Pression Agricole	0,58	0,39	0,58	1,27	1,02	1,27
Stations avec Pression industrielle	0,56	0,49	0,89	1,05	1,89	1,59
Stations avec Pression Urbaine	0,56	0,49	0,61	1,10	1,35	1,32
Stations de Référence	0,56	0,67	0,42	0,51	0,75	1,59

En comparant ces rapports à ceux rapportés dans la littérature, on constate qu'il est difficile de se baser sur ces données pour établir l'origine et la contribution des HAP particuliers.

Le rapport Fluoranthène/(Pyrène+Fluoranthène) ne semble pas être discriminant d'une source particulière : la différence du rapport entre les différentes typologie de stations de prélèvement est proche du zéro.

Les rapports IP/(IP+BghiP) observés dans cette étude s'échelonnent de 0,39 à 0,61. La majorité des prélèvements montre des valeurs supérieures à 0,37, ce qui semble correspondre à une contamination des sédiments par les émissions des moteurs diesels. Par contre, spécifiquement pour les stations de référence, ces rapports semblent être un bon indicateur des émissions par combustion de bois.

Les rapports BghiP/IP observés dans cette étude s'échelonnent de 0,51 à 1,10. La totalité des prélèvements montre des valeurs supérieures à 1 ce qui semble correspondre à une contamination des sédiments par les émissions des moteurs diesels.

Les rapports Pyr/BaP ne semble pas être utile pour déterminer avec exactitude les sources de la pollution. En revanche, la faible valeur obtenue pour les stations de référence indique que ce type de rapport serait plutôt discriminant de la combustion des voitures.

Le rapport BaP/BghiP ne semble pas être discriminant d'une source particulière : la différence du rapport entre les différentes typologies de stations de prélèvement est très faible, avec des valeurs entre 1,27 (pression agricoles) et 1,59 (zones de référence). Le résultat obtenu sur les sites « étude prospective 2012 » n'est donc pas cohérent avec la littérature et ce rapport ne semble pas robuste pour la compréhension des sources liée au trafic comme précédemment publié (Figure 10).

PAH ratio	Value range	Source	Reference
BaP/BghiP	<0.6	Non-traffic emissions	Katsoyiannis et al., 2007
	>0.6	Traffic emissions	

Figure 10 : Rapport de HAP pour définir les sources de trafic

Le rapport des concentrations du benzo[a]pyrène sur le benzo[e]pyrène semble être dans certains cas un bon traceur des sources urbaines, mais la forte valeur observée sur une station de référence pose un doute sur la robustesse de cet indice (Figure 11).

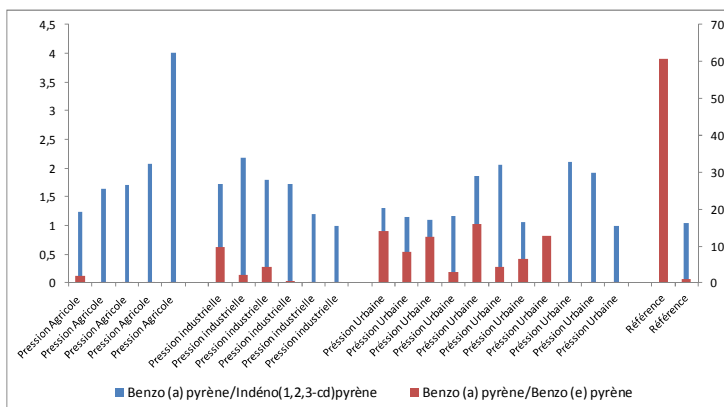


Figure 11 : Comparaison de des indices sur un nombre de stations à différentes pressions

Les conclusions obtenues suite à l'application de cette approche moléculaire montrent que cette méthodologie souffre de certaines limites et qu'elle ne permet pas toujours de différencier clairement les sources de HAP dans les sédiments. Ceci peut être expliqué par la variation de ces rapports de concentrations ou de profils moléculaires lors du transport atmosphérique, du fait de la dégradation potentielle des HAP en présence d'oxydants et/ou de lumière et de la remise en suspension lors des crues. De plus, les effets de mélange de différentes sources peuvent entraîner des variations de ces grandeurs caractéristiques et un désaccord avec les valeurs de référence rapportées dans la littérature.

Ces résultats sont en accord avec certains auteurs qui ont montré que l'on pouvait obtenir des résultats totalement contradictoires et ne correspondant à aucun changement dans le temps et dans

l'espace en comparant l'utilisation de 5 ratios caractéristiques différents (Katsoyiannis et al., 2011).

6. CONCLUSIONS

La présente étude a consisté en la réalisation d'un panorama des études de recherches passées et en cours sur la problématique de l'identification des sources des HAP dans les milieux aquatiques avec deux objectifs principaux :

- Dresser l'état des connaissances actuelles sur la problématique des voies de transfert des HAP, réglementés ou non, vers le milieu aquatique ;
- Mettre en évidence, dans la mesure du possible, les manques de connaissances sur cette problématique afin d'identifier les besoins de travaux futurs et les perspectives d'actions et de recherches qui pourraient être engagées à court et moyen termes.

La structure de ce rapport se dessine autour des thématiques suivantes :

- la caractérisation des apports en HAP dans le milieu par les eaux pluviales et usées, par les boues, les rejets industriels et les retombées atmosphériques ;
- la description des méthodes actuellement disponibles pour caractériser les différentes sources en HAP ;
- une étape de test des méthodes disponibles sur un jeu de données issues des réseaux de surveillance des agences de l'eau ;

Les principales conclusions et perspectives qui ont pu être dégagées sont reprises ici.

Dans l'environnement, les HAP sont majoritairement issus des activités humaines. Les HAP d'origine pyrolytique sont formés et émis lors de la combustion incomplète de n'importe quelle matière organique dont le bois et les matières fossiles (essence, fuel, charbon). Au cours des processus de combustion, une grande partie des HAP se condense pour entrer dans la composition des particules de suie sur lesquelles sont adsorbés des HAP résiduels, non encore condensés. Ils peuvent être captés par les eaux de lavage de fumées, par exemple celles des incinérateurs urbains. Ils sont aussi émis naturellement par les feux de forêts (combustion du bois) et les éruptions volcaniques. Les HAP d'origine pétrogénique sont introduits dans l'environnement à partir des produits pétroliers, sans combustion. Ils sont émis accidentellement par des fuites notamment à partir de véhicules, et dans certaines activités industrielles (pétrochimie) où des HAP de faible poids moléculaire interviennent comme intermédiaires de nombreuses fabrications. Le pétrole en effet contient des HAP, avant même sa combustion. Ils peuvent ainsi être présents dans des produits issus de la pétrochimie, comme les pneus, et être émis dans l'environnement au cours de leur usure normale. Enfin, ils peuvent être d'origine diagénétique lorsqu'ils sont générés par la dégradation de matières organiques incorporées dans des sédiments, selon des processus proches de la fabrication du pétrole. Il ressort que les sources principales émettrices de HAP en France métropolitaine sont les processus de combustion comme documenté partout dans le monde.

Les HAP présents dans l'atmosphère peuvent être transportés à plus ou moins longue distance. Ils se distribuent entre les phases gazeuse et particulaire (aérosols) et sont alors soumis à divers processus de transformation, tels que des réactions d'oxydation ou de photolyse (dégradation par l'action de la lumière), et de transfert ou d'élimination par l'intermédiaire des dépôts secs (poussières) et humides (pluie, neige, brouillard). Le transport atmosphérique constitue une source importante d'apport et de dispersion des HAP vers les écosystèmes aussi bien dans les zones proches qu'éloignées des lieux de production, où ils sont la seule source de contamination. Une fois déposés, les HAP peuvent s'accumuler dans les sols (avec dégradation partielle) ou être entraînés par ruissellement vers les eaux de surface.

Les apports les plus importants au cours d'eau ont lieu dans les zones urbaines : d'une part les émissions très importantes entraînent des concentrations élevées en HAP dans l'atmosphère et dans les pluies, d'autre part, le lessivage des poussières accumulées sur les surfaces imperméabilisées (trottoirs, chaussées, routes) engendre un transfert de pollution accru vers les rivières.

Ce travail a également permis de dresser un bilan des méthodes existantes pour l'étude de la contribution des sources. Une grande partie des travaux de la littérature reposent sur l'utilisation des profils et des indices moléculaires. Les travaux de Katsoyiannis et Breivik (2014) confirment les conclusions de Zhang et al. (2005) que l'utilisation des ratios moléculaires comme un outil d'identification de source pour les HAP présents dans les sols, les sédiments et de l'eau comprend

une forte probabilité d'erreur. Une exception est le rapport de l'Indéno PI / (Indéno PI / Benzo[g,h,i]perylene) : ce rapport a été caractérisée par Zhang et al. (2005) comme le "meilleur rapport de diagnostic" et par Alam et al. (2013) comme étant le seul qui puisse donner des résultats fiables. Toutefois cela ne semble pas le cas pour un exercice effectué sur un jeu de données sédiments issus de programmes de surveillance française.

Les causes des principales limites de ces types d'approche sont les suivantes :

- les HAP présents dans l'environnement aquatique subissent une dégradation par photolyse (Jacobs et al., 2008), ce qui peut modifier les valeurs de ratios de diagnostic ;
- l'utilisation des rapports de diagnostic calculées sur la base des concentrations de HAP dans les boues d'épuration a été critiquée (Katsogiannis et al., 2007), car on sous-estimerait les processus de traitement des eaux usées, notamment l'intensive sorption, volatilisation et la biodégradation des HAP ;
- l'utilisation de ces rapports de diagnostic dans les eaux usées ne prend pas en compte le mélange des eaux usées et d'après Mansuy-Huault et al. (2009) l'interprétation des sources de HAP à une station de traitement des eaux usées n'est pas possible ;

Quatre modèles typiques de l'analyse factorielle sont également impliqués dans les études pour la compréhension des sources : les ACP, les PMF, le CMB et le modèle UNMIX.

Les ACP ne permettent pas de représenter une source mais un mélange de sources d'émission. Le modèle de la PMF demande un grand jeu de données et une grande série temporelle des variables pour pouvoir fonctionner. Comme pour l'ACP (et au contraire du CMB), il n'est pas nécessaire d'avoir connaissance des profils de sources à l'émission. Pour les modèle CMB, la présence de sources inconnues (non identifiées) et l'imprécision des profils des sources rend le problème de colinéarité plus grave. Bien que le récepteur d'origine puisse être utilisé en tant que l'entrée de modèle de CMB directement, il est généralement difficile d'obtenir des résultats raisonnables.

Par contre, l'approche isotopique, qu'elle soit globale ou moléculaire, semble un bon outil de traçage de sources si celle-ci est maîtrisée. L'objectif principal de cette méthodologie est d'apporter des informations complémentaires aux approches classiques de traçage de sources (basées sur la mesure de concentrations précédemment décrit) souffrant de limites liées à la réactivité potentielle des HAP dans l'environnement.

Le choix de l'isotope stable repose sur la robustesse des outils analytiques utilisés, sur les molécules d'intérêt ciblées et sur la variété des sources. L'utilisation des isotopes du carbone est un outil précieux pour l'identification des sources de pollution pour les HAP de 2 à 5 cycles aromatiques où la dégradation microbienne n'engendre pas de fractionnement isotopique significatif. En effet, de nombreux isotopes sont actuellement utilisés dans des problématiques « milieux aquatiques » mais seuls certains permettent de discriminer des sources anthropiques dans le but d'apporter des connaissances sur la contribution et/ou la prépondérance de certaines origines de la matière particulaire.

Plusieurs études montrent, surtout à l'international, que la connaissance des sources et de leur contribution sur un site est l'une des étapes primordiales pour cibler les actions de réduction des émissions et permettre d'optimiser la mise en place de mesures pour préserver la qualité des milieux aquatiques.

L'application des méthodes sur les profils moléculaires aux données sédiments issues des réseaux de surveillance RCS n'a cependant pu apporter des résultats fiables quant à la contribution des différentes sources de HAP aux concentrations mesurées et ceci malgré le choix de stations soumises à des pressions de typologie différente.

7. GLOSSAIRE

ACP

Analyse en composantes principales

ADEME

Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AESN

Agence de l'Eau Seine-Normandie

BDREP

Base de Données du Registre français des Emissions Polluantes

CE

Communauté Européenne

CHIMERE

Modèle eulérien 3D de chimie-transport (<http://www.lmd.polytechnique.fr/CHIMERE/>)

CITEPA

Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique

CMB

Chemical Mass Balance

CMR

Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique

DCE

Directive Cadre sur l'Eau

DIREN

Direction Régionale de l'Environnement

DREAL

Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement

HAP

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

NQE

Norme de Qualité Environnementales

PAH

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PMF

Positive Matrix Factorization

RSDE

action de recherche de substances dangereuses dans l'eau

STEP

STation d'EPuration des eaux usées

US-EPA

United States-Environmental Protection Agency (agence de protection de l'environnement américaine)

8. BIBLIOGRAPHIE

Aboul-Kassim T. and Simoneit B. (1995). Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. *Environmental Science and Technology*, 29(10), 2473-2483.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Akyüz M. and Çabuk H. (2008). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment* 405, 62-70.

Alam M.S., Delgado-Saborit J.M., Stark C., Harrison, R.M. (2013). Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmospheric Environment*, 77 (0), 24-35.

Anderson, T.A., Hoylman, A. M., Edwards, N.T. et Walton, B.T. (1997). "Uptake of polycyclic hydrocarbons by vegetation : a review of experimental methods". *Plant for environmental studies*, p. 451-480.

Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U. and Järvinen, O. (1995). Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 29(14), 1705-1718.

Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N. and Perry R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution* 60, 279-300.

Ballentine D.C., Macko S.A., Turekian V.C., Gilhooly W.P. and Martincigh B. (1996). Compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols: implications for biomass burning. *Organic Geochemistry*. 25, 97-104.

Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B. (2011). Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt. *Water, Air and Soil Pollution, Volume 218, Issue 1-4*, 63-80.

Code de champ modifié

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Barranco A., Alonso-Salces R. M., Crespo I., Berrueta L. A., Gallo B., Vicente F. et Sarobe M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods. *Journal of Food Protection*, 67 (12), 2786-2791.

Benhabib K. (2005). Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France, 248 p.

Bertrand-Krajewski J.L. (2006). Les polluants des rejets urbains de temps de pluie : natures, concentrations, flux, caractéristiques physico-chimiques, solides en suspension, et répartition temporelle durant les événements pluvieux. Cours d'Hydrologie Urbaine, INSA Lyon.

Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Legenti L., Chevreuil M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewater and sewage sludge from the Paris area (France). *Environmental Research*, 95, 184-197.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Blanchard M., Alliot F., Bourges C., Dargnat C., Desportes A., Dinh T., Eurin J., Labadie P., LeBot B., Mompelat S., Moreau-Guigon E., Tamtam F., Teil JM., Chevreuil M. (2008) Contamination des boues urbaines issues de différentes filières d'épuration. Exemple des phtalates, des polybromodiphényl éthers, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des antibiotiques. Rapport annuel du programme PIREN-Seine Contamination des boues urbaines.

BLIC, Décembre 2005. Replacement of highly aromatic oils in tyres - frequently asked questions. http://www.etrma.org/pdf/Q&A-version_EN_Dec_05.pdf. Site visité le 03/01/2014

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Bodnar, E. and Hlavay, J. (2005). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary. *Microchemical Journal - XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry*, 79, 213-220.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Bodnar, E., Hlavay, J. and Abonyi, J. (2004). Distribution of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of lake Balaton. *Polycyclic Aromatic Compounds*, Taylor & Francis, 24, 791-803.

Code de champ modifié

Bodzek, D., and Janoszka, B. (1999). Comparison of polycyclic aromatic compounds and heavy metal contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized regions. *Water, Air & Soil Pol.* 111, 359-369.

Bomboi M.T. and Hernandez A. (1991). Hydrocarbons in urban runoff : their contribution to the wastewaters. *Water Research*, 25, 5, 557-565.

Bouloubassi I., and Saliot A. (1993). Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry Bibliographie* 321, 42(2),127-143.

Bourcereau L. (2008). Accumulation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sédiments de la rivière Doubs. Rapport Final de Master, p.57.

Bressy A. (2010). Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. Thèse de doctorat Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales, p. 332.

Bris F.J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.M., Chebbo G. and Thévenot D.R. (1999). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *The Science of the Total Environment* 235, 211-220.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Brown J. N. and Peake B. M. (2006). Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *The Science of the Total Environment* 359, 1-3, 145-155.

Buczyńska A.J., Geypensa B., Van Grieken R. and De Waelb K. (2013) Stable carbon isotopic ratio measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for source identification and apportionment—A review of analytical methodologies. *Talanta*, 435–450.

Bzdusek P.A. and Christensen E.R.(2004). Source apportionment of sediment PAHs in lake calumet, Chicago: application of factor analysis with nonnegative constraints. *Environmental science and technologies*, 38, 97–103.

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Picard C. and Garrigues P. (1997) Evaluation of sediment contamination by PAH in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58,85-97.

Callén, M.S., De la Cruz, M.T., López, J.M. and Mastral, A.M. (2011). PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing and Technology*, 92, 176-182.

Cao Q., Wang H. and Chen G. (2011). Source apportionment of PAHs using two mathematical models for mangrove sediments in Shantou coastal zone, China. *Estuaries and Coasts*, 34(5), 950–960.

Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G. et Guthrie, E.A. (2000). Pyrene Sorption by Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology*. 34: 2925-2930.

CITEPA/CORALIE format SECTEN (2013). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en france - séries sectorielles et analyses étendues. Rapport d'inventaire national, p.332.

Crespo A. (2009). Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin d'Arcachon. Thèse de doctorat Université de Bordeaux I, Bordeaux, p.458.

Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M. and Catoggio J.A. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* 23(7), 888-894.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Coquery M., Pomies M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C. and Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Dossier spécial - Micropolluants et eaux usées : les résultats du projet Amperes). *Techniques, Sciences, Méthodes*, 106(1/2), 25-43.

De La Torre-Roche R.J., Lee W.-Y. and Campos-Díaz S.I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

region. *Journal of Hazardous Materials* 163, 946-958.

Deng W., Guo X.L., Sheng Y.L., Yan Y.M. and Da H.Z. (2013). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 70, 1–2, 266–273.

Diercxens P. (1987). Apports par les boues de composés traces organiques dans les sols et cultures ; *Gaz, Eaux, Eaux usées*, n°33, 123-132.

Doong, R. A. and Lin, Y.T. (2004). Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research*, 38, 1733-1744.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Eisler R. (1987). PAH hazards on fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. *Fish and Wildlifes, Services, US Department of the Interior, Washington, DC*. Vol. 11.

Environment and Health Canada (1988). Canadian Environmental Protection Act, First Priority Substances List (PSL1) Assessments: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. ISBN 0-662-22209-1.

Fabbri D., Vassura I., Sun C.-G., Snape C.E., McRae C. and Fallick A.E. (2003). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterisation. *Marine chemistry*, 84, 123-135.

Fergusson J.E. and Ryan D.E. (1984). The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size. *The Science of The Total Environment* 34, 101-116.

Fernandes M.B., Sicre M.A., Boireau A. and Tronczynski J. (1997). Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 857-867.

Gasperi J. (2006) Introduction et transfert des hydrocarbures a différentes échelles spatiales dans le réseau d'assainissement parisien. Thèse de doctorat, Paris, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, p.272.

Grimalt J.O., Van Drooge B.L., Ribes A., Fernandez P. and Appleby, P. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution*, 131, 13-24.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Gu S.H., Kralovec A.C. and Christensen, E.R. (2003). Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. *Water Research*. 37, 2149–2161.

Guillon A. (2011) Étude de la composition isotopique moléculaire (d13C) comme traceur de source qualitatif et quantitatif des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) particulaires dans l'atmosphère. Thèse de doctorat, Bordeaux, Université Bordeaux 1, p.383

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Hanedar A., Alp K., Kaynak B., Baek J., Avsar E. and Odman M.T. (2010) Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Research*, 99(3–4), 391–399.

Hites R.A., Laflame R.E. and Farrington, J.W. (1977). Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical record. *Science* 198, 829-831.

Hoffman E.J., Mills G.L., Latimer J.S. and Quinn J.C. (1984). Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science and Technology*, 18, 8, 580-587.

Hopke, P.K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics*, 17, 5, 255-265.

Huang L., Rocca D., Baroni S., Gubbins K. E. and Nardelli M. B. (2009). Molecular design of photoactive acenes for organic photovoltaics. *Journal of Chemical Physics*, 130, 19.

INERIS (2012). Etude des relations entre les concentrations de HAP dans les cours d'eau et les sources atmosphériques de HAP. Rapport final de modélisation de l'apport de contaminants aux milieux aquatiques, 38 p.

INERIS (2005). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

Jacobs L.E., Weavers L.K. and Chin Y.-P. (2008). Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 1643-1648.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Jiang J.-J., Lee C.-L., Fang M.-D. and Liu, J.T. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: an appraisal of diagnostic ratios in source recognition. *Marine Pollution Bulletin* 58, 752-760.

Joner E.J., Corgie S.C., Amellal N. and Leyval C. (2002). Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated rhizosphere. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 859-864.

Jones R.H., Revitt D.M., Shutes R.B. and Ellis J.B. (1993). Ecotoxicological impacts of hydrocarbons in an urban aquatic environment. 6th International Conference on urban storm drainage, 488-493.

Kari F.G. and Herrmann R. (1989). Abspülung von organischen Spurenschadstoffen und Schwermetallen aus einem städtischen Einzugsgebiet : Ganglinienanalyse, Korngrössenzuordnung und Metallspeziesauftrennung. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 33, 5/6, 172-183.

Katsoyiannis A., Sweetman A.J. and Jones, K.C. (2011). PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two Decades of source Inventory and air concentration data from the UK. *Environmental Science and Technology*, 45, 20, 8897-8906.

Katsoyiannis A. and Breivik K. (2014). Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental Pollution*, 184, 488-494

Kim M., Kennicutt II M.C. and Qan Y.R. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbon purification procedures for compound specific isotope analysis. *Environmental Science and Technology*, 39, 6770-6776.

Kim M., Kennicutt M.C. and Qian Y.R. (2006). Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminants at McMurdo Station, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1585-1590.

Krein A. and Schorer M. (2000). Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research* 34, 16, 4110-4115.

Lang Y.H. and Yang W. (2014). Source Apportionment of PAHs Using Unmix Model for Yantai Costal Surface Sediments, China. *Bull Environ Contam Toxicol*, 92, 30-35.

Larsen R.K. and Baker J.E. (2003). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods, *Environmental Science and Technologies*, 37(9), 1873-1881.

Latimer J.S., Hoffman E.J., Hoffman G., Quinn J.G. and Fasching J.L. (1990). Sources of petroleum hydrocarbons in urban runoff. *Water, Air, and Soil Pollution*, 52, 1/2, 1-21.

Leauté F. (2008). Biogéochimie des contaminants organiques hap, pcb et pesticides organochlore s dans les sédiments de l'étang de Thau. Thèse de doctorat, Paris, Université Pierre et Marie Curie Paris VI et IFREMER, p.255.

Lee M.L., Novotny M. and Bartle K.D. (1976). Gas chromatography / mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analytical Chemistry* 48, 1566-1572.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Li C. K. and Kamens R. M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4), 523-532.

Lichtfouse E., Budzinski H., Garrigues Ph. and Eglinton T.I. (1997). Hydrocarbures aromatiques polycycliques anciens dans des sols modernes: présence révélée par ¹³C, ¹⁴C et des bio-indicateurs. *Organic Geochemistry* 26, 353- 359.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Loch D.D., West J.L. and Perlmutter D.G. (1996). The effect of trout farm effluent on the taxa

richness of benthic macroinvertebrates. *Aquaculture*, 147, 37-55.

Maillet I. (1997). Le traitement des déchets gras. Etat des moyens proposés et étude d'une solution privilégiée, le biolix. *Tribune de l'eau* 50,586/2, 15-20.

Mansuy-Huault L., Regier A. and Faure P. (2009). Analyzing hydrocarbons in sewer to help in PAH source apportionment in sewage sludges. *Chemosphere* 75, 995-1002.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Marsalek J. (1990). PAH transport by urban runoff from an industrial city. *Proceedings of the 5th International Conference on Urban Storm Drainage*, Osaka, 1990, pp 481-486.

Masih A. and Taneja A. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India. *Chemosphere*, 65, 449-456.

Mauvieux P. (2001). Impact, enjeu et cadre réglementaire. Colloque Pollutec sur "les déchets gras : quelles solutions et à quels coûts?", Paris, 5 p.

Mazeas L. and Budzinski, H. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbon C-13/C-12 ratio measurement in petroleum and marine sediments - Application to standard reference materials and a sediment suspected of contamination from the Erika oil spill. *Journal of Chromatography A*, 923(1-2), 165-176.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Mazeas L. and Budzinski, H. (2002a). Stable carbon isotopic study (C-12/C-13) of the fate of petrogenic PAHs (methylphenanthrenes) during an in-situ oil spill simulation experiment. *Organic Geochemistry*, 33(11), 1253-1258.

Mazeas, L. and Budzinski, H. (2002b). Molecular and stable carbon isotopic source identification of oil residues and oiled bird feathers sampled along the Atlantic coast of France after the Erika oil spill. *Environmental Science & Technology*, 36(2), 130-137.

Mazeas L., Budzinski H. and Raymond, N. (2002c). Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation. *Organic Geochemistry*, 33(11), 1259-1272.

McRae C., Snape C.E. and Fallick A.E. (1998). Variations in the stable isotope ratios of specific aromatic and aliphatic hydrocarbons from coal conversion processes. *Analyst*, 1998, 123, 1519-1523

McRae C., Snape C.E., Sun C.G., Fabbri D., Tartari D., Trombini C. and Fallick AE (2000). Use of compound-specific stable isotope analysis to source anthropogenic natural gas-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a lagoon sediment. *Environmental Science and Technology*, 34,4684-4686.

Moret S. and Conte L.S. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *Journal of Chromatography*, 882(1-2), 245-253.

Motelay-Massei A. (2003). Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine : bilan à l'échelle de 2 bassins versants expérimentaux. Thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie, Paris, p.450.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

National Academy of Science of United States of America (2002). *Oil in the Sea III: Inputs, fate and effects*. Washington, DC: National Research Council.

Okuda T., Kumata H., Zakaria M. P., Naraoka H., Ishiwatari R. and Takada H. (2002). Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions. *Atmospheric Environment*, 36, 4, 611-618.

Oliveira C., Martins N., Tavares J., Pio C., Cerqueira M., Matos M., Silva H., Oliveira C. and Camoes, F. (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83 (11), 1588-96.

O'Malley V., Abrajano T.A. Jr. and Hellou J. (1994). Determination of the 13 C/12 C ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned?. *Organic Geochemistry*, 21, 809-822.

O'Malley V.P., Burke R.A. and Schlotzhauer W.S. (1997). Using GC-MS/Combustion/IRMS to determine the 13 C/12 C ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass

materials—application to biomass burning. *Organic Geochemistry*, 27, 567–581.

Opuene K., Agbozu I.E. and Adegboro O.O. (2009). A critical appraisal of PAH indices as indicators of PAH source and composition in Eledenwo Creek, southern Nigeria. *Environmentalist* 29, 47-55.

Park S.U., Kim J.G., Jeong M.J. and Song, B.J. (2011). Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis. *Arch Environ Contam Toxicol*, 60(4), 576–589.

Pennie K.A. (2000). An investigation of the effects of nutrient amendments on PAH degradation in an aged creosote contaminated soil. Master thesis, Nova Scotia Agricultural College, Truro, Nova Scotia, Canada, p. 245.

Pérez S., Guillamón M., and Barceló D. (2001). Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. *Journal of Chromatography A*, 938, 57-65.

Pistikopoulos P., Masclat P. and Mouvier G. (1990) A receptor model adapted to reactive species: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Evaluation of source contributions in an open urban site - I. Particle compounds, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(5), 1189–1197.

Pitt R. (1996). Accumulation, washoff and size distributions of stormwater particulates. In *In Solids in sewers : characteristics, effects and controls of sewer solids and associated pollutants*, Scientific and technical report of the international association on water quality, p. 22.

Qiu X., Shah S. I., Kendall E. W., Sorensen D. L., Sims R. C. and Engelke, M. C. (1994). Grass-enhanced bioremediation for clay soils contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons. *Bioremediation through rhizosphere technology*. A., Anderson T. and J.R., Coats. American Chemical Society, Washington D.C., 28-42.

Ravindra, K., Sokhi, R. and Van Grieken, R., (2008a). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

Ravindra K., Wauters E. and Van Grieken R. (2008b). Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment* 396, 100-110.

Rockne K.J., Shor L.M., Young L.Y., Taghon G.L. and Kosson D.S. (2002). Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: the role of sediment structure and organic carbon properties. *Environmental Science and Technology*, 36, 2636-2644.

Rocher V. and Moilleron R. (2007). Identification des sources d'hydrocarbures en milieu. Urbain : approche automatisée. Site consulté le 07 janvier 2014
http://www.sisyphe.jussieu.fr/internet/piren/rapports/archives/2000/Theme_5/th5_rocher.pdf

Schauer J.J. and Cass, G. R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology*, 34(9), 1821–1832.

Schauer J.J., Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R. and Simoneit B.R.T. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmospheric Environment*, 30(22), 3837–3855.

Shann J.R. and Boyle J.J. (1994). Influence of plant species on in situ rhizosphere degradation". *Bioremediation through rhizosphere technology*. Anderson, T.A. and J.R., Coats. American Chemical society, Washington DC: 70-81.

Shi G.L., Tian Y.Z., Guo C.S., Feng Y.C., Xu J., Zhang Y. (2012). Sediment–pore water partition of PAH source contributions to the Yellow River using two receptor models. *J Soil Sediment*. 12(7):1154–1163

Singh K.P., Malik A., Kumar R., Saxena P. and Sinha S. (2008). Receptor modeling for source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere, *Environmental Monitoring Assessment*, 136(1-3), 183–196.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Smirnov A., Abrajano Jr. T.A., Smirnov A., Stark A. (1998). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie. Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Organic Geochemistry* 29, 1813–1828.

Sofowote U.M., Mccarry B.E. and Marvin C.H. (2008). Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods. *Environmental Science and Technology*, 42, 6007–6014.

Stark A., Abrajano T., Hellou J. and Metcalf-Smith J.L. (2003). Molecular and isotopic characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution and sources at the international segment of the St. Lawrence River. *Organic Geochemistry*, 3, 225–237.

Takada H., Onda T. and Ogura N., (1990). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science and Technology* 24, 1179-1186.

Takada H., Onda T., Harada M. and Ogura, N. (1991). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo metropolitan area. *The Science of The Total Environment* 107, 45-69.

Union Européenne (2005a). Avis n°2005/C 120/07 du Comité économique et social européen sur la «Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil relative aux restrictions à la commercialisation et à l'utilisation de certains hydrocarbures aromatiques polynucléaires contenus dans les huiles de dilution et les pneumatiques (vingt-septième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil)».

Union Européenne (2005b). Directive n° 2005/33/CE, modifiant la directive 1999/32/CE en ce qui concerne la teneur en soufre des combustibles marins. *JOCE* n° L 191 du 22 juillet 2005, p. 59-69.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Union Européenne (2005c). Directive n°2005/69/EC, amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres).

US Environmental Protection Agency, 2005. EPA CMB8 User's Manual. Office of Air ? Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711.

Vessignaud S. (2007). Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillessement" du fluoranthène. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de lorraine, Nancy, p.262.

Wakeham S.G., Schaffner C. and Giger W. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments: I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica Cosmochimica Acta* 39, 1303-1314.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Walker S.E., Dickhut R.M., Chisholm-Brause C., Sylva S., Reddy C.M. (2005). Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary. *Organic Geochemistry*, 36(4), 619-632.

Wang W., Gorsuch J.W. and Hughes J.S. (1997). *Plants for environmental studies*. Lewis Publishers, New York, 451-480.

Wang Z., Fingas M., Lambert P., Zeng G., Yang C. and Hollebhone B. (2004). Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *Journal of Chromatography A*, 1038(1-2), 201-214.

Wu S.P., Tao S., Xu F.L., Dawson R., Lan T., Li B.G. and Cao J. (2005a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. *Science of The Total Environment*, 345, 115-126.

Wu S.P., Tao S., Zhang Z.-H., Lan T. and Zuo Q. (2005b). Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China. *Atmospheric Environment*, 39, 7420-7432.

Xanthopoulos C. and Hahn H.H. (1992) Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas. *Conférence NOVATECH*, Lyon, Novembre 1992, pp 43-53.

Yan B., Abrajano T.A., Bopp R.F., Benedict L.A., Chaky D.A., Perry E., Song J. and Keane D.P. (2006). Combined application of $\delta^{13}\text{C}$ and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex. *Organic Geochemistry*, 37, 674-687.

Mis en forme : Anglais
(Royaume-Uni)

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), 489-515.

Zencak Z., Klanova J., Holoubek I. and Gustafsson Ö. (2007). Source apportionment of atmospheric PAHs in the western balkans by natural abundance radiocarbon analysis. *Environmental Science and Technology*, 41, 3850-3855.

Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y. and Wang X. (2008). Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution* 153, 594-601.

Zhang Y., Guo C.S., Xu J., Tian Y.Z., Shi G.L. and Feng Y.C. (2012). Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sédiments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models. *Water Research*, 46(9), 3065–3073.

Zuo Q., Duan Y.H., Yang Y., Wang X.J. and Tao S. (2007). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. *Environmental Pollution*, 147, 303–310.

9. TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Exemple du cycle des HAP (d'après Gauteuille et al., 2011)	9	
Figure 2 : Répartition des émissions par secteur en France Métropolitaine.....	11	
Figure 3 : Pourcentage d'établissements susceptibles de rejeter des HAP dans le milieu	13	
Figure 4 : le cycle des HAP en milieu urbain (d'après Motelay Massei, 2003)	15	
Figure 5 : variations des concentrations en HAP sur les MES en fonction du trafic (d'après les travaux de Xanthopoulos (1992) présentés par Bertrand-Krajewski)	16	
Figure 6 : Distributions relatives (%) en HAP des eaux de lavage (Brown et Peake, 2006), d'après Gasperi 2006	17	
Figure 7 : Variation du rapport Chrysène/Benzo(a)anthracène selon les dates et lieux de prélèvement	22	Supprimé : 21
Figure 8 : Profils moléculaires des 16 sites de prélèvement de typologie différente avec des mesures des 8 paramètres «HAP/ DCE – Etat Chimique.....	28	
Figure 9 : Profils moléculaires des 16 sites de prélèvement « étude prospective » avec des mesures des 8 paramètres « HAP/ DCE – Etat Chimique »	29	
Figure 10 : Rapport de HAP pour définir les sources de trafic.....	30	Supprimé : 29
Figure 11 : Comparaison de des indices sur un nombre de stations à différentes pressions	30	
Tableau 1 : Propriété physico-chimique des 16 HAP de la liste US-EPA.....	9	
Tableau 2 : Fréquences de quantification observées pour les 8 HAP « DCE » selon les différents secteurs d'activités	14	
Tableau 3 : Estimations des apports comparés par différentes sources en HAP totaux aux sols cultivés en Suisse (d'après les données de Diercxens P., et al. 1987)	18	
Tableau 4 : Rapports moléculaires de HAP couramment utilisés dans la littérature (d'après A. Guillon, 2013).....	20	
Tableau 5 : Ratios utilisés pour la compréhension des sources en HAP (Tobiszewski and Namiesnik 2012).....	21	Supprimé : 20
Tableau 6 : Exemple de quelques profils	29	

10. ANNEXE 1 : CLASSEMENT PAR ORDRE ALPHABETIQUE DES HAP ET DETAIL DES SOURCES ANTHROPIQUES (INERIS, 2005)

Acénaphène : sa présence anthropique dans l'environnement résulte du raffinage du pétrole, de la distillation du goudron de charbon, de la combustion du charbon et des échappements d'engins diesels.

Anthracène : il est présent dans le fioul (100 à 300mg/l), dans l'essence (1,55mg/l, voir 2,6mg/l pour les essences à indice d'octane élevé (Verschueren, 1996a)). Les principales sources anthropiques d'exposition sont les échappements d'automobiles (0,02 à 6,45 µg/m³ (OMS, 1998), la cokéfaction et la gazéification du charbon et plus généralement les émissions des fours à charbon et des fours à fioul, le raffinage du pétrole, l'utilisation des huiles d'imprégnation pour le traitement du bois, la préparation de l'asphalte pour les revêtements routiers, la fumée de charbon de bois, la combustion de déchets pneumatiques.

Benzo(a)pyrène : il peut être formé lors de combustions incomplètes, lors du raffinage du pétrole, du schiste, de l'utilisation du goudron, du charbon, du coke, du kérosène, des sources d'énergie et de chaleur, dans les revêtements routiers, la fumée de cigarette, les échappements des machines à moteurs thermique, huiles moteurs, carburants, aliments fumés ou grillés au charbon de bois, huiles, graisses, margarines (...).

Benzo(b)fluoranthène : sa présence dans l'environnement est uniquement anthropique, elle résulte de la combustion incomplète d'hydrocarbures, ou de charbon. Egalement, le raffinage du pétrole, la cokéfaction du charbon et le trafic automobile constituent des sources d'exposition importante. L'(OMS, 1998) indique d'une part pour les raffineries de pétrole, une concentration de 1,3µg/m³ dans les émissions gazeuses et une concentration pouvant atteindre 0,2µg/l dans les eaux rejetées après traitement, et une teneur de 3,8mg/kg dans les boues résiduelles provenant de la cokéfaction du charbon. Des concentrations élevées atteignant 10g/kg peuvent être trouvées dans l'asphalte.

Benzo(k)fluoranthène : il est émis lors de combustions incomplètes. Il se trouve également dans la fumée de cigarette, dans les gaz d'échappements automobiles, dans les émissions provenant de la combustion de charbons ou d'huiles, dans les huiles moteur et le goudron de charbon. L'(OMS, 1998) évalue d'une part à 100kg/an la quantité de cet HAP libéré par la cokéfaction du charbon en Hollande et en Allemagne de l'ouest en 1988, et indiquait d'autre part des concentrations de 0,5µg/m³ et pouvant atteindre 0,4µg/l respectivement dans les émissions gazeuses et dans les eaux usées (après traitement) de raffineries de pétrole.

Chrysène : il prédomine dans les émissions particulaire provenant des incinérateurs d'ordures ménagères, des appareils ménagers à gaz naturel et des dispositifs de chauffage domestique, en particulier ceux utilisant la combustion du bois.

Dibenzo(a,h)anthracène : les fumées d'échappements de moteur diesel constituent sa principale source. Les quantités d'aérosols de cet HAP libéré dans l'atmosphère sont respectivement de 8,3µg et de 0,33µg par kilomètre parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot d'échappement catalytique (HSDB, 2001a). La fumée de cigarette, les échappements de moteurs à essence, la fumée des chaudières au charbon et des fours à coke, les huiles usagées, et les goudrons sont également responsables de la présence de cet HAP dans l'environnement.

Fluoranthène : il fait partie des HAP prédominants dans les émissions des incinérateurs d'ordures ménagères.

Fluorène : il est libéré dans l'atmosphère lors de la combustion d'huiles, d'essence, de fioul, de charbon de bois. Il est présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 1,6% (OMS, 1998)), dans les effluents de combustions

incomplètes : fumée decigarette, échappement automobile (véhicule essence : 4,3 à 7,5µg/m³, véhicules diesels : 2,7 à 4,9µg/m³) (HSDB, 2001b), émission d'incinérateurs d'ordures ménagères et dans les émissions des raffineries de pétrole (2,4µg/m³ en France (OMS, 1998)).

Indéno[1,2,3-c,d]pyrène : *il provient de la combustion incomplète de bois, charbon, de carburant utilisé dans les moteurs thermiques (machines, propulsion automobile essence ou diesel), les fours à bois, les incinérateurs d'ordures ménagères, les fumées industrielles, les aliments grillés au charbon de bois, la fumée de cigarette. (Verschuere, 1996b) cite les teneurs suivantes : essence (en suivant l'indice d'octane : 40µg/kg à 2,9mg/kg ; huile moteur (suivant durée d'utilisation) 0,03mg/kg à 83mg/kg, goudron de charbon 8g/kg, gaz d'échappement de moteur à essence : 11 à 87 µg/m³ , fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères : 1,8pg/m³ après tour de lavage et précipitateur électrostatique <10µg/kg dans les résidus, condensats d'échappements des moteurs à essence : 268µg/g, 32 à 86 µg/l d'essence consommée, fumée de cigarette 4ng/cigarette.*

Naphtalène : *environ 89% du naphtalène présent dans l'environnement provient de combustions incomplètes (pyrolyse), principalement du chauffage domestique au bois, et de la sublimation du naphtalène utilisé comme répulsif pour les mites. Environ 10% des rejets dans l'environnement sont attribuables à la production et à la distillation du charbon tandis que les pertes liées à la production de naphtalène représentent moins de 1%. La fumée de tabac libère également de petites quantités de naphtalène.*

Phénanthrène : *provient de la combustion incomplète de certains composés organiques tels que le bois et les combustibles fossiles. Il est détecté dans la fumée de cigarette, les échappements de moteur diesel ou essence, dans les viandes grillées au charbon de bois, dans les huiles moteurs usagées, etc.*

Pyrène : *Libéré dans l'atmosphère lors de la combustion incomplète de charbon et de produits pétroliers : huile, essence, fioul. Des concentrations de 19,2ng/m³ et 35,1ng/m³ ont été mesurées respectivement dans les gaz d'échappements de véhicules essence et diesel (HSDB, 2002). Le pyrène est également présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 4,2%) (OMS, 1998). (Verschuere, 2001) cite d'autre part les valeurs suivantes : 1,5 à 1,7 ng/kg dans l'essence, 23 à 41 mg/l dans le fioul, 3,5 et 4,5 mg/l dans les huiles brutes, jusqu'à 750mg/l dans les huiles moteurs usagées, et 20g/l dans de la créosote provenant de goudron de charbon. La production d'aluminium, de fer et d'acier, les fonderies, la combustion de déchets et la fumée de tabac constituent également des sources d'exposition de l'environnement au pyrène.*

Onema
Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00

www.onema.fr

Organisme partenaire

Adresse partenaire

Numéro de téléphone
partenaire

Site web partenaire