

Transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'échelle d'un bassin versant : caractérisation de sources par l'isotopie moléculaire

Raphaël Fauches

▶ To cite this version:

Raphaël Fauches. Transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'échelle d'un bassin versant : caractérisation de sources par l'isotopie moléculaire. Sciences de la Terre. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEP014 . tel-02105275

HAL Id: tel-02105275 https://theses.hal.science/tel-02105275

Submitted on 20 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University

Préparée à l'École Pratique des Hautes Études

Transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'échelle d'un bassin versant : caractérisation de sources par l'isotopie moléculaire

École doctorale de l'EPHE – ED 472

Spécialité : CHIMIE, ENVIRONNEMENT ET SANTE

Soutenue par:

Raphaël FAUCHES

le 30 06 2017

Dirigée par :

Marc CHEVREUIL

Encadrée par :

Elodie MOREAU-GUIGON





COMPOSITION DU JURY:

M. Alain SALIOT Professeur, Université Paris VI Président du jury

M. Patrice CODDEVILLE Professeur, IMT Lille Douai Rapporteur

M. Philippe GARRIGUES DR - CNRS, Université Bordeaux I Rapporteur

Mme Marie-Alexandrine SICRE DR – CNRS, Université Paris VI Examinatrice



Résumé

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules toxiques, voire cancérigènes principalement issues de la combustion incomplète de matière carbonée. Bien qu'une diminution des émissions ait été constatée sur les 20 dernières années, la contamination de l'environnement par les HAP constitue toujours une préoccupation environnementale car ces composés constituent la première cause de déclassement de la qualité des cours d'eau du bassin versant de la Seine. De nombreux outils ont été développés afin d'identifier leurs origines et leur devenir. Cependant, ces derniers ne permettent pas toujours de parvenir à une identification précise des sources d'émissions. Une méthode prenant en compte les variations des rapports isotopiques δ 13 C et δ 2 H dans 16 composés a été développée et comparée à celle des rapports moléculaires.

Le développement du protocole a consisté en la préparation puis la validation d'une méthode d'extraction sélective par type de matrice (eau/sédiment) et d'une méthode de purification permettant d'obtenir pour chaque molécule une résolution adaptée à leur analyse isotopique. Cette méthode a été appliquée sur divers produits de combustion franciliens ainsi que sur des échantillons de dépôts atmosphériques, d'eau et de sédiments de rivière. La mesure du δ^{13} C et du δ^{2} H a permis de confirmer la présence de sources locales et de caractériser les variations saisonnières de ratios. L'originalité de ce travail de recherche réside dans l'utilisation du δ^{2} H spécifique à chaque molécule et non sur un mélange de composés. Les résultats permettent d'envisager de nouvelles perspectives sur l'utilisation des mesures isotopiques.

Cette thèse représente un premier élément de réponse sur la problématique de l'emploi d'outils de traçage de molécules dans des environnements complexes. De nombreux travaux restent à réaliser notamment une cartographie plus complète du signal en δ^{13} C et δ^2 H des divers produits de combustion. Le potentiel de fractionnement isotopique selon les différents processus intervenant dans la dégradation des HAP reste également à évaluer, comme la mise en place de campagnes d'échantillonnage à plus grande échelle afin de mieux caractériser les mécanismes de transfert sur un grand bassin versant.

Abstract

Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of toxic and carcinogenic organic compounds formed by petrogenic and incomplete pyrolytic processes. Although emission reductions were observed over the past 20 years, PAH contamination is still an environmental concern as these compounds are the main contaminants in the Seine watershed. Many tools were developed to identify their origins and fate. However, these methods do not always allow accurate identification of emission sources. A method integrating the variations of the isotopic ratios of δ^{13} C and δ^{2} H among 16 compounds was developed and compared to those of the molecular diagnostic ratio techniques.

The development of the protocol consisted of the preparation and the validation of a selective extraction method by matrix type (water / sediment) and a purification step to obtain for each molecule, a resolution adapted to its isotopic analysis. That method applied to various combustion products in the Ile-de-France region, such as samples of atmospheric deposition, water and river sediments. The measurement of $\delta^{13}C$ and $\delta^{2}H$ signatures confirmed the presence of local sources and helped to characterize the seasonal variations of the ratios. The originality of this research work is the use of $\delta^{2}H$ on individual PAH instead of bulk compounds. The results allow considering new perspectives for the use of isotopic measurements.

That thesis partly answers the question of finding reliable of tools for tracing molecules in complex matrices like soils, sediments or waters. Further studies still need to be carried out, including a more complete mapping of the $\delta^{13}C$ and $\delta^{2}H$ signal of the various combustion products. Much work remains to be done in order to use that tool as an efficient tracer, such as: prospecting all the signatures of each source, conducting a larger sampling campaign and testing the different parameters that might affect the ^{2}H in PAHs like biodegradation and volatilization.

Remerciements

Je profite de cette page pour remercier ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce projet que représente le doctorat. J'aimerais leur dédicacer cet espace qu'ils soient proches ou éloignés.

Comme cette page sera la seule lue par la plupart des personnes qui toucheront ce manuscrit. Je me permets de faire un court résumé de la thèse : Les HAP pour Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques... Non je plaisante.

J'aimerais pour commencer remercier **Patrice Coddeville** et **Philippe Garrigues** qui ont bien voulu évaluer mes travaux en y apportant leur regard critique. J'aimerais aussi remercier les examinateurs et l'ensemble des membres du jury pour leur participation à cette soutenance en un beau jour d'été (je l'espère). Ces discussions seront très instructives.

Personnalités centrales de cette thèse, j'aimerais apporter ma gratitude et mes remerciements à mes directeurs qui m'ont accordé leur confiance et soutenu durant ces 4 longues années. Cet exercice de cohabitation, pas gagné dans les débuts, m'aura permis d'en sortir grandi, d'apprendre à communiquer et à évoluer en équipe. Finalement, le résultat est plutôt réussi. Marc, Je suis de même honoré d'avoir été ton dernier doctorant. Pour tout cela, Marc Chevreuil et Elodie Moreau-Guigon, je vous remercie.

Je remercie les membres du comité de thèse de m'avoir « secoué » à point nommé mais aussi rassuré. Enfin, merci à Vincen Klein pour les conseils et toute l'aide apportée durant cette thèse. Vos précieux conseils et vos suivis m'ont permis de reprendre confiance et d'atteindre le premier objectif de cette thèse.

Merci aussi à tous ceux qui ont participé aux différentes étapes et tests effectués pendant mes travaux. Merci Yves Jouanneau pour tous les conseils, les avis et les discussions autour de la biologie et des sciences en général. Merci aussi de ton infinie gentillesse. Merci Mehmet Oturan et Nihal Oturan pour votre implication autour des tests de photodégradation. Merci également à Mercedes Mendez qui a dompté les caprices de la machine, au péril de son sommeil, pour que soit réalisées à temps les dernières analyses isotopiques.

Une thèse ne représente pas qu'un sujet scientifique. C'est aussi une aventure humaine, une construction qui ne peut se faire qu'avec le soutien de ceux qui nous entourent. C'est pour cela que j'aimerais remercier, Fabrice Alliot, Catherine Bourges, Annie Desportes pour votre soutien et pour toute l'aide que vous m'avez apportée. Mais aussi, Hélène Blanchoud, Aurélie Goutte, Céline Roose-Amsaleg et Laurence Millot-Cornette pour m'avoir soutenu dans les moments les plus critiques.

Il y a enfin tous ceux qui n'ont pas participé directement à cette thèse mais qui ont contribué à ce résultat. Pour cela j'aimerais remercier l'équipe 410 : Ardalan Tootchifatidehi, منشكره, Ningxin Chen, 谢谢. Merci pour votre soutien pendant les derniers instants, pour les pauses café les discussions culinaires. J'attends toujours de goûter les meilleures nouilles de Chine! Merci à toi Ana Schneider. On s'est soutenus mutuellement, on a enduré ce sprint final, ensemble et on a réussi. Merci pour tout ce que tu as fait! Obrigado!

Je ne pourais jamais citer tout le monde... Mais j'aimerais particulièrement remercier Nejla Grouz, Marie Benoit et Stephanie Laborie. Pour toute la bonne humeur que vous m'avez apportée, pour les discussions sans fin qui m'ont permis de finir. Merci du fond du cœur. Merci a toi Benjamin Mercier, compagnon de navet et de films nanardesques. Merci Ugo Oudet pour les sessions de jeux nocturnes, qui démontrent que ne pas dormir et faire une thèse sont deux éléments compatibles © . Je remercie plus globalement tout le petit monde de METIS pour votre convivialité, toute votre bonne humeur et vos soutiens. Je vous remercie d'avoir été mes cobayes culinaires !!! Merci pour tout cela, et plus encore...

J'aimerais aussi remercier tout mes amis, ceux qui ont été là dans les pires instants comme dans les meilleurs: Malcolm, Lise, Audrey, Morgan, Laure, Mathilde, Donald, Violaine, Romain... Vous m'avez toujours (sup)porté, soutenu et tant appris. Jamais je ne pourrais suffisament vous remercier...

Enfin Jacques et Béatrix, vous avez été des seconds parents pour moi. Merci beaucoup.

Je te remercie, Jonathan, mon petit frère. Tu as été l'exemple même du courage et de la détermination.

Enfin mes parents Olivier et Yvette. Que j'aime et qui me poussent depuis que je suis petit à continuer. Merci à vous deux,

Maelianna, merci mon amour pour tout ce que tu as fait. Pour m'avoir redonné confiance en moi et permis de finir ce travail, pour la joie que tu m'apportes et le soutien que tu me donnes. Merci

Table des matières

List	te des abréviations	16
List	te des figures	17
List	te des tableaux	20
Intı	roduction	22
I.	Etat de l'art	27
1	. Formation des HAP	27
2	. Propriétés physico-chimiques	31
3	2. Réglementation 3.1 Air ambiant 3.2 Milieux hydriques continentaux	33 33 34
4	Exposition aux HAP	34
5	 5.1 Effets par exposition ponctuelle 5.2 Effets par exposition chronique 5.3 Cancérigènie- cancérogénie 5.4 Immunotoxicité 5.5 Effets tératogènes 	35 35 36 37 37
6	. Les HAP dans l'environnement	38
7	7.1 Le rapport moléculaire 7.2 Historique et potentialité de l'isotopie : 7.3 Utilisation de l'outil isotopique pour le traçage des HAP dans l'atmosphère (particule vs gaz) 7.4 Utilisation de l'outil isotopique stable pour tracer les HAP dans les sols 7.5 Utilisation de l'outil isotopique stable pour le traçage des HAP dans l'hydrosphère (sédiment dissous)	40 40 49 52 56 vs
8	Problématique et objectifs	59
9	. Présentation du modèle d'étude : le bassin versant de l'Orge Sites d'échantillonnage	60 64
II.	Matériels et méthodes	69
1	. Matériels 1.1 Consommables et solvants 1.2 Matériel analytique	69 69 71
2	 Protocole testé 2.1 Optimisation et conception de protocoles de purification 2.2 Mise en place et test de méthode semi-préparative sur HPLC 	<i>73</i> 73 74

	2.4 Déshydratation2.5 Purification sur colonne d'élutions	78 81
3.	. Utilisation des rapports isotopiques Conditions et méthodes d'utilisation des rapports isotopiques	86 86
4.	Protocole et mode opératoire : préparations des échantillons et purifications 4.1 Eau de l'Orge 4.2 Sédiments et sources de combustion 4.3 Retombées atmosphériques	88 88 90 94
5.	Essai de biodégradation et de photodégradation pour caractériser le fractionnement isotopique 5.1 Biodégradation 5.2 Photolyse	96 96 102
III.	Caractérisation de la présence des HAP dans l'environnement francilien	107
	1.1 Teneur totale1.2 Contamination et profils moléculaires	108 111
2.	 Teneurs en HAP des matières en suspension 2.1 Evolution qualitative et quantitative selon la charge solide des 16 HAP. 2.2 Variabilité saisonnière et de conditions hydriques 2.3 Teneurs individuelles et contribution massique 	118 118 122 128
3.	. Dépôts atmosphériques	129
4.	. Synthèse	135
IV.	Essais de traçage à partir des rapports moléculaires	139
1.	. Sources de combustion	141
2.	 Sédiments 2.1 Distinction entre sources pétrogénique et pyrolytique 2.2 Identification des sources pyrolytiques 2.3 Influence des facteurs saisonniers et environnementaux 2.4 Utilisation de rapports 	145 145 146 148 150
3.	 Cas des matières en suspension 3.1 Distinction entre les sources pétrogénique –pyrolytique 3.2 Identification des sources pyrolytiques 3.3 Influence des facteurs saisonniers et environnementaux 3.4 Utilisation de rapports de rapports 	153 154 155 156 158
4.	 Retombées atmosphériques 4.1 Distinction entre les sources pétrogénique et pyrolytique 4.2 Identification des sources pyrolytiques 4.3 Utilisation de rapports de rapports 	159 160 161 162
5.	. Synthèse	163
V.	Détermination des rapports isotopiques des HAP et essai d'identification de sources	169
1.	 Rapports isotopiques des HAP en fionction de sources de combustions 1.1 Sources considérées 1.2 Comparaison des rapports isotopiques obtenus avec ceux de la littérature selon différents 	169 169
	combustibles mesurés et des références d'émissions	174
2.	. Rapports isotopiques des HAP dans les sédiments et identification des sources d'émission	177

	2.1 Rapport isotopique en δ^{13} C	177
	2.2 Rapport isotopiques en $\delta^2 H$	179
	2.3 Tentative d'identification des sources par le δ^{13} C $/\delta^{2}$ H	183
3	. Comparaison des résultats de l'isotopie avec ceux d'autres études sur Paris et sa banlieue	188
Con	iclusions et perspectives	191
C	Conclusions	191
P	Perspectives	193
Réf	érences bibliographiques	195
Anı	nexe 1 : Purification sur cartouche de Florisil	211
Anı	nexe 2 : Résumé du protocole de purification de la note TN-0042 de	212
Phé	énomenex pour la cartouche <i>Strata</i> PAH	212
Anı	nexe 3 : Contrôle de la validité de l'analyse isotopique et des différentes corrections	213
Anı	nexe 4 : Variations des standards de contrôle lors de l'analyse isotopique du $\delta^{13} C$	215
Anı	nexe 4 bis : Variations des standards de contrôle lors de l'analyse isotopique du $\delta^2 H$	217
Anı	nexe 5 : Méthode d'extraction des sédiments	220
Anı	nexe 6 : Milieu Mineral Salt Medium (pour 1L de solution)	221
Anı	nexe 7 : Limite de détection et de quantification pour l'analyse en GC-MS.	222
	nexe 8 : Teneurs en HAP (en ng/g de sédiment) de la matrice sédimentaire selon les sites sons 223	et les
Anı	nexe 9 : Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons	227
Anı	nexe 10 : Teneurs en HAP de MES en ng/g en fonction des sites et des saisons	235
Anı	nexe 11: Proportion massique des HAP pour chaque site :	239
Anı	nexe 12 : Quantités et concentration en HAP dans les retombées totales	243
	nexe 13: Rapports moléculaires pour les différentes sources de combustions et les retomb nosphériques.	bées 244
Anı	nexe 14: Rapports moléculaires pour les sédiments	245
Anı	nexe 15: Rapports moléculaires pour les matières en suspension	246
Anı	nexe 16 : Résumé des analyses issues de différents articles	248
Anı	nexe 17 : Rapport isotopiques δ^{13} C des HAP dans les sédiments	251
Anı	nexe 18 : Rapport isotopiques δ^2 H résultats des HAP dans les sédiments	252

Liste des abréviations

AASQA Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air

ADN acide désoxyribonucléique

AE-RMSI Analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse de rapport isotopique

CEA Commissariat à l'Energie Atomique

CEE-NU Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies

CG-C-RMSI Chromatographie gazeuse couplée à un four à combustion et à un spectromètre de

masse de rapport isotopique

CG-SM Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

CITEPA Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique CPATLD Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance HACA Hydrogen Abstraction – Acetylene Addition (abstraction d'hydrogène et ajout

d'acetylène)

HAP Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HMN Heptaméthylnonane

HPLC High pressure liquid chromatography (Chromatographe en phase liquide haute

pression)

CIRC Centre international de recherche sur le cancer

MAC Methyl Addition/Cyclisation (ajout de méthyl puis cyclisation)

MERA Observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution

Atmosphérique à longue distance

MSM Mineral Salt Medium (milieu moyennement concentré en sel minéraux)

NOx Oxyde d'azote

OMS Organisation mondiale de la santé

PAC Phenyl Addition Cyclisation (ajout de phényl / cyclisation)

POP Polluant Organique Persistant

PPM Partie par million (unité de mesure)

PTYG Peptone-tryptone-yeast extract-glucose (milieu de culture Peptone-tryptone- extrait

de levure-glucose)

SECTEN Secteurs économiques et énergie (format de présentation d'inventaire)

SIAAP Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne

SIVSO Syndicat Intercommunal de la Vallée Supérieure de l'Orge

STEP Station d'épuration

US-EPA United State - Environmental Protection Agency (agence de protection de

l'environnement des Etats Unis d'Amérique)

VPDB Vienna Pee Dee Belemnite (nom d'un fossile marin utilisé comme standard

isotopique)

VSMOW Vienna Standard Mean Ocean Water (eau océanique moyenne normalisée de

Vienne- référence de standard isotopique)

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 Formation d'anthracène par le chemin réactionnel HACA, voie 1	29
Figure I.2 Formation d'anthracène par le chemin réactionnel HACA, voie 2	30
Figure I.3 Exemple de formation d'une molécule de HAP par mécanisme PACPAC	30
Figure I.4 8Ratio du BaP sur B ghiP pour différentes sources	45
Figure I.5 Ratio phénanthrène sur anthracène pour différentes sources	47
Figure I.6 Densité de population du bassin versant de l'Orge et localisation des points d'échantillonnage (donnée recensement 2015)	62
Figure I.7 Carte de l'occupation des sols dans le bassin versant de l'Orge (Corine Land Cove	
Figure I.8 Représentation du réseau routier départemental, national et autoroutier sur le versant de l'Orge. (direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'é donnée issu de la direction des routes Île-de-France, 2014)	bassin inergie
Chapitre II	
Figure II.1 Présentation des rendements de récupération du solvant de sauvegarde sous flu d'azote	
Figure II.2 Schéma de fonctionnement d'un GC-C/TC-IRMS réglé en mode combustion pour du carbone 13. Les détecteurs 2 et 3 ne sont pas actifs pour ce type d'analysedu	-
Figure II.3 Densité optique à 600nm pendant la phase de croissance des souches H2 et 3 de Sphyngomonas CHY-1	
Figure II.4 Schéma du protocole du test de biodégradation des HAP	102
Figure II.5 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la photolyse	103
Figure II.6 Cinétique de dégradation des 3 HAP par photolyse à 250 nm	104
Chapitre III	
Figure III.1 Diagramme boîte à moustaches des teneurs totales en HAP (Σ 16) par site	109
Figure III.2 Teneur en HAP (Σ 16) des sédiments en fonction des saisons et des sites par rap densité de population	-
Figure III.3 Présentation des teneurs en HAP (Σ 16) des sédiments selon les différents sites période estivale (échelle différente pour le site Egly)	
Figure III.4 Présentation des teneurs en HAP (Σ 16) des sédiments selon les différents sites μ période hivernale	
Figure III.5 Proportion massique de chaque HAP pour la période hivernale	116
Figure III.6 Proportion massique de chaque HAP pour la période estivale	117

Figure III.7 Concentration en MES et teneur totale en HAP119
Figure III.8 Teneur en HAP (ng/g) de MES selon les sites, les saisons et les conditions
climatologiques. Les boites a moustache ne représente pas les valeurs maximales abérantes 121
Figure III.9 Taux de matière organique des MES en fonction des sites122
Figure III.10 Variations des températures et des précipitations pendant la période de prélèvements. 130
Figure III.11 Distribution des HAP pour les cumuls de retombées sèches, humides et totals133
Figure III.12 Représentativité des concentrations en HAP et température moyenne sur 3 jours pour les différents échantillons de retombées totales134
Chapitre IV
Figure IV.1 Représentation des 8 rapports moléculaires pour les différentes sources. Les traits pleins pour délimitent les seuils entre deux sources, et les tiretés représentent les valeurs tendancielles pour chaque source selon la littérature. Les limites de seuil et valeurs tendancielles situées hors plage de mesure ne sont pas présentées dans les figures. Les valeurs utilisées sont celles affichées dans le tableau IV.1
Figure IV.2 Discrimination des sources pyrolytiques et pétrogéniques pour la matrice sédimentaire dans le bassin versant de l'Orge146
Figure IV.3 Discrimination des sources pyrolytiques pour la matrice sédimentaire pour le bassin versant de l'Orge148
Figure IV.4 Etude de la variabilité saisonière et du potentiel de dégradation des source d'émissions dans le bassin versant de l'Orge dans le sédiment150
Figure IV.5 Etudes des contaminations des sédiments du bassin versant de l'Orge par l'utilisation du double rapport BbF/BkF-IcdP/BghiP151
Figure IV.6 Etudes de la variation saisonnière sur la contamination des sédiments de l'Orge par l'utilisation du double rapport (FLH/(FLH+PYR)) / (BaA/BAP)153
Figure IV.7 Discrimination des sources pyrolytique et pétrogénique du bassin versant de l'Orge contaminant les MES155
Figure IV.8 Discrimination des sources pyrolytiques du bassin versant de l'Orge contaminant les MES156
Figure IV.9 Etude de la variabilité saisonnière et du potentiel de dégradation selon les sites étudiés pour les MES157
Figure IV.10 Etudes des contaminations de MES du bassin versant de l'Orge par l'utilisation du double rapport BbF/BkF-IcdP/BghiP158
Figure IV.11 Etudes des contaminations de MES du bassin versant de l'Orge par l'utilisation du double rapport (FLH/(FLH+PYR)) / (BaA/BAP)159
Figure IV.12 Discrimination des sources pyrolytiques et pétrogéniques des retombées atmosphérique à Paris. RT= Retombées totales161

$Figure\ IV.13\ Discrimination\ des\ sources\ pyrolytiques\ des\ retomb\'ees\ atmosph\'eriques\ \grave{a}\ Paris\ 162$
Figure IV.14 Etudes des contaminations des retombées atmosphériques à Paris par l'utilisation du double rapport (FLH/(FLH+PYR)) / (BaA/BAP)163
Figure IV.15 Etudes des contaminations des retombées atmosphériques à Paris par l'utilisation du double rapport BbF/BkF-IcdP/BghiP163
Chapitre V
Figure V.1 Variation du $\delta 13C$ de différentes sources de combustion pour 12 HAP170
Figure V.2 Variation du δ 2H de différentes sources de combustion pour 12 HAP171
Figure V.3 Répartition du $\delta 13C$ sur le $\delta 2H$ pour l'ensemble des sources pour 11 HAP mesurés 172
Figure V.4 Comparaison des moyennes du δ2H global sur le δ13C des différentes sources. Zoom : ajout des sources analysées par Sun et al., (2003a) et des zones d'existences des sources mesurées pendant ce travail
Figure V.5 Variabilité du δ13C pour l'ensemble des sites et tous les HAP analysables selon les saisons
Figure V.6 Variabilité du δ 13C pour l'ensemble des HAP analysables pour l'été178
Figure V.7 Variabilité du $\delta 13C$ pour l'ensemble des HAP analysables pour l'hiver179
Figure V.8 Variabilité du δ2H selon les sites pour l'été
Figure V.9 Variabilité du $\delta 2H$ selon les sites pour l'hiver
Figure V.10 Variabilité du $\delta 2H$ selon le $\delta 13C$ et selon les deux saisons contrastées181
Figure V.11 Variabilité du $\delta 2H$ et du $\delta 13C$ selon le nombre de cycle
Figure V.12 Comparaison des valeurs en δ 13C et δ 2H des HAP mesurés en fonction de celles issues des sources de la littérature183
Figure V.13 Comparaison des valeurs en δ 13C et δ 2H des HAP mesurés en fonction de celles issues des sources locales mesurées pendant ce travail
Figure V.14 Positionnement des échantillons de sédiment été et hiver par rapport aux 3 principales sources de contamination. (échelle abscisse et ordonnée en valeur corrigé : centrée réduit)
Figure V.15 Diagramme ternaire des principales sources de contamination de l'Orge pour deux saisons thermiquement contrastées

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 Propriétés physico-chimiques des 16 HAP retenus par l'US-EPA (World Health Organization- 1998)	32
Tableau I-2 Classification CIRC et normes de qualité environnementale des 16 HAP étudiés	36
Tableau I-3 Exemples non exhaustifs des émissions de HAP par source	39
Tableau I-4 Inventaire du CITEPA pour les années 1990 et 2014 des émissions de BaP, BbF, BkF, IcdP, BghiP, Flu, DahA, BaA en tonne	
Tableau I-5 Exemple de rapports moléculaires utilisés pour la caractérisation de sources	43
Tableau I-6 Demi-vie de 10 HAP dans une atmosphère artificialisée enrichie par 10 ppm de NOx (Butler,1981)	
Tableau I-7 Rapports moléculaires séléctionnés dans le cadre du doctorat	44
Tableau I-8 Composition isotopique du δ13C des HAP particulaires selon différentes sources	56
Tableau I-9 Présentation des 12 points de prélèvement sur l'Orge et l'Yvette	61
Chapitre II	
Tableau II-1 Puretés et origine des différents solvants utilisés	70
Tableau II-2 Rendements moyens de la colonne EPH	84
Tableau II-3 Rendu d'extraction par la méthode liquide/liquide	89
Tableau II-4 Rendement d'extraction sur un sédiment certifié	91
Tableau II-5 Quantités de suie et poussières issues de combustion récoltées et extraites	
Tableau II-6 Volumes de prélèvement de retombées atmosphériques totales et humides	95
Tableau II-7 Composition du milieu de culture PTYG	98
Tableau II-8 Résultats du test de dégradation du phénanthrène par 4 types de culture diphasiqu	
Chapitre III	> >
Tableau III-1 Exemple d'ordres de grandeur des teneurs en 16 HAP en milieu urbain de sédiment rivière en France et à travers le monde	
Tableau III-2 Pourcentage de la contribution des 3 et 7 HAP majoritaires à la teneur totale	115
Tableau III-3 Exemple d'ordres de grandeur des teneurs en HAP de MES en France et à travers le monde	
Tableau III-4 Paramètres hydrique et thermique pendant les périodes de prélèvement	
Tableau III-5 Calcul des flux par saison et par épisode pour les sous bassins versants définis à Sa Chéron et Morsang sur Orge	int-

Tableau III-6 Résumé des différentes retombées récoltées. Les proportions des retombées humides/totales sont calculées à partir des concentrations en (ng/L) sur le prélèvement total 131
Tableau III-7 Exemple d'ordres de grandeur des flux de dépôt de HAP de retombées atmosphériques sèches et humides à travers le monde132
Chapitre IV
Tableau IV-1 Synthèse des rapports exploités140
Chapitre V
Tableau V-1 Résultats des analyses δ 13C et δ 2H pour les 6 sources de combustion173
Tableau V-2 Résumé des résultats pour l'analyse δ2H
Tableau V-3 Distance géométrique relative entre les moyennes en δ13C et δ2H saisonnières et celle des sources
Tableau V-4 Contribution de chaque source potentielle à la contamination des sédiments selon deux saisons contrastées selon les études190

Introduction

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés issus principalement de la combustion incomplète de matière organique. Omniprésents dans l'environnement, ils constituent une des principales causes de déclassement des cours d'eau en France mais ils représentent surtout un danger par leurs potentiels cancérigènes et perturbateurs endocriniens. Bien qu'en nette diminution ces dernières années, les HAP sont toujours dans l'environnement, représentant à la fois un problème sanitaire et un problème environnemental. La question des sources d'émissions ainsi que des méthodes de traçage est ainsi toujours d'actualité. La problématique de la recherche et de l'identification de leurs sources d'introduction dans l'environnement constitue l'objet commun des cing chapitres de ce mémoire.

Au chapitre I sont exposés de façon les plus intégratifs possibles différents aspects concernant la formation des HAP par combustion, leurs modalités de transfert dans l'environnement, leurs effets possibles sur la santé et les différentes méthodes de recherche de leurs origines. Deux méthodes de traçage sont abordées: celle des rapports moléculaires et celle des rapports isotopiques. Une synthèse des utilisations de ces deux techniques et de leurs limites est présentée, définissant ainsi la problématique de la thèse sur le développement d'outils de traçage par l'isotopie. Le bassin versant sélectionné pour ces travaux est celui de l'Orge, un affluent de la Seine situé au sud de la région Île-de-France. Après une présentation de cette zone d'étude, l'ensemble des sites étudiés est décrit et justifié.

Au deuxième chapitre est présenté l'ensemble du matériel et des méthodes associées qui peuvent permettre de répondre à la problématique du chapitre I. Un ensemble de techniques a pu être testé, que ce soit pour l'optimisation d'un protocole de purification ou de tests de dégradation par l'utilisation de bactéries ou la photolyse. Les différents développements analytiques y sont abordés en même temps que les raisons qui ont justifié les choix méthodologiques ainsi que les protocoles développés selon les différentes matrices en fonction de leurs spécificités.

Les présentations qualitatives et quantitatives des empreintes en HAP dans les différentes matrices sont abordées dans le troisième chapitre. Une analyse des évolutions ponctuelles de la contamination selon le contexte thermique et les conditions hydriques est effectuée. Un bilan des flux de dépôts atmosphériques et de flux exportés à l'exutoire du bassin versant a également été tenté.

La première des deux techniques de traçage des sources, celle de la méthode des rapports moléculaires est présentée dans cet avant dernier et quatrième chapitre. Une tentative de caractérisation de l'importance respective des sources pétrogéniques ou pyrolytiques a été effectuée par l'utilisation de huit des rapports moléculaires présentés dans le chapitre I. Une étude critique de cette méthode est mise en avant par l'analyse des rapports cohérents avec des sources potentielles de contamination sur ce bassin versant et de la variabilité des résultats de chaque rapport en fonction du type de matrice et du site étudié.

Le dernier chapitre de cette thèse, est consacré à l'utilisation des outils isotopiques $\delta^{13}C$ et δ^2H sur des HAP extraits d'une part de matrices sédimentaires et d'autre part selon des résidus issus de différentes sources de combustion en Île-de-France. Les différents rapports isotopiques obtenus pour les sources de combustion et les échantillons sédimentaires sont présentés et comparés. Les rapports isotopiques obtenus dans la littérature (chapitre I) ainsi que ceux mesurés pendant cette thèse sont exploités afin de caractériser l'importance relative des types de source de contamination du bassin versant.

CHAPITRE I ETAT DE L'ART

I. Etat de l'art

d'au moins deux cycles benzéniques condensés. Ils sont naturellement présents dans l'environnement et sont issus de processus de formation pétrogénique ou pyrolytique. Leur principale origine dans un environnement anthropisé est la source pyrolytique. Pour ce type de formation, les HAP sont émis lors de la combustion incomplète de produits carbonés: charbon, pétrole ou toute autre forme de biomasse. Ce type de formation produit des HAP avec une grande diversité de cycles (2 à 50 cycles). Le détail de la formation des molécules par ce type de processus sera abordé ultérieurement. Pour la formation pétrogénique, les HAP résultent de la maturation de la matière organique lors de processus de diagenèse. Les composés ainsi formés sont généralement de petite taille et comprennent moins de cinq cycles. La contamination de l'environnement se produit alors par le déversement accidentel ou non d'huile et de pétrole (fuite d'un réservoir, lavage d'une cuve souillée, dépôt sur la chaussée d'essence non brulée, lessivage d'un dépôt de charbon...). Les 16 HAP étudiés et principalement recherchés au sein de la communauté scientifique sont ceux issus de la liste de surveillance établie par l'United State Environmental Protection Agency: US-EPA (tableau I-1). Ils ont été choisis en raison de leur toxicité pour les êtres vivants, de leur ubiquité et de leur relative abondance dans l'environnement.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sont des molécules constituées

1. Formation des HAP

La meilleure façon d'appréhender la structure et la composition des HAP, réside dans la compréhension de leur processus de formation.

La formation des HAP dépend d'un grand nombre d'éléments. Par exemple, pour une formation par pyrolyse, il faut prendre en compte la quantité d'oxygène disponible, le type de comburant secondaire, la présence ou l'absence de catalyseur, le type de combustible, la température des combustibles et comburants, la pression des gaz de précombustion, ainsi que la vitesse réactionnelle de la combustion. Une définition simple des mécanismes de formation des HAP n'est pas aisée, surtout lorsque les

différents paramètres intervenant dans la formation du composé sont interdépendants. Il faut ajouter à cela la grande diversité des combustibles et comburants... Il est aujourd'hui admis que plus la richesse de la flamme est grande, plus la masse des composés aromatiques produite est élevée (Dias et Vandooren, 2004). Cette richesse est définie par le rapport entre la masse de carburant sur la masse d'air, calculé par rapport à un standard dont la combustion s'effectue dans des conditions stœchiométriques (Equation 1). Les HAP sont donc formés dans des milieux particulièrement « riches » comme par exemple une flamme de diffusion (bougie, diesel, fusée...), la richesse étant une caractéristique propre à chaque flamme de combustion.

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\text{Masse combustible}}{\text{Masse combustible}}\right)r\acute{\text{e}l}}{\left(\frac{\text{Masse combustible}}{\text{Masse combustible}}\right)std}$$
Equation 1

Equation 1 : définition de la richesse de flamme Φ

La combustion, permettant la formation des HAP, se fait selon une suite de plusieurs types de réactions (d'initiation, de propagation, de ramification, de recombinaison de radicale, d'isomérisation...). Cet ensemble de réactions permet la formation des premiers cycles d'aromatiques : le benzène et le phényle.

Le benzène et le phényle peuvent se former de plusieurs manières. Par l'addition d'une molécule en C_2 par une autre en C_4 . Bittner et Howard ainsi que Wang et Frenklach ont proposé respectivement une réaction de combinaison entre de l'acétylène et du n- C_4H_3 (équation 2) et une combinaison entre de l'acétylène et du 1-buten-3yn-1-yl (équation 3) (Bittner et Howard, 1981; Wang et Frenklach, 1994). Ce processus est la principale voie majoritaire de formation du benzène et du phényle.

$$n-C_4H_3+C_2H_2 \rightarrow n-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5$$
 Equation 2
 $n-C_4H_5+C_2H_2 \rightarrow n-C_6H_7 \rightarrow C_6H_{6+}H$ Equation 3

Finalement, Westmoreland (Westmoreland et al, 1989) proposera une voie plus rapide et plus directe.

$$n-C_4H_3+C_2H_2 \rightarrow C_6H_5$$
 Equation 4
 $n-C_4H_5+C_2H_2 \rightarrow C_6H_{6+}H$ Equation 5

Deux autres voies majoritaires de formation ont été définies dont la voie C₃-C₃ définie par Miller et Marinov (Marinov *et al*, 1997; Miller & Olejnik, 2001), ainsi que la voie en C₅-C₁ (Melius *et al*, 1996).

Une fois le premier cycle formé, il existe plusieurs chemins réactionnels permettant de complexifier, d'agréger afin d'accroître la taille des molécules HAP.

Le premier mécanisme est le chemin réactionnel de type HACA pour Hydrogen Abstraction – Acetylene Addition (Frenklach et Wang, 1990). Ce type de réaction en deux étapes peut se faire selon deux chemins. Il est caractéristique de la formation de HAP pendant les processus de combustion à haute température. Un atome d'hydrogène est arraché au noyau de benzène qui réagit en fusionnant avec une molécule d'acétylène. Le résultat donne un double cycle de benzène qui se stabilisera en rompant avec une liaison C-H (Figure I.1). Une fois la molécule néoformée stabilisée, le cycle peut se répéter pour former une molécule plus complexe. La réaction peut aussi se faire avec deux noyaux de benzène (Figure I.2). Ce chemin réactionnel est considéré comme étant majoritaire lors de la formation de HAP en milieu gazeux (Frenklach, 2002). Cependant, d'autres auteurs soulignent que le chemin réactionnel HACA ne peut pas produire des HAP de plus de 5 cycles comme cela était auparavant admis. Ils montrent aussi que le chemin de formation ainsi que les proportions de chaque HAP dépendent principalement du combustible ainsi que de la température de combustion (Kislov et al, 2013).

Figure I.1 Formation d'anthracène par le chemin réactionnel HACA, voie 1

Figure I.2 Formation d'anthracène par le chemin réactionnel HACA, voie 2

Il existe de multiples chemins de formation des HAP tels que :

- le mécanisme PAC (Phenyl Addition Cyclisation) qui permet la formation de HAP de haut poids moléculaire (Shukla et al., 2008) (Figure I.3)
- le mécanisme MAC (Methyl Addition/Cyclisation) (Shukla et al., 2010)
- l'interaction HACA entre deux HAP (D'Anna et al, 2004)
- ou des méthodes plus complexes (Castaldi et al., 1996; Stein, et al., 1990)

Figure I.3 Exemple de formation d'une molécule de HAP par mécanisme PAC (Shukla et al., 2008).

Généralement, lors d'une combustion à pression atmosphérique fixe et à température initiale fixe, la richesse de flamme est directement corrélée avec la température émise par celle-ci. Plus la richesse de flamme sera grande, plus celle-ci dégagera d'énergie, jusqu'à atteindre la température adiabatique. Comme les processus de formation des HAP dépendent de la température (et donc de la richesse de flamme) ainsi que du type de combustible utilisé, la formation préférentielle de certains HAP est fonction du type de source pyrolytique. Les HAP les plus lourds (>5 cycles) seront ainsi majoritairement formés par des mécanismes de type PAC alors que les plus légers (< 5 cycles) seront formés par mécanisme HACA. De nombreux indices ont par ailleurs été trouvés dans l'environnement appuyant cette approche de laboratoire. Grâce à ces mécanismes de

formation différenciée, la méthode de traçage utilisant des rapports moléculaires a pu être développée. Ainsi, un processus de haute énergie permettra de former des HAP plus lourds conduisant à un rapport moléculaire qui lui est propre. Cependant, l'aspect de leur traçage sera abordé ultérieurement.

La grande diversité des modes de formation entraine une grande variabilité de la taille et de la forme des composés. En effet, des HAP possédant de 2 jusqu'à 50 cycles sont observés dans l'environnement. Cette diversité donne aux HAP des propriétés physico-chimiques très différentes selon leurs formes et leurs masses.

2. Propriétés physico-chimiques

Malgré leur structure cyclique et la faible diversité de leurs groupes fonctionnels et d'atomes, les HAP présentent des propriétés physico-chimiques très contrastées.

Ces propriétés physico-chimiques sont généralement corrélées à la masse moléculaire, comme la pression de vapeur saturante (Psat), qui définit le point de pression où l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide ou solide est atteint dans un système fermé à une température donnée; le coefficient de partage octanol/eau (Kow) qui caractérise la capacité d'une molécule au passage d'un milieu hydrique à un solvant : la constante de Henry (H) (Equation 6) qui définit la quantité de gaz pouvant être stockée à l'état dissous dans un liquide à une température et une pression partielle du gaz sur le liquide donné; et les points d'ébullition ou de fusion (tableau I.1). Les HAP les plus couramment étudiés dans un environnement aqueux possèdent entre 2 et 10 noyaux aromatiques. Toutefois au-delà de 5 cycles aromatiques, la molécule devient trop peu soluble pour pouvoir être décelée et quantifiée dans la phase soluble. Ainsi, de manière générale, l'hydrophobie des HAP augmente en fonction du nombre de cycles aromatiques, ce qui rend les composés les plus lourds, davantage lipophiles.

$$H_i = \frac{C_{s,i}}{p_i}$$
 Equation 6

Equation 6 : Equation de la constante de Henry H_i en (m³.Pa.mol¹¹) ; $C_{s,i}$ Concentration maximale d'un composé i à saturation (en mg.L¹¹) ; p_i la pression partielle du gaz (en Pa).

Tableau I-1	Propriétés	shyd	physico-chimiques	ies des	16	НАР	retenus	par	l'US-EPA ((World He	Health	Organization-	- 1998).
Nom	For	Formule brute (Nombre de cycles	Symbole	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)		Solubilité (mg.L ⁻¹)	Log Kow	Pression de vapeur saturante (Pa) à 25 C	Constante de Henry (m³.Pa.mol¹) à 25 C	·	Température de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Naphtalène	C1	C10H8	2	NAP	128,19	6	$3,17.10^{1}$	3,40	$1,04.10^{1}$	43,01		81	217,9
Acénaphtylène	77	C12H8	2	ACY	154,21	_	3,93	4,07	8,90.10 ⁻¹	12,17		92,5	280
Acénaphtène	C1.	C12H10	2	ACE	152,20	0	3,93	3,92	2,90.10 ⁻¹	8,4		92	279
Fluorène	CT	C13H10	2	FLU	166,20	0	1,98	4,18	9,00.10 ⁻²	1,04		115,5	295
Anthracène	C1,	C14H10	3	ANT	178,23		7,30.10 ⁻²	4,50	8,00.10 ⁻⁴	3,96		216,4	342
Phénanthrène	C1,	C14H10	33	PHE	178,23	~	1,29	4,60	$1,60.10^{-2}$	3,24		100,5	340
Fluoranthène	C1(C16H10	3	FLH	202,26		2,60.10 ⁻¹	5,22	1,20.10 ⁻³	1,037		108,8	375
Pyrène	C1(C16H10	4	PYR	202,26		$1,35.10^{-1}$	5,18	6,00.10 ⁻⁴	$9,2\ 10^{-1}$	-1	150,4	393
, Benzo(a)anthracène		C18H12	4	BaA	228,29		1,40.10 ⁻²	5,61	2,80.10 ⁻⁵	$5,8\ 10^{-1}$	-1	160,7	400
Chrysène		C18H12	4	CHR	228,29		2,00.10 ⁻³	5,91	8,40.10 ⁻⁵	$1,22\ 10^{-1}$)-1	253,8	448
Benzo(b)fluoranthène		C20H12	4	BbF	252,31		1,20.10 ⁻³	6,12	6,70.10 ⁻⁵	$1,6 \ 10^{-1}$	-1-	168,3	481
Benzo(k)fluoranthène		C20H12	4	ВаР	252,31		3,80.10 ⁻³	6,50	1,30.10-8	4,6 10 ⁻¹	<u>L</u>	178,1	496
Benzo(a)Pyrène	C2(C20H12	2	BKF	252,31		7,60.10 ⁻⁴	6,84	1,30.10-8	$1,6 \ 10^{-1}$	단	215,7	480
Dibenzo (a,h)anthracène		C22H14	2	DahA	278,35		5,00.10 ⁻⁴	6,50	1,30.10-8	$1,7 \ 10^{-1}$	<u>t-</u>	566,6	524
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène		C22H12	2	BghiP	276,33		2,60.10 ⁻⁴	7,10	1,40.10-8	3,07 10 ⁻¹)-1	278,3	545
Benzo(g,h,i)perylène		C22H12	9	lcdP	276,33		6,20.10 ⁻²	6,58	1,30.10-8	7,5 10 ⁻¹	- -	163,6	536

3. Réglementation

La législation sur les HAP a été établie dans plusieurs contextes, une réglementation française et une réglementation européenne traduite en droit français. Cette réglementation s'appuie sur les caractères : toxique, génotoxique, potentiellement cancérigène, cancérogène et reprotoxique de ces molécules pour justifier leurs limites d'émission ainsi que leur observation potentielle dans l'environnement.

Les conventions basées sur l'émission de polluants organiques persistants (POP) se font en considérant des moyennes d'émissions annuelles au niveau mondial. Cependant, pour le cas des HAP, il existe des sources d'émissions importantes ponctuelles et isolées (volcan, feux de forêt...). Dans ce cas, leur demi-vie leur permet de se déplacer sur de longues distances mais généralement pas dans des proportions pouvant altérer l'environnement et la santé humaine.

3.1 Air ambiant

Dans le milieu atmosphérique, la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance de 1979, relative aux polluants organiques persistants, a abouti à un protocole adopté le 27 juin 1998 à Aarhus et ratifié par la France le 25 juillet 2003. Il a pour objectif le retour à des niveaux d'émission de HAP inférieurs à ceux de 1990. Cet objectif montre une volonté de réduire les émissions de POP au niveau mondial. Les objectifs fixés après la signature ont été atteints grâce, au renouvellement du parc automobile, à la réduction drastique de la filière charbon, de la diminution d'utilisation de cheminées à bois à foyer ouvert pour le chauffage...

Le règlement CE n°850/2004 régit les émissions de quatre composés : Le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. Lorsqu'il a été transcrit en droit français, dans le code de l'environnement articles R221-1 à R221-3, quatre nouvelles molécules ont été ajoutées à la liste européenne : benzo(ghi)perylène, le dibenzo(ah)anthracène, le benzo(a)anthracène et le fluorène. En plus de ces dernières, la commission européenne a adopté la directive 2004/107/CE qui fixe la valeur cible maximum de 1ng/m³ en concentration moyenne annuelle pour le BaP sur les particules atmosphériques de moins de 10µm (PM10) dans

les agglomérations. Cependant, il existe des dérogations d'émission pour certains secteurs, notamment dans le domaine de l'incinération des déchets.

Pour renforcer cette directive, l'UE a édité puis voté le règlement CE n°715/2007 qui impose des normes d'émission de différents polluants, notamment les HAP, pour les véhicules légers. De plus, le Centre Interprofessionnel Technique de l'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) est chargé de réaliser des inventaires d'émissions dans l'air au sein du territoire. D'autres organismes régionaux contrôlent la qualité de l'air ambiant comme les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), telle Airparif pour l'Ile-de-France.

3.2 Milieux hydriques continentaux

Pour les milieux hydriques, la Directive Cadre sur l'eau 2000/60/EC fixe le bon état des cours d'eau d'un point de vue chimique et biologique d'ici 2027 pour la dernière échéance. Des normes de qualité environnementale ont été fixées par la directive 2008/105/CE et sont contrôlées par les Agences de l'Eau.

Outre la réglementation, des organismes gouvernementaux et non gouvernementaux ont posé des recommandations concernant le statut des HAP et les valeurs seuil dans l'environnement. L'OMS a prescrit 9 HAP à surveiller, car potentiellement dangereux pour l'Homme (tableau I-1). De plus, elle recommande une valeur seuil dans l'eau de consommation de $0,2~\mu g.L^{-1}$ pour la somme des 6 HAP suivant : fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène.

4. Exposition aux HAP

La principale voie d'exposition en terme de fréquence et de durée est l'inhalation de l'air ambiant intérieur et extérieur, la seconde étant l'ingestion d'aliments (ACGIH, 2005). En considérant le niveau de contamination et la fréquence de l'exposition, la source principale dépendra principalement des habitudes quotidiennes ainsi que du travail effectué. Par exemple, pour un fumeur, la source d'exposition principale est la cigarette (Lannerö et al., 2008). Pour les non-fumeurs, ayant un travail relativement peu exposé

aux émissions de HAP, l'alimentation est considérée comme la principale voie d'exposition par l'ingestion de viandes et de poissons fumés, de nourritures cuites à haute température, grillées au barbecue ou frites (Chen et Chen, 2001). En plus de la cuisson, certaines céréales ou légumineuses pourraient synthétiser ou absorber des HAP pendant leur développement à partir du compartiment aérien, de l'eau ou des sols (Ciecierska et Obiedziński, 2013). Pour le milieu professionnel, l'exposition dépend principalement du type de métier effectué. La voie respiratoire est ainsi majoritaire pour les mécaniciens, conducteurs (bus, taxi, poids lourd...,) par la respiration de gaz issus des échappements de véhicules et les émissions à partir du goudron; par inhalation de poussières et de fumées pour les mineurs, métallurgistes ainsi que le personnel d'usines de raffinage (pétrole, cokerie...)(Armstrong et al., 2004).

5. Toxicologie des HAP

Depuis 2012, le centre international de recherche sur le cancer, CIRC, évalue le potentiel cancéreux pour l'Homme de chaque HAP (tableau I.2). Néanmoins, étudier l'effet sur la santé ne permet pas de quantifier le risque toxique de chaque composé. Il faut également étudier les modes d'expositions aux HAP sur le corps humain, que ce soit par contact cutané, par l'alimentation ou bien par la voie respiratoire. Les effets sur la santé varient selon la dose mais aussi la durée d'exposition. Ils peuvent se résumer en 5 grandes catégories définies selon la fréquence et le type d'effets : immédiat, chronique, cancérigène, immunotoxique et tératogénique. Il faut cependant signaler que la cause principale des effets toxiques provient de la métabolisation après oxydation enzymatiques des molécules mères (Armstrong et al., 2003 ; Kim et al., 2005b ; Vasiliou et al., 2000)

5.1 Effets par exposition ponctuelle

Le benzo(a)pyrène, l'anthracène et le naphtalène sont connus pour être extrêmement irritants et provoquer des inflammations des muqueuses respiratoires. De plus, ces trois HAP sont aussi responsables d'une augmentation directe de la sensibilité allergique cutanée de l'être humain vis-à-vis de plusieurs animaux (IPCS, 2010; Kim et al., 2013).

La définition d'un effet immédiat à partir d'une forte concentration en HAP n'est pas aisée en raison de la diversité des molécules émises simultanément. Un tel effet « cocktail » peut provoquer des vomissements, nausées, spasmes, crises diarrhéiques, des états de confusion et des irritations oculaires (Kocbach Bølling et al., 2009 ; Unwin et al., 2006).

Tableau I-2 Classification CIRC et normes de qualité environnementale des 16 HAP étudiés.

Nom	Classification CIRC	HAP à surveiller selon l'OMS	Norme de qualité environnementale dans les eaux douces de surface µg.L ⁻¹ en moyenne annuelle
Naphtalène	2B	oui	2,4
Acénaphtylène	3	-	-
Acénaphtène	n.e	oui	-
Fluorène	3	-	-
Anthracène	3	oui	0,1
Phénanthrène	3	-	-
Fluoranthène	3	oui	0,1
Pyrène	3	-	-
Benzo(a)anthracène	2B	-	-
Chrysène	2B	-	-
Benzo(b)fluoranthène	2B	oui	Σ =0,03
Benzo(k)fluoranthène	2B	oui	2 -0,03
Benzo(a)Pyrène	1	oui	0,5
Dibenzo (a,h)anthracène	2A	-	-
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	2B	oui	2 -0 003
Benzo(g,h,i)pérylène	3	oui	Σ =0,002

¹ Cancérigène, 2A probablement cancérigène, 2B peut être cancérigène, 3 Inclassable, n.e: non évalué

5.2 Effets par exposition chronique

Sur le long terme, l'exposition aux HAP peut provoquer de nombreuses complications d'ordre pulmonaire comme des sensations d'asthme, une insuffisance respiratoire, un disfonctionnement pulmonaire et des cancers. Son ingestion peut provoquer des disfonctionnements sur la filtration sanguine par une destruction partielle du foie et des reins. (Boffetta et al., 1997; Diggs et al., 2011; Khairy et al., 2009). Une exposition cutanée répétée à faible dose peut provoquer des rougeurs et des irritations (Srogi, 2007). Des dommages à l'ADN après un contact prolongé avec des HAP ont aussi été

observés par plusieurs équipes de recherche (García-Suástegui et al., 2011 ; Gunter et al., 2007 ; John et al., 2009). Les effets individuels varient grandement selon le métabolisme, la voie de contamination, la dose ainsi que la durée d'exposition (Armstrong et al., 2003).

5.3 Cancérigènie-cancérogénie

En complément du CIRC, d'autres équipes ont cherché les effets potentiels des HAP sur le métabolisme humain. Etant cancérigène (pouvoir d'induction d'aggravation d'un cancer déjà existant) et cancérogène direct, certains HAP peuvent, après métabolisation, provoquer différentes complications comme des tumeurs, des malformations (Ramesh A, Archibong AE, 2011) comme des cancers de la peau, des poumons, de la vessie et de l'intestin (Lippman et Hawk, 2009). Des populations sont particulièrement exposées. En effet, de nombreux cas de cancers ont été observés pour des travailleurs dans le domaine du pétrole et du gaz (Armstrong et al., 2004), des cokeries (Armstrong et al., 2003) ainsi qu'une petite augmentation du risque moyen d'avoir un cancer pour les expositions aux fumées de moteur Diesel (Boers et al., 2005 ; Clapp et al., 2009 ; Tavares et al., 2004).

5.4 Immunotoxicité

La seule détermination d'un effet d'immunotoxicité a été rapportée par Jun Gao et Burchiel (2015) sur des rongeurs (souris de laboratoire). Un cocktail de HAP serait susceptible de provoquer un syndrome d'immunodéficience partielle sur ces rongeurs ; néanmoins, les étapes amenant à l'immunodéficience ne sont pas encore précisément définies et connues.

5.5 Effets tératogènes

Un agent tératogène est une molécule provoquant des malformations fœtales sous forme de masse provoquant un disfonctionnement partiel ou total du futur nourrisson. De nombreuses études sur des enfants exposés aux HAP pendant le stade fœtal montrent des malformations cardiaques et des retards de prise de poids au cours des trois premières années. D'autres symptômes peuvent survenir pendant la croissance comme un retard de développement intellectuel et comportemental, et enfin à l'âge de 7 à 8 ans des crises d'asthme (Perera et al., 2005, 2011a, 2011b, 2012).

6. Les HAP dans l'environnement

Il est aujourd'hui admis, que parmi tous les grands types de compartiments environnementaux (hydrosphère, atmosphère...), l'atmosphère constitue un milieu de transfert à longue distance pour la plupart des HAP. Pour les HAP, le transfert peut se faire sous forme gazeuse, dissoute et particulaire. Les HAP se déposent au sol à l'état adsorbé sur les particules par temps sec et adsorbés ou solubilisés par temps de pluie. Ils présentent aussi la caractéristique de bien pouvoir se fixer sur la neige (Motelay-Massei, 2003; Usenko et Simonich, 2010). Une fois déposés, ils peuvent alors être repris ou érodés à partir de revêtements bitumineux et/ou emportés par ruissellement lors des événements pluvieux. La relative stabilité atmosphérique de certaines molécules visà-vis de la photolyse (demi-vie de quelques jours à une dizaine de jours) leur permet de parcourir de longues distances. Leur demi-vie dans les sols et les sédiments est bien plus longue et peut atteindre plusieurs dizaines d'années permettant ainsi aux HAP de s'accumuler à des niveaux de teneurs quantifiables. Étant hydrophobes, ils se concentrent facilement dans la phase particulaire. Une partie sédimente ainsi dans les cours d'eau alors qu'une autre est dispersée par le courant en proportion variable entre les phases particulaire et soluble.

Il existe de nombreuses sources de HAP dans l'environnement. Le craquage catalytique de charbon ou de pétrole pour la production d'huile lourde, la production de goudron, de coke, l'utilisation de pétrole dans le secteur énergétique, l'usage de l'automobile (essence et diesel), l'utilisation de kérosène, le chauffage urbain, ainsi que la combustion de biomasse et de déchets sont des sources d'émissions importantes dans l'atmosphère. Le tableau I.3 présente quelques valeurs de HAP émis par différentes sources. Il est difficile d'estimer la part d'émission des sources mobiles comme les véhicules individuels, les bus et les poids lourds à cause de leurs grandes diversités de motorisation, de leur état, de leur vétusté, de leurs usages et de leur répartition sur le

territoire... Il en est de même avec le chauffage urbain qui présente autant d'hétérogénéité : âge, entretien du conduit, type de combustible...

Tableau I-3 Exemples non exhaustifs des émissions de HAP par source.

Source	Quantité de HAP émis
Centre d'incinération de pneus usagés	42,3 g/jour ¹
Décomposition thermique de cellulose	$0,40\pm0,13$ mg/g 2
Décomposition thermique de pneus	9.0 ± 0.5 mg/g 2
Four à papier cérémoniel	71,0 mg/g 3
Cimenterie, raffinerie de pétrole, cokerie	0,08 à 3,97 mg/kg de matière première $^{\mathrm{4}}$
Combustion de bois	16,4 à 1282 mg/kg $^{\rm 5}$
Cigarette sans filtre (1 paquet)	0,7 μ g 6
Cigarette avec filtre (1 paquet)	0,4 μ g 6
Fuite de raffinerie	200 mg/kg de sol souillé sec ⁷
Viande cuite au barbecue	10 à 20 $\mu g/kg^8$
Poisson fumé	2,0 μg de B(a)P /kg ⁹

1 (Inomata et al., 2012), 2 (Lee et Van Tuan Vu, 2010), 3 (Estrellan et Iino, 2010), 4 (Mu et al., 2013), 5 (Torben Seidel et al., 2013), 6 (Haussmann, 2012), 7 (Musa Bandowe et al., 2011), 8 (Yebra-Pimentel et al., 2015), 9 (Kim et al., 2013)

Afin de donner un ordre de grandeur des émissions de HAP dans l'atmosphère au niveau national, une estimation des émissions de HAP réalisée par le CITEPA est donnée dans le tableau I.4. Il faut cependant préciser que les proportions des différentes sources ne peuvent correspondre à l'émission observable en temps réel et cela en raison de variables comme la saisonnalité, qui induit une utilisation de combustibles pendant une courte période de l'année, ou le secteur industriel souvent confiné dans des zones d'activités réduites par rapport au transport routier.

Tableau I-4 Inventaire du CITEPA pour les années 1990 et 2014 des émissions de BaP, BbF, BkF, IcdP, BghiP, Flu, DahA, BaA en tonne.

Année	Transformation énergétique	industrie	résidentiel	Agriculture	Transport routier	Autre transport	Total
1990	3,4 (8%)	1,3 (3%)	35 (81%)	0,5 (1%)	2,9 (7%)	0,2 (<1%)	43
2014	1,5 (8%)	0,9 (5%)	14 (71%)	0,6 (3%)	2,9 (15%)	0,1 (<1%)	19,6
Diminution	55%	31%	60%	120%	0%	50%	54%

Les secteurs émettant les plus grandes quantités de HAP sont le secteur résidentiel (71%), suivi par le transport routier (15%) et le secteur de la transformation

énergétique (8%). Les émissions ont diminué entre 1990 et 2014, excepté pour l'agriculture et le transport routier (CITEPA format SECTEN, 2014).

7. Les techniques de traçage

Les HAP constituant une source de pollution pour l'environnement ainsi que d'exposition pour l'être humain, il est essentiel de comprendre leurs modes de production, de transport, de dépôt et de dégradation. L'identification des sources et des modes de transport permettrait grandement d'améliorer la compréhension des modes de contamination de notre environnement. Cette identification a pris un essor avec la généralisation des méthodes d'analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) à la fin des années 60. L'identification des vecteurs de transport peut se faire suivant plusieurs approches. La méthode de traçage par l'utilisation de rapport moléculaire est la plus communément utilisée, celle qui sera abordée dans cette thèse est principalement la méthode utilisant les isotopes du carbone (13C) et de l'hydrogène (2H), celle des rapports moléculaires étant utilisée en complément pour comparaison.

7.1 Le rapport moléculaire

L'idée de Laflamme et Hites (1978) est d'utiliser la proportion de chaque HAP par rapport à la somme totale de tous les HAP pour identifier le type de source. Dans leur étude, ils établissent la différence entre une signature dite de "campagne" et une signature " urbaine". A partir de cette étude, une autre méthode est développée : celle du rapport entre les proportions des HAP et des HAP alkylés. Le principe repose sur le calcul du rapport de la quantité de HAP sur celle de leurs homologues alkylés en considérant que ces composés ont été produits dans les conditions de combustion similaires (température, pression...) et avec le même combustible (essence, charbon...) (Hase et al, 1976; Lindsey, 1960). Cette méthode de traçage suppose que la production de HAP par combustion ne dépend que de la chaleur de la flamme utilisée et du type de combustible. Ainsi, une source produira un spectre en HAP qui sera identifiée par un ou plusieurs rapports de molécules. La principale source d'erreurs connue à cette époque est la différence de solubilité entre les HAP et les molécules alkylés (McAuliffe, 1966;

Sutton et Calder, 1974). Cette méthode peut aussi être employée comme indicateur primaire de la source (McAuliffe, 1969).

En parallèle, une autre méthode de traçage par distribution spatiale des concentrations en HAP a été développée. Le principe a déjà été utilisé dans les milieux de la prospection. La zone de concentration maximale d'un composé dans un secteur de recherche correspond à l'emplacement de la source probable du composé. Deux études ont utilisé cette méthode dans les années 70, pour des problématiques environnementales dans un cas de transport de contaminants entre Boston et New York (Cleveland et al., 1976) ainsi que pour l'analyse de sédiments du lac de Constance en Allemagne (Müller, 1977).

Toutefois, il existe dans les nations industrialisées très peu de zones qui puissent remplir les conditions d'isolement permettant de n'avoir que la présence d'un seul type de source par zone. Ainsi, l'identification par la variation de concentrations individuelles reste très limitée. Cela est particulièrement vrai dans les milieux urbains où les implantations industrielles, les transports et les systèmes de chauffage sont omniprésents et fonctionnent simultanément.

La méthode finalement adoptée pendant ces trente dernières années comme principale source d'informations est la méthode des rapports moléculaires.

Malgré les nombreuses recherches sur le fonctionnement des transferts de HAP entre la source et le milieu de dépôt, de nombreuses questions restent en suspens notamment sur la présence de HAP dans des environnements peu urbanisés et dans une moindre mesure, sur l'obtention d'un rapport moléculaire ne correspondant pas à la source locale (Okuda et al , 2002). Cette difficulté est accentuée lorsqu'il existe plusieurs sources d'émission dans la zone d'étude (O'Malley et Burke, 1997 ; Stark et al., 2003 ; Sun et al., 2003a). La complexité de l'interprétation des résultats peut empêcher de définir la nature de la source. La principale cause de cette impossibilité de conclure par l'utilisation des seuls rapports moléculaires résulte de l'ensemble des variations sur les proportions de HAP résultant de leur évolution et transformation dans le temps et l'espace. Ce rapport peut varier à cause de dégradations bactériennes (Rothermich et al., 2002) ou d'une grande variabilité de réactivité chimique et photolytique entre HAP lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules dans l'atmosphère (tableau 6) (Butler, 1981) et dans l'eau (Fasnacht et Blough, 2002). Pendant les périodes de précipitation, d'autres mécanismes peuvent être impliqués, par des échanges gaz/eau, ainsi que par diffusion simple ou par le partage de molécules entre le gaz et les particules, par des dépôts particulaires différenciés. Ces derniers dépendent de la taille de la particule et de son rapport à la masse moléculaire. Ainsi, les molécules de faible masse s'associent plus facilement avec des particules de grande dimension (Bae, Yi, & Kim, 2002; Dvorska et al 2011; Katsoyiannis et al 2011; Galarneau, 2008; Mazeas et al 2002; Pistikopoulos et al., 1990; van Vaeck et al, 1978). Zhang et son équipe (2005) ont observé une variation du rapport moléculaire lors du changement de phase, entre des milieux liquide et gazeux. Mais cela peut également résulter de lacunes dans la prise en considération du système comme : la nature du matériel brulé, la température de combustion ainsi que le rapport comburant sur combustible nécessaire (Okuda et al., 2002b). A noter que l'utilisation de recoupement des valeurs de rapport pour plusieurs sources permet une identification des sources d'émission (Yunker et al., 2002).

Dans un cas favorable, cette méthode permet d'identifier la source de contamination du milieu étudié. Cependant, dans un cas complexe, elle donne au moins un indice sur le type de source ou bien l'existence d'un mécanisme de transfert. Pour son utilisation, la méthode des rapports doit être soumise à un ensemble de règles. Ainsi, le rapport moléculaire choisi doit être représentatif de la source d'émission potentielle. De plus, le choix d'un ou de plusieurs composés représentatifs de cette source doit se faire parmi des composés possédant les mêmes propriétés physico-chimiques : réactivités chimiques à l'oxydation et à la photolyse, valeurs de constante de Henry, réactivité au contact de l'eau de pluie et de particules. Par ailleurs, les écarts de température entre la source d'émission et l'air ambiant doivent rester faibles pour éviter de trop grandes différences de distribution des HAP entre le gaz et les particules. Si cette condition ne peut être respectée, il faut que les HAP choisis aient la même distribution particule/gaz ou que l'opérateur puisse prélever également les particules et le gaz de la source potentielle (Galarneau, 2008). Une telle démarche permet de corriger les incertitudes liées au : transport, à la dégradation, au prélèvement... Dans le cas où ces règles ne peuvent être respectées, plusieurs rapports doivent être utilisés simultanément afin de mieux appréhender les variations propres à chaque rapport. Il se pose alors la question de l'adéquation et du choix des rapports.

De nombreux rapports ont été développés afin de mieux préciser les sources de HAP selon les milieux. Des exemples de rapports, figurant parmi ceux les plus utilisés, sont présentés dans le tableau I.5.

Tableau I-5 Exemple de rapports moléculaires utilisés pour la caractérisation de sources

Ratio	0,1	0,2	2 0,	3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
PHE					Essenc	e ^{p,1,2}	Diesel ^{p,1,2}	Charb	on ^{p,1,2}	Pétrogén	ique ^{s,3,4,5}
PHE + ANT				Biomasse ^{s,4}							
$\frac{FLH}{FLH + PYR}$	Pétro	géniqu	ie ^{s,3,5 p,1,6,7}	Hydrocarbure ^{s,3,5} p1,		e ^{s,3,5} p1,2,6,7	pyrolitique ^{s,3,4,5} p,1,2,6,7				
$\frac{IcdP}{IcdP + BghiP}$	Pétrogénic	que ^{s,4}	Ну	ydrocarbure ^{s,4}		Charbon p,8	Bois ^{p,8}				
TCAP + BYNIP		Gasoil ^{p,8}									
$\frac{FLU}{FLU + PYR}$			Essence	p,8				G	asoil ^{p,8}		

Case grisée : source pyrolytique ; milieu utilisé : **p** particules atmosphériques, **s** sédiment.1(Hu et al., 2012),2 (Wang et al., 2010b),3 (Yunker et al., 2002), 4 (Liu et al., 2013a), 5 (Sicre et al., 1987),6 (Mandalakis et al., 2002), 7 (Liu et al., 2007), 8 (Ravindra et al., 2008a)

Certains de ces rapports ne sont cependant pas exploitables pour le traçage de HAP en milieu atmosphérique en raison de la trop grande variation des demi-vies de certains composés. Par exemple, l'anthanthrène possède une demi-vie de 3,7 jours contre 30 pour le phénanthrène dans une atmosphère synthétique contenant 10 ppm de NO_x (Butler, 1981). Cette étude montre aussi qu'il n'y a pas de relation linéaire entre la demi-vie d'un composé de HAP et son nombre de cycles (tableau I.6).

Tableau I-6 Demi-vie de 10 HAP dans une atmosphère artificialisée enrichie par 10 ppm de NOx (Butler,1981).

molécule	demi-vie (jours)	cycle
Phénanthrène	30	3
Coronène	29	7
Fluoranthène	27	2
Chrysène	26	4
Benzo(e)pyrène	24	5
Pyrène	14	4
Benzo(a)anthracène	11	4
Benzo(ghi)perylène	8	6
Benzo(a)pyrène	7	5
Anthanthrène	3,7	6

Le tableau I.7 présente les rapports moléculaires sélectionnés. Ce choix permet d'avoir un ensemble d'indicateurs correspondant à une grande variabilité de types de sources. Les rapports sélectionnés correspondent à des HAP possédant des demi-vies relativement proches.

Tableau I-7 Rapports moléculaires séléctionnés dans le cadre du doctorat.

rann	ort moléculaire	PHE	IcdP	FLU	FLH	BbF	BaA	BaA	BaP
Таррі	ort moleculaire	\overline{ANT}	BghiP	$\overline{(FLU + PYR)}$	$\overline{(FLH + PYR)}$	\overline{BkF}	$\overline{(BaA + CHR)}$	ВаР	\overline{BghiP}
	essence	-	-	>0,5	0,4-0,5	1,3	0,2-0,35	0,5-0,7	-
	diesel	-	-	<0,5	0,4-0,5	-	0,2-0,55	0,9-1,7	-
	bois	-	-	-	>0,5	0,9	-	1-1,5	-
combustion	cokerie	-	-	-	-	3,7	-	-	-
inqu	aluminerie	-	-	-	-	2,5-2,9	-	-	-
50	créosote	-	-	-	-	1,2	-	-	-
	chauffage résidentiel	-	-	-	-	-	-	-	>1,25
	Trafic routier	-	-	-	-	-	-	-	0,5-0,6
Source	pétrogénique	>15-30	<0,25	-	<0,4	-	<0,2	-	-
So	Pyrolytique	<4-10	>1	-	-	-	>0,35	-	-

1 (Ravindra et al., 2008a), 2 (Li et Kamens, 1993), 3 (Hu et al., 2012), 4 (Walker et Dickhut, 2001), 5 (Yunker et al., 2002), 6 (De La Torre-Roche et al., 2009), 7 (Magi et al., 2002), 8 (Lake et al., 1979).

Ces huits rapports ont été utilisés dans l'objectif de pouvoir caractériser au sein du bassin versant de l'Orge, une variation saisonnière de contamination, un processus de dégradation entre l'émission et le prélèvement et d'identifier les sources potentielles de contamination. Des rapports basés sur des HAP différents mais utilisés comme marqueurs d'une même source ont aussi été utilisés afin de contrôler et de conforter l'interprétation issue de ces outils. En effet, certains rapports sont de mauvais marqueurs de sources comme le BaP/BghiP notamment à cause du fort potentiel de dégradation du BaP, que ce soit par photolyse dans un milieu aqueux (Miller et Olejnik, 2001), sur des particules carbonées dans un milieu chargé en NO₂ et OH (Esteve et al., 2004, 2006). De plus, celui-ci possède un mauvais pouvoir de discrimination dû à la trop grande disparité des valeurs obtenues par type de source (figure I.4).

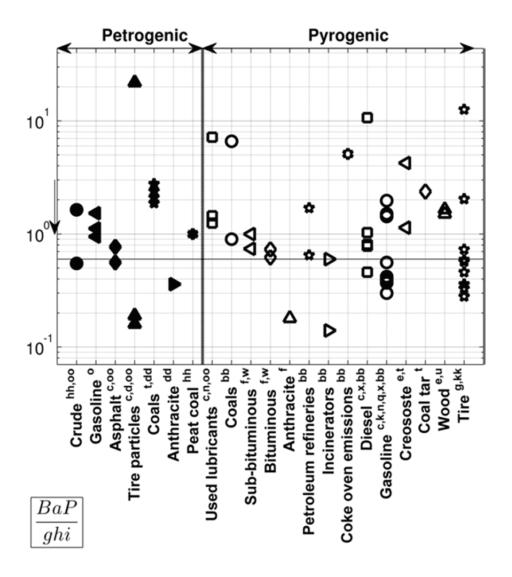


Figure I.4 Rapport du BaP sur B ghiP pour différentes sources.

Figure issue de (Stogiannidis et Laane, 2015a) Les valeurs du rapport sont données en échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées. La flèche orientée vers le bas représente le sens de variation pour la plupart des dégradations observées dans l'environnement. a (Ahrens et Depree, 2010), c (Boonyatumanond et al., 2007), d (Breault et al., 2005), e (Burns et al., 1997), f (Chen et Sheng, 2005), g (Wang et al., 2006), j (Galarneau, 2008), k (Geller et al., 2006), m (Karlsson et Viklander, 2008), n (Lim et al., 2007), o(Marr et al., 1999), q (Miguel et al., 1998), r (Mostafa et al., 2009), s (Saha et al., 2009), t (Neff et al., 1998), u (Oanh et al., 1999), w (Oros et Simoneit, 2000), x (Riddle et al., 2007), aa (Sicre et al., 1987), ,bb (Simcik et al., 1999), dd (Stout et Emsbo-Mattingly, 2008), ff (Stout et al., 2003), hh (Stout et al., 2007), jj (Wang et al., 1999), kk (Wang et al., 2006), nn (Yunker et al., 2002), oo (Zakaria et al., 2002).

Les trois principaux usages décrits par la littérature de ces huit rapports sont décrits ci-après :

-Rapport de différenciation entre sources pyrolytique et pétrogénique :

IcdP/BghiP:

Il est principalement utilisé pour séparer les sources pyrolytiques de celles pétrogéniques. Un rapport supérieur à 1 implique la dominance des sources pyrolytiques (Magi et al., 2002; Sicre et al., 1987; Zhang et al., 2005). Cependant, dans certains cas, une source pyrolytique peut produire un rapport IcdP/BghiP inférieur à 1 avec certaines essences de bois (Guillon et al., 2013). Le recoupement des spectres d'émissions de différents combustibles, comme le bois (Burns et al., 1997; Oanh et al., 1999; Sicre et al., 1987; Walker et Dickhut, 2001), le gasoil (Ahrens et Depree, 2010; Boonyatumanond et al., 2007; Dobbins et al., 2006), le charbon et les cokeries (Ahrens et Depree, 2010; Oros et Simoneit, 2000; Saha et al., 2009), empêche en pratique l'utilisation de ce rapport pour différentier les diverses sources pyrolytiques. Cela s'observe aussi pour les sources pétrogéniques avec un recoupement des rapports, par exemple : les huiles industrielles (Burns et al., 1997; Saha et al., 2009), les lubrifiants (Yunker et al., 2002), et l'essence (Marr et al., 1999).

PHE/ANT:

Principalement utilisé au niveau des sédiments (Gschwend et Hites, 1981; Guo et al., 2007; Lake et al., 1979; Sicre et al., 1987), ce rapport permet une différenciation des sources pyrolytiques de celles pétrogéniques dans la plupart des cas. Cependant, les processus de dégradation du phénanthrène et de l'anthracène sont suffisamment différents pour induire une variation du rapport. Cela s'applique aux processus biogéochimiques (Lake et al., 1979; Yan et al., 2006) comme à la photodégradation, avec une augmentation du rapport en été et en journée (Yunker et al., 2002). Dans certains cas, les plages de coexistence entre certaines sources pétrogéniques comme pyrolytiques sont trop proches pour pouvoir être différenciées (Figure I.5). Ce rapport ne peut donc être utilisé qu'à condition de fixer des seuils de sélection suffisamment distants.

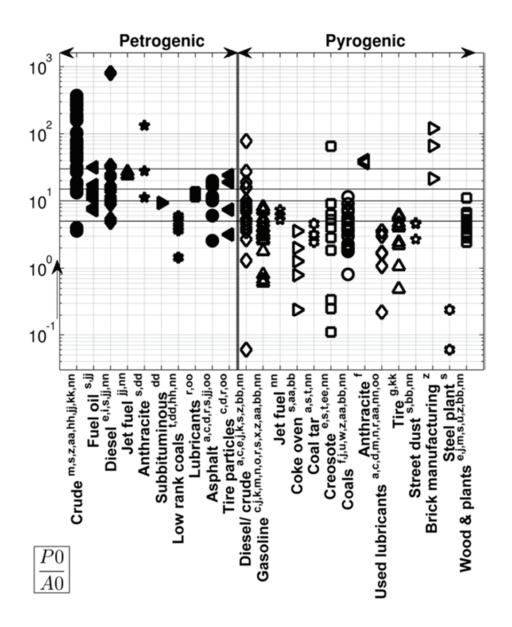


Figure I.5 Rapport phénanthrène sur anthracène pour différentes sources.

Rapport phénanthrène sur anthracène pour différentes sources. Figure issue de (Stogiannidis et Laane, 2015a). Les références bibliographiques sont indiquées à la figure I.4.

-Rapport de différentiation de sources de combustion

FLH / (FLH +PYR), FLU/(FLU+PYR)

Ce rapport permet une identification des sources pyrolytiques (De La Torre-Roche et al., 2009; Laflamme et Hites, 1978; Yan et al., 2005; Yunker et al., 2002) mais avec quelques restrictions. Ainsi, certaines sources pyrolytiques comme les cimenteries, les véhicule à moteurs diesel et essence, les aciéries sont identifiées avec les mêmes valeurs de rapports (Galarneau, 2008; Manoli et al., 2004). De plus, l'impossibilité d'identifier une source pétrogénique ponctuelle dans un milieu contaminé par des sources

pyrolytiques a été rapportée vis-à-vis des milieux sédimentaires (Fang et al., 2003; Viñas et al., 2010). L'utilisation d'autres rapports en parallèle permet de résoudre certains de ces écueils. Par exemple, l'utilisation du rapport fluorène sur pyrène permet dans certains cas de bien identifier et séparer les sources pyrolytiques correspondant à des véhicules essence ou diesel (Ravindra et al., 2008b).

BfF/BkF:

Le rapport des deux isomères du benzofluoranthène b et k est l'un des derniers rapports mentionnés par la littérature. Il a été utilisé par Morillo et son équipe (2007) ainsi que par Walker et Dickhut (2001) pour identifier plusieurs sources de combustion dans des sédiments et des sols en milieu urbain (Morillo et al., 2007; Walker et Dickhut, 2001) ou en présence d'une aluminerie, d'une cokerie, de suies de combustion de bois et en fonction des émissions émises par le trafic urbain (Dickhut E. et al., 2000; Stout et al., 2003; Tobiszewski et Namieśnik, 2012). La biodégradation en milieu aérobie n'entrainerait pas de modification de ce rapport, du moins, lorsque les HAP sont inclus dans du goudron (Uhler et Emsbo-Mattingly, 2006). Le manque de données de la littérature empêche d'utiliser ce rapport comme technique d'identification efficace. Il sera donc utilisé seulement afin de confirmer une possible tendance d'une source de combustion observée par l'utilisation d'autres rapports.

-Rapport d'observation de variations saisonnières

BaA/BaP, BaP/BghiP, BaA/(BaA+CHR)

Les demi-vies rapides du BaP et du BaA (Behymer et Hites, 1985; Kim et al., 2009; Matsuzawa et al., 2001) rendent l'utilisation des rapports à base de ces HAP inutilisables comme outils de traçage de sources. Cependant, les différentes conditions de dégradation permettent leur utilisation en tant que marqueur de dégradation. Dans ce cas, l'utilisation combinée de rapports marqueurs de source et marqueurs de dégradation permet une meilleure compréhension de l'environnement à étudier. Le rapport BaA/CHR en est un excellent exemple. Le BaA, en plus d'être moins stable dans l'environnement, pourrait par ailleurs se transformer en chrysène pendant son processus de dégradation (De Luca et al., 2004; Soclo et al., 2000). Ainsi, un rapport BaA/CHR bien supérieur à 1 peut révéler soit une contamination récente, soit la

proximité de la source ou bien encore des conditions impropres à la dégradation rapide de HAP (par exemple : une faible biodégradation et photodégradation pendant une saison froide).

Cependant, comme la plupart des méthodes développées dans des cas types, celle des rapports moléculaires n'est pas parfaite. C'est pour cette raison que de nouvelles méthodes de traçage ont été développées et testées afin de palier à une partie des problèmes évoqués. La méthode de traçage par l'utilisation de l'isotopie stable du carbone et de l'hydrogène en est l'exemple. Cette dernière se base sur la variation de concentrations de l'isotope 12 sur l'isotope 13 pour le Carbone (12C et 13C) et du Deutérium sur Hydrogène (D et H) afin de pouvoir tracer l'origine des émissions.

7.2 Historique et potentialité de l'isotopie :

Rappel

L'isotopie stable est basée sur le principe d'existence de familles d'atomes possédant le même nombre d'électrons et de protons, mais un nombre de neutrons différents. Dans le cas du carbone, il existe 15 isotopes connus. Les deux isotopes les plus abondants sont les isotopes 12 et 13. L'isotope 12 constitue entre 98 et 99% de la masse de carbone présent naturellement dans l'environnement contre 1% pour l'isotope 13. Ces deux isotopes sont dits "stables" car ils ne présentent pas de radioactivité décelable. Il n'existe que deux isotopes stables de l'hydrogène : le protium ¹H qui représente environ 99,98% de l'abondance naturelle en hydrogène contre moins de 0,0082% pour le second isotope : le deutérium ²H (D).

La stabilité des isotopes permet de les utiliser comme marqueur d'un événement chimique ou physique qui sélectionnerait un isotope plus qu'un autre. Cet événement est dénommé fractionnement isotopique. Grace à leur stabilité, le fractionnement est enregistré dans la matrice étudiée jusqu'à ce qu'un élément perturbateur provoque un autre fractionnement isotopique ou la destruction de la matrice.

L'utilisation de ces isotopes se fait à partir de la détermination de rapports isotopiques δ . Les rapports isotopiques sont définis comme étant le rapport d'un rapport entre deux isotopes mesurés (isotope rare sur l'isotope abondant) sur celui de

référence (standard). Le rapport des deux isotopes stables du carbone (12 et 13) issu d'un rostre calcaire d'un fossile marin datant du Crétacé est utilisé comme valeur de référence : Vienna Pee Dee Bélemnite (VPDB). Ainsi, la définition du δ^{13} C est donnée par l'équation 7. Le calcul des rapports s'effectue de la même façon pour le δ^2 H avec comme valeur de référence le Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Celui-ci est constitué d'une distillation d'un mélange d'eaux prélevées en 1967 provenant de différents océans. Ce mélange représente la composition isotopique moyenne de l'eau terrestre. Le rapport isotopique trouvé est exprimé en pour mille (‰). Une diminution du rapport isotopique traduit une augmentation de l'élément abondant ou une diminution de l'élément rare. La méthode d'analyse des rapports isotopiques est abordée dans le chapitre suivant (matériels et méthodes).

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\binom{\binom{13}{12}C}{\binom{13}{12}C}\text{mesur\'e}}{\binom{\binom{13}{12}C}{2}\text{standard}} - 1\right) * 1000$$
 Equation 7

L'utilisation du rapport ¹²C/¹³C comme information supplémentaire, ou de remplacement à la méthode des rapports moléculaires a été explorée par certains chercheurs afin d'identifier les sources d'émission des HAP (Glaser, 2005; Kim et al., 2006; Lichtfouse et al., 1997; O'Malley et al., 1996; Okuda et al., 2002a; Stark et al., 2003; Sun et al., 2003b; Walker et al., 2005; Yan et al., 2006; Zhang et al., 2009). Cependant, les résultats issus de cette analyse ne sont exploitables que sous certaines conditions. Ces derniers nécessitent en effet, une quantité suffisante de carbone et d'hydrogène pour chaque molécule de HAP pour l'obtention d'un signal isotopique exploitable. De plus, l'échantillon doit être exempt de toute impureté pouvant co-éluer avec les HAP à analyser. Une co-élution trop importante d'interférents entrainerait une déviation du signal isotopique lors de son analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un four de combustion et à un spectromètre de masse à rapport isotopique (CG-C-SMRI) (Kim et al., 2005a; Okuda et al., 2000). Il faut limiter les pertes de chaque HAP pendant toute la phase de purification afin de pouvoir conserver une quantité suffisante de carbone et d'hydrogène pour l'analyse isotopique. De plus, l'intégration du signal doit être la plus juste autour du pic analytique. En effet, les niveaux de carbone 13 peuvent varier en début et fin de pic analytique (Ricci et al., 1994).

La potentialité de l'isotopie a été explorée dans les années 90 avec des mesures principalement faites sur les sources elles-mêmes, sur les combustibles ou sur les résidus directs de combustion. L'équipe de McRae a réalisé des tests à partir de combustions de bois, de charbon et de diesel en observant la variation du signal isotopique du carbone 13 suivant le nombre de cycles des HAP. Les résultats vont de -24,2 à -25‰ pour les HAP à 2-3 cycles avec de la lignite et -35 à -36‰ pour les HAP à plus de 5 cycles avec du peuplier (McRae et al., 1996). Le test a été reproduit sur un processus de gazéification du charbon et d'hydropyrolise. McRae et al., 1998b ont prélevé les particules en sortie afin d'analyser la variation du signal en ¹³C pour chaque processus. Les variations pour un charbon sont de -27 à -30%. La gazéification du charbon avait provoqué une légère diminution du signal en ¹³C -28 à -31‰ alors que l'hydropyrolise provoquait plutôt une augmentation -23 à -25‰ (McRae et al., 1998a). McRae et al., (1999) ont continué avec l'application de leurs tests sur un sol expérimentalement contaminé par des HAP produits à faible, moyenne et forte températures. Ces contaminations correspondent à des combustibles de type : charbon, charbon gazéifié et combustion du gaz produit par la gazéification. Les résultats montrent des rapports de l'ordre de -24 à -25‰ pour le charbon, -27 à -29‰ pour le charbon gazéifié, et -29 à -31‰ pour la combustion (McRae et al., 1999). Ces tests de combustion ont aussi été effectués par O'Malley and Burke, (1997) et Ballentine et al., (1996) sur des plantes avec des rapports de -15,9% à -17,1% pour les plantes en C4, et -28 à -28,8% pour celles en C3 (Ballentine et al., 1996; O'Malley et Burke, 1997). D'autres chercheurs, Peng et al. (2006), ont testé des sources plus diversifiées comme la différence du rapport entre du charbon domestique (-22 à -30%) et du charbon industriel (-22 à -31%), de l'essence (-21,8 à -23%) et du diesel (-22,7 à -23,8 %). En 2003, Okuda, et al. (2003) avait déjà analysé d'autres sources de carburants mais avec des résultats différents de - 13,3 à 26,8% pour l'essence et -21,7 à -26,3% pour le diesel.

D'après tous ces travaux, l'outil isotopique constitue un outil performant pour compléter et/ou remplacer celui de l'analyse par rapports moléculaires. Cependant, ces résultats montrent aussi une variabilité du rapport aussi bien selon la méthode de combustion qu'avec le type et l'origine du combustible choisi. Par exemple, deux pétroles produits à deux âges différents avec des organismes différents auront de grandes chances d'avoir des historiques de formation (profondeur/ température)

différents et donc un rapport isotopique différent. Il faut donc aussi bien faire attention au type de combustible autant qu'à son origine.

Lichtfouse et al., (1997) ont utilisé cette technique sur un sol très pollué par des HAP. Le but était de vérifier l'âge et l'origine de la contamination en combinant une analyse isotopique du carbone 13 et celle du carbone 14 pour la datation. Le résultat montre qu'il y a présence d'au moins deux sources, une première majeure, pyrolytique et la seconde mineure d'origine pétrogénique. L'âge calculé par analyse au carbone 14 donne une datation de plus de 9 000 ans BP pour un sol « moderne » (Lichtfouse *et al* 1997). Cela confirme la grande stabilité que peuvent avoir les HAP si l'environnement de stockage leurs est propice. Cette possibilité de conservation est un avantage pour le traçage, car il permet de conserver les proportions de carbone 13 et 12 initiaux, lors du dépôt. Cependant, avant le dépôt des HAP provenant d'une source de combustion, ceux-ci subissent un transfert atmosphérique qui même sur une courte distance, peut altérer leur composition moléculaire qu'ils soient sous forme particulaire, dissoute, ou gazeuse.

7.3 Utilisation de l'outil isotopique pour le traçage des HAP dans l'atmosphère (particule vs gaz)

L'application de l'isotopie au compartiment atmosphérique s'est développée dans les années 1990, en même temps que la mise au point des techniques de purification. Avec l'amélioration du matériel analytique, les analyses deviennent possibles à partir de matériel récupéré en plus petite quantité. Le gain technologique permet ainsi de diminuer la quantité d'échantillon nécessaire par un facteur 1000 (Matthews et Hayes, 1978). Cette technique sera reprise et améliorée pour évaluer le potentiel isotopique de traces d'hydrocarbures dans un sédiment (Freeman et al., 1994). Même si, les mécanismes de fractionnement isotopique demeuraient méconnus, les mesures empiriques de plusieurs chercheurs ont permis de révéler la relative stabilité des valeurs de rapports lors de processus de combustion, et de passage dans l'atmosphère. Cela est notamment le cas avec la combustion de pétrole et de bois (O'Malley et al 1996). Norman et al., (1999) ont confirmé cette possibilité d'utilisation par une mesure en milieu urbain et une autre en milieu rural dans la région de Toronto au Canada. Ces derniers ont trouvé une différence notable de l'ordre de 6‰ entre les deux sites. Le milieu urbain est caractérisé par une signature isotopique dominée par la combustion

d'hydrocarbures liquides et d'émissions industrielles, alors que le milieu rural est dominé par une signature de combustion de biomasse végétale.

Les années 2000 sont riches en informations sur l'apport de l'isotopie vis-à-vis de l'étude du compartiment atmosphérique. Okuda et son équipe vont notamment contribuer à identifier le signal isotopique de nombreuses sources (bois, charbon, incinérateur de déchets, essence...), mais aussi appliquer ce type de mesures dans des environnements complexes. En 2002, cette équipe a testé l'utilisation de cette méthode avec succès dans une forêt malaisienne caractérisée par une multitude de sources dans son voisinage. L'analyse a permis d'identifier, mais aussi de quantifier la contribution relative des deux sources principales à la contamination totale en HAP du site, soit entre 65 et 75% pour le transport routier et 25 et 35% pour les feux de forêt. La particularité de ce résultat est qu'il reste stable au cours de l'année même pendant les périodes dites de « brume » (période où les agriculteurs brûlent les surplus de palmiers agricoles) (Okuda, et al., 2002a). Cette méthode a été réutilisée par la même équipe afin d'identifier une variation du signal isotopique sur une carotte sédimentaire prélevée au large du Japon. Le but était d'utiliser la carotte de sédiments pour différencier le signal isotopique issu d'un milieu urbain consommant principalement du charbon à celui d'un milieu urbain moderne utilisant d'autres ressources énergétiques. Le signal observé s'est avéré être trop faible et sans différences significatives entre la base et le sommet de la carotte. L'explication résiderait dans une trop grande complexité des sources de combustion ainsi qu'une trop grande hétérogénéité du sédiment (Okuda, et al., 2002). Cette équipe a aussi réalisé une étude en 2002 entre trois villes chinoises : Pékin, Chongqing et Hangzhou afin d'identifier la source contribuant majoritairement à l'émission de HAP et cela à partir de deux méthodes. Pékin possède en effet un parc automobile vieillissant très important alors que ceux de Chongqing et Hangzhou sont limités. Les trois villes ont aussi de nombreux centres de production d'électricité au charbon et une population utilisant massivement la biomasse et le charbon comme moyen de chauffage et de cuisson. Okuda et al., (2002b) ont conclu que l'utilisation de la méthode classique de rapports moléculaires ne permettait pas de différencier les villes de Pékin et de Chongqing et Hangzhou en raison d'une faible variation des rapports de masse entre HAP. L'utilisation de l'isotopie du carbone 13 permet de différencier en deux groupes les villes de Pékin et celles de Chongqing/Hangzhou avec une signature isotopique proche de celle de Tokyo pour Pékin (ayant comme source majoritaire le

transport routier) et une source de combustion de charbon haute température pour l'autre groupe (Okuda, et al., 2002b).

L'outil isotopique a également été utilisé afin d'appréhender l'influence d'une route sur la contamination en HAP dans un environnement suburbain. A partir de prélèvements de retombées atmosphériques réalisés à 1, 10 et 200 mètres de la route, l'utilisation de l'isotopie a permis de montrer que le trafic routier explique de 33 à 80% de la quantité totale des HAP à 1 mètre de la route, de 11 à 74% à 10 mètres et de 0 à 52% à 200 mètres (Okuda, et al., 2004). D'autres auteurs ont respectivement étudié la contamination en HAP liée à la circulation routière, dans un parc accolé du centre de Copenhague (quartier presque entièrement piéton) et sur une route de milieu rural en France (Gateuille et al., 2014; Nielsen, 1996). Dans les deux cas, la méthode utilisée est celle des rapports moléculaires ainsi que l'emploi d'un modèle de diffusion pour la seconde étude. Dans les trois études, ce sont principalement les particules qui ont été étudiées et leurs conclusions sont similaires. Ainsi, l'action d'une route sur la contamination en HAP décroit en fonction de la distance et devient rapidement faible dès l'ordre de la centaine de mètres. Il peut y avoir plusieurs explications à ce phénomène. La première serait qu'une autre source empêche de pouvoir caractériser les HAP produits par le trafic routier. La seconde, la plus vraisemblable, serait tout simplement une dilution du signal par transport dans un milieu relativement pauvre en HAP étant donné qu'ils se déposeraient majoritairement dans les premiers mètres jouxtant la route. Ces résultats nous conduisent à confirmer la seconde hypothèse sans pour autant réfuter la première.

Ce type d'expérimentation a aussi été réalisé par d'autres équipes : par exemple, Peng et al., (2006) utilisent l'isotopie du carbone pour différencier les émissions de deux villes en Chine. Peng et al., (2006), ou Mikolajczuk et al., (2010) étudient les poussières en milieu rural et urbain et leur signal isotopique en 13C associé. Mandalakis réalisa avec son équipe un suivi sur une année des HAP contenus dans des poussières et dans la phase gazeuse de trois sites ruraux en Grèce, en Suède et en Croatie. Dans cette étude, ils ont mélangé l'ensemble des échantillons prélevés pour chaque pays afin d'obtenir un bruit de fond annuel par zone d'étude. L'analyse du rapport 13 C/ 12 C leur a permis de regrouper les échantillons en 2 catégories : la Grèce et la Croatie avec un signal de -29‰, et la Suède avec un signal de -27.7‰. Cela serait dû au type de biomasse et à sa

quantité brulée suivant le type de milieu. La Suède brûlerait d'avantage de biomasse fraîche (50% de la biomasse totale brulée) que la Croatie et la Grèce qui consommeraient 90% de ressources fossiles et 10% en biomasse fraîche (Mandalakis et al., 2005). Des exemples de sources mesurées à l'aide du δ^{13} C sont donnés dans le tableau I.8.

En 2012, Xu et son équipe ont essayé de différencier les sources pyrolytiques et pétrogéniques au Nord de Birmingham en Alabama (USA). Ils ont analysé les HAP contenus dans les poussières (PM 2,5) récoltées dans un environnement urbain et un autre proche d'une cokerie. Le ¹⁴C a été utilisé pour dater les HAP afin de différencier les HAP contemporains des HAP fossiles. L'analyse du ¹³C des échantillons montrent une différence significative entre les deux milieux pour les HAP contemporains. Les échantillons proches des cokeries obtiennent le signal isotopique le plus élevé : -24‰. Le signal varie assez fortement entre les saisons chaudes et froides, le rapport isotopique moyen oscillant entre -29‰ à -24.5‰ pour l'été et -33.6‰ à -26.6‰ pour l'hiver (Xu et al., 2012).

Le rapport isotopique du carbone 13 a également été utilisé pour la caractérisation des sources en air intérieur. Zhang et al. (2009) ont cherché à différencier les émissions issues de fumées de cuisson d'huile au gaz à celles issues de la combustion de tabacs. Ils observent une plus large variation du signal isotopique en ¹³C pour la combustion de cigarettes (-21,76% à -29.32%) que pour la fumée de cuisson (-22.94‰ à -28.39‰) ainsi qu'une différenciation possible par l'utilisation du ¹³C sur de façon isolée sur le phénanthrène, le benzo(a)anthracène, HAP indéno(1,2,3-cd)pyrène... L'enrichissement est plus prononcé sur les HAP légers pour les fumées de cuisson et sur les HAP plus lourds pour la fumée de cigarette. Ce résultat correspond bien à l'observation faite précédemment, et à une autre étude où les HAP produits à forte température présentent un fractionnement isotopique en ¹³C sur les HAP lourds plus important que ceux produits à basse température (McRae et al., 1999). Or la fumée de cigarette est produite à une température supérieure (jusqu'à 850°C) à celle de l'huile de cuisson (270±5°C).

Tableau I-8 Composition isotopique du δ13C des HAP particulaires selon différentes sources.

δ ¹³ C ‰	site urbain	site péri- urbain	site rural	10m d'une route	100m d'une route	charbon basse T°C	charbon haute T°C	essence	diesel
Source	Norman et al 1999	Okuda et al. 2004	Norman et al. 1999	Okuda e	t al. 2004		Peng et	al. 2006	
Phénanthrène	-	-	-27,2 ± 1,5	-	-	-22,0 ± 0,6	-23,1 ± 0,5	-	-
Anthracène	-	-	-29,3 ± 0,3	-	-	-	-	-	-
Fluoranthène	-25,5 ± 1,4	-26,2 ± 0,3	-	-24,2 ± 0,5		-22,2 ± 0,3	-22,4 ± 0,4	-23,0 ± 0,4	
Pyrène	-24,6 ± 0,7	-26,7 ± 0,4	-25,5 ± 1,4	-23,5 ± 0,7	-24,7 ± 0,06	-23,4 ± 0,4	-23,0 ± 0,3	-23,0 ± 0,4	-22,9 ± 0,5
Rétène	-	-	-27,5 ± 1,2	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)anthracène	-23,0 ± 0,4	-	-27,6 ± 1,0	-	-	-23,4 ± 0,3	-23,2 ± 0,2	-	-23,2 ± 0,4
Chrysène	-24,6 ± 0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthène + Benzo(k)fluoranthène	-24,1 ± 0,5	-26,2 ± 0,2	-	-23,8 ± 0,8	-24,9 ± 0,6	-	-	-	-
Benzo(a)pyrène	-24,3 ± 1,6	-	-	-	-	-28,4 ± 0,04	-30,2 ± 0,4	-21,8 ± 0,6	-
Indéno(cd)pyrène	-	-27,0 ± 0,3	-	-23,9 ± 0,8	-24,5 ± 0,6	-29,7 ± 0,05	-31,2 ± 0,3	-22,8 ± 0,4	-23,8 ± 0,6
Benzo(ghi)pérylène	-	-25,2 ± 0,5	-	· ·	-25,1 ± 0,8	1		-22,1 ± 0,3	

Il existe donc aujourd'hui un ensemble suffisant de travaux attestant d'une utilisation réussie du traçage isotopique des HAP. Cependant, les sources qui ont pu être identifiées sont souvent isolées ou il s'agit de valeurs moyennées des signaux. La question du traçage multi-sources, de l'intégration de résultats à l'échelle d'un bassin versant reste, à notre connaissance, très peu abordée, notamment avec l'outil constitué par le rapport Hydrogène/Deutérium.

7.4 Utilisation de l'outil isotopique stable pour tracer les HAP dans les sols

La demi-vie d'un HAP dans un milieu solide tel que le sol est relativement importante. Cette stabilité lui permet de résister à la dégradation chimique et physique avec le temps. Le sol devient alors un lieu de stockage comme peut l'être le sédiment. Cependant, cela provoque aussi une contamination des sols sur le long terme. A cause de l'érosion hydrique et éolienne, le sol peut lui-même devenir un vecteur de diffusion de HAP.

Lichtfouse et al., (1997) ont étudié les HAP dans les sols avec l'outil isotopique. L'étude porte sur une analyse du δ^{13} C d'un mélange de HAP extrait d'un sol cultivé par des plantes en C4. Le signal obtenu ne correspond pas à celui que pourrait produire le relargage du carbone par les processus d'humification ni par la combustion de pétrole par exemple. Une source supplémentaire est alors proposée : l'apport de HAP anciens. L'utilisation d'autres indicateurs comme le calcul de maturité moléculaire ou la réflectance de la vitrinite (un composant primaire du charbon) ainsi qu'une datation au 14 C du sol montrent une origine ancienne, de plus de 9 800 ans, ainsi qu'une origine de la contamination résultant de la combustion d'un ancien couvert végétal, d'un apport en pétrole non brulé et d'une part de combustion de pétrole plus récente (Lichtfouse et al., 1997).

L'utilisation du rapport isotopique peut aussi servir d'indice supplémentaire afin de compléter une analyse infructueuse. En effet, Sun et son équipe (Sun et al., 2003b) ont utilisé la méthode des rapports moléculaires ainsi que le δ^{13} C pour identifier les différentes sources de contamination d'un sol proche de Glasgow. L'utilisation du δ^{13} C a permis d'identifier une fuite d'hydrocarbures comme étant la source de contamination. L'analyse des hydrocarbures aliphatiques et de la fraction alkylée des HAP ont confirmé la précédente observation tout en apportant une information supplémentaire sur la biodégradation de ce pétrole. De plus, McRae et al., (2000) ont étudié deux sols, le premier dans un village proche de Glasgow : Loch-Winnoch, et le second en dehors de la localité. Ils ont observé une différence de 5‰ entre les deux sols. La présence de nombreuses sources de chauffage utilisant le charbon dans ce village dégradent la qualité des sols et modifient son δ^{13} C alors que la signature isotopique hors village correspond plus à celle d'une combustion de biomasse plus fraiche (McRae et al., 2000a).

7.5 Utilisation de l'outil isotopique stable pour le traçage des HAP dans l'hydrosphère (sédiment vs dissous)

Dans cette thèse, une importance toute particulière va être donnée à l'identification des principales sources d'émission de HAP dans le compartiment atmosphérique : transport (combustion d'essence et de diesel) et chauffage urbain (combustion de : bois, fioul et gaz) par l'outil isotopique.

Les HAP sont aussi présents dans les milieux hydriques. Leur relative hydrophobicité permet principalement leur adsorption sur des particules qui peuvent être ingérées par un organisme vivant, être transportées mais aussi se déposer. Après une courte étape de dépôt, les différentes strates s'organisent selon un tri granulométrique et temporel (les particules les plus denses et les plus anciennes sédimentent plus profondément que les plus récentes ou légères au sein d'une strate). L'analyse d'une carotte procure une information sur les types de HAP et la quantité produite ou apportée dans l'ensemble du bassin versant dans une période de temps donnée. Ce système est ainsi un bon indicateur de contamination diffuse. Rieley et son équipe (1991) ont été parmi les premiers à utiliser ce milieu comme cible du traçage de sources par l'utilisation de l'isotopie. L'étude porte sur l'utilisation du ¹³C sur des HAP et des lipides dans des sédiments du Trias. Ils ont mis en évidence que la composition isotopique est d'avantage liée à la nature de la matière organique qu'à la maturité thermique (Rieley et al., 1991). En milieu continental, O'Malley et al., (1994) ont testé le potentiel de traçage par l'utilisation du ¹³C en étudiant des sédiments de rivière afin d'identifier la source majeure en HAP au niveau de l'estuaire du bassin versant du St-John's et ainsi de vérifier le potentiel de traçage de cette méthode. L'analyse des sédiments a montré que la source principale serait la combustion de bois lors d'épisodes d'incendie avec un faible apport par une source pyrolytique plus proche du pétrole (O'Malley et al., 1994).

Les méthodes des rapports moléculaires peuvent donc servir de base pour l'évaluation de la méthode des rapports isotopiques. Le test de ces deux méthodes s'est effectué sur des échantillons de différentes matrices environnementales provenant du bassin versant de l'Orge.

8. Problématique et objectifs

Depuis la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau (2000), l'ensemble des cours d'eau d'Ile-de-France ont fait l'objet d'une surveillance accrue de leur qualité par L'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN). Dans son bilan de l'année 2011, l'AESN pointe du doigt les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui constituent la première cause de déclassement de la qualité des cours d'eau. Il est maintenant admis, que l'atmosphère constitue l'une des principales voies de transfert de HAP à longues distances. Une fois émis dans l'atmosphère, les HAP peuvent se déposer sur le sol sous forme particulaire par temps sec, ainsi que sous forme dissoute par temps de pluie. Ils sont ensuite exportés par ruissellement lors des événements pluvieux. Leur relative stabilité (demi-vie de quelques jours à une dizaine de jours dans l'atmosphère) leur permet de parcourir des distances pouvant atteindre plusieurs milliers de kilomètres. L'objectif de réduction de la contamination est une obligation qui nécessite au préalable l'identification des sources et des voies de transfert.

La réalisation de la thèse s'est faite selon trois objectifs. Le premier a été de caractériser les mécanismes impliqués lors des transferts de HAP à l'échelle d'un bassin versant élémentaire avec la mise en œuvre de l'outil isotopique. Cet objectif a impliqué de trouver un bassin versant suffisament contaminé pour permettre des analyses isotopiques tout en possédant des sources de HAP suffisament distinctes pour tenter leur identification. L'isotopie peut être utilisée comme outil principal ou bien comme outil complémentaire à la méthode des rapports moléculaires.

Afin de pouvoir caractériser certaines sources, comme le chauffage urbain, autrement que par leur « signature », c'est-à-dire leur composition en HAP, une étude comparative entre deux milieux à deux saisons différentes a été réalisée (estivale et hivernale). Deux compartiments ont été étudiés : le compartiment aquatique (sédiment, eau) et les sols.

Finalement, la contribution de chaque source à la contamination des milieux a été établie par la réalisation d'un bilan.

9. Présentation du modèle d'étude : le bassin versant de l'Orge

Un bassin versant disposant d'un fort gradient d'urbanisation a été recherché afin de tester le potentiel de traceurs isotopiques. Ce bassin versant se devait d'être d'une taille relativement réduite et proche de Paris pour faciliter la réalisation de la campagne de prélèvement. Le bassin versant sélectionné est celui de l'Orge, situé à 20 km au sud de Paris.

L'Orge est une rivière d'une longueur de 53 km se jetant dans la Seine en deux bras : à Athis-Mons et à Viry-Châtillon (Essonne). Situé au sud de Paris, le bassin versant de l'Orge s'étend sur 952 km². Il résulte de l'émergence de plusieurs sources situées à Saint-Martin-de-Bréthencourt. Ces deux principaux affluents sont la Rémarde et l'Yvette. Le débit moyen annuel est de 3,9 m³/s avec des variations de débit de l'ordre de 2,29 m³/s pour la moyenne minimale et 6,03 m³/s pour la moyenne maximale mesurée sur la station de Morsang-sur-Orge avant l'exutoire. Ces moyennes ont été calculées sur les 50 dernières années à la station de Morsang-sur-Orge (H4252010, banque Hydro, Eau france). Cette rivière à faible débit, est régulièrement sujette à des débordements sur la partie aval en raison de la forte imperméabilisation du sol résultant de la forte urbanisation et de l'écoulement rapide des précipitations en aval dû à la chenalisation. En effet, le cours d'eau ne suit quasiment plus son lit naturel. Il a été chenalisé et surélevé après l'aménagement ancien de lacs de rétention pour alimenter des moulins à eaux. Les différents lacs de rétention d'eau ne sont plus utilisés et les barrages permettant leur existence ont été soit détruits, soit ouverts afin de redonner un aspect plus naturel au cours d'eau. Avec ces aménagements, la pente moyenne du cours d'eau est de 0,22% avec une source à 134 m d'altitude et un exutoire à une altitude de 30 m.

L'ensemble du bassin versant supporte une population de plus de 320 000 habitants surtout concentrée dans la partie aval. La densité de population varie de moins de 50 habitants au km² (Saint-Martin de Bréthencourt) à 5 129 habitants au km² (Viry-Châtillon). Cette diversité de densité est représentée dans la figure I.6. La zone amont du bassin versant est majoritairement exploitée par l'agriculture et occupée par des bois tandis que l'aval comprend des industries, un tissu urbain discontinu, ainsi que l'aéroport d'Orly. Celui-ci est de grand intérêt en raison de son trafic aérien soutenu, soit 70 décollages / atterrissages par heure pendant les horaires d'exploitation et sa taille,

deuxième plus grand aéroport français et onzième européen avec annuellement 28 millions de passagers et plus de 94 000 tonnes de fret (Figure I.7).

Tableau I-9 Présentation des 12 points de prélèvement sur l'Orge et l'Yvette.

Numéro de site	Nom du site	Type de site	Intérêt
1	Source (autoroute A5)	Autoroutier	Source de trafic routier isolée
2	Source (bois)	Rural	Source de référence
3	Gué d'Orge	Rural	Milieu rural
4	Roinville	Peri- urbain	1 ^{ère} contamination
5	Sermaise	Péri-urbain	urbaine
6	Egly	Urbain	Amont d'une station d'épuration
7	Saint-Germain lès Arpajon	Urbain	Aval d'une station d'épuration
8	Villemoisson sur Orge (Orge)	Urbain	
9	Epinay-sur-Orge (Yvette)	Urbain	Distinction de deux différents apports entre l'Orge et l'Yvette
10	Confluence Orge-Yvette	Urbain	
11	Athis-Mons (exutoire Nord)	Urbain	Présence du déversoir d'eau pluviale de l'aéroport d'Orly
12	Viry-Châtillon (exutoire Sud)	Urbain	Comparaison avec l'exutoire Nord

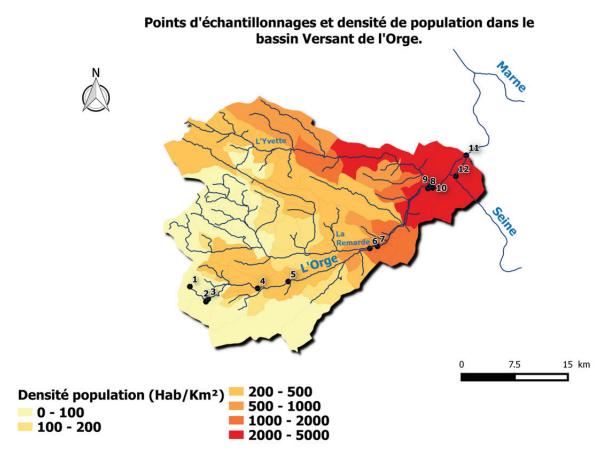


Figure I.6 Densité de population du bassin versant de l'Orge et localisation des points d'échantillonnage (données recensement 2015).

Le réseau routier du bassin versant de l'Orge dispose d'un maillage important aussi bien en amont qu'en aval. Cependant, le trafic routier n'est pas uniformément réparti. La majorité du trafic se réalise autour des zones urbaines ainsi que sur des grands axes autoroutiers comme celui de l'autoroute A10 et A11 traversant le bassin versant du nord-est au sud-ouest et celui de l'autoroute A6 en aval du bassin ou celui de la nationale 20 traversant le bassin du nord au sud. Le trafic routier moyen journalier est de 75 000 véhicules par jour pour l'A11 sur la partie centrale du bassin, de 45 000 véhicules par jour en aval du bassin et de 160 000 véhicules par jour en aval de bassin pour les autoroutes (A6, A10) selon le recensement du trafic journalier moyen de la Direction des routes d'Ile-de-France. La diversité du réseau routier est présentée dans la figure I.8.

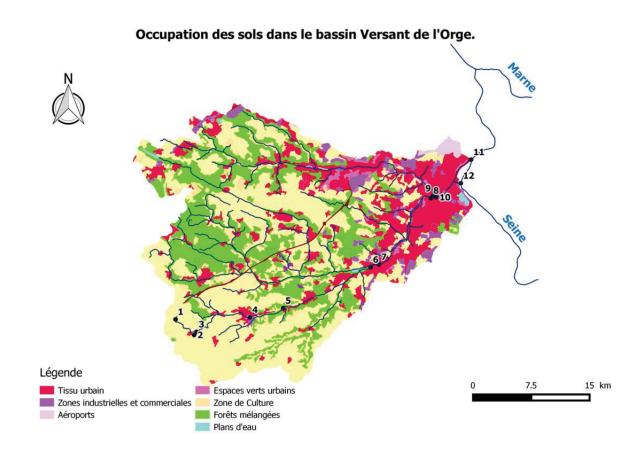


Figure I.7 Carte de l'occupation des sols dans le bassin versant de l'Orge (Corine Land Cover, 2012).

Réseaux routier du bassin versant de l'Orge

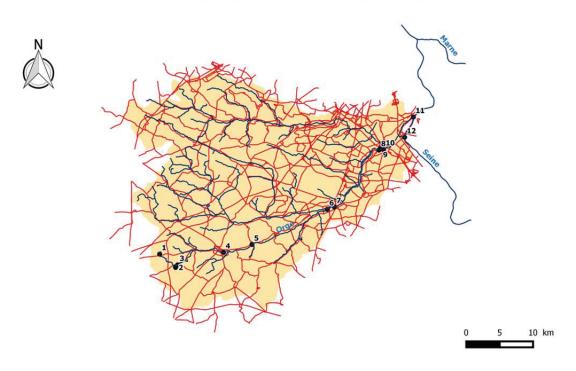


Figure I.8 Représentation du réseau routier départemental, national et autoroutier sur le bassin versant de l'Orge (direction régionale et interdépartementale de l'environnement et de l'énergie donnée issu de la direction des routes Île-de-France, 2014).

Sites d'échantillonnage

Afin de mieux caractériser la contamination en HAP sur ce bassin versant, un ensemble de 12 points de prélèvements a été défini. Chaque point représente une portion du bassin versant correspondant à un élément de contexte supplémentaire pouvant permettre de déterminer la nature des sources d'émissions. L'ensemble des points retenus et leurs intérêts sont présentés dans le tableau I-9 et les figures I-6 et I-8. Les sites ont été choisis pour leur capacité à mobiliser le sédiment par temps de pluie. Les zones sont le plus souvent artificialisées et les prélèvements pour l'eau sont principalement effectués au niveau de ponts et passerelles et à leur amont ou aval immédiat pour le sédiment. Les zones sélectionnées doivent couvrir suffisamment d'espace du lit du cours d'eau pour assurer un prélèvement représentatif et permettre une sédimentation par temps sec (courant faible), tout en autorisant la remobilisation et le transport des sédiments par temps de pluie (courant fort). Ce protocole est valable pour tous les sites de prélèvements jusqu'à Villemoisson-sur-Orge où le débit de la rivière devient trop fort pour permettre de prélever des sédiments au même emplacement que l'eau. Après ce site, les points de prélèvements seront décrits au cas par cas.

Point n°1: Source (autoroute)

Il est situé après le déversoir d'un bassin de rétention d'eau de ruissellement de chaussée (E5, l'Aquitaine) à l'ouest de Saint Martin-de-Bréthencourt et entouré par une zone humide protégée par un léger couvert boisé. Ce point a la particularité de n'avoir qu'une seule source potentielle de contamination : l'autoroute. La source naturelle de l'Orge étant située en aval



du point de prélèvement, ce premier point amont est totalement anthropisé.

Point n°2: Source (bois)

Il est implanté au sud-est de Saint Martinde-Bréthencourt dans un bois. Cette source à très faible débit coule sur un lit de feuilles mortes et de débris végétaux.



Point n°3 : Gué d'Orge

Il est localisé à l'est de Saint Martin-de-Bréthencourt, le lieu-dit « Gué d'Orge » se place juste en aval de la confluence des deux sources de l'Orge précédemment décrites.

Points n°4 et 5 : Roinville et Sermaise

Ils sont placés le long de la Départementale 116 en aval de la ville de Dourdan et proviennent respectivement des communes de Roinville et de Sermaise. Ces sites sont proches de tissus urbains discontinus limités par une zone agricole.

Points n°6 et 7: Egly et Saint-Germain-lès-Arpajon

Ils sont situés en amont (Egly) et en aval (Saint-Germain-lès-Arpajon) de la station d'épuration (STEP) « Le Moulin Neuf » géré par le Syndicat Intercommunal de la Vallée Supérieure de l'Orge (SIVSO) à Ollainville. Cette zone dispose d'une urbanisation continue et modérément dense. Ce point permet d'étudier l'effet du déversement des eaux de ruissellement et l'apport d'eaux usées dans l'Orge. D'une capacité de 60 000 équivalents habitants (10 500 m³ par jour en temps sec), cette station d'épuration est la plus grande du secteur. Le réseau alimentant cette STEP est en pleine transformation. Actuellement semi-séparatif (séparation d'une partie des eaux de pluie des eaux usées), le réseau devrait être à terme totalement séparatif. Les eaux de pluie doivent être, soit traitées en amont dans le cas d'un ruissellement sur une chaussée souillée, soit infiltrées de force si elles sont collectées sur des toits ou par un dispositif de drainage agricole. L'infiltration se réalisera alors par l'implantation de puits d'infiltrations, noues et fossés drainants.

Points n°8, 9 et 10: Villemoisson-sur-Orge (Orge), Epinay-sur-Orge (Yvette), Confluence

Ils sont caractérisés par une urbanisation très dense et continue. L'ensemble des points Villemoisson-sur-Orge, Epinay-sur-Orge et Confluence sont séparés par moins d'un kilomètre de distance. Le point Villemoisson est situé au croisement de la D117 et de l'Orge. Le resserrement du lit de la rivière provoque dans cette zone une accélération de l'écoulement chassant les sédiments du lit. Les prélèvements de sédiment sont donc effectués au niveau d'un renfoncement légèrement situé en contrebas du point de prélèvement de l'eau. L'écoulement y est plutôt lent pendant les périodes de temps sec et turbulent pendant celles de temps de pluie permettant de chasser les sédiments accumulés. Le site Epinay-sur-Orge, contigu à la zone d'activité commerciale d'Epinay, permet une analyse intégrative de tout le bassin versant de l'Yvette car il est proche de l'exutoire. Le site Confluence, situé en dessous de la passerelle dans le jardin du château de Morsang-sur-Orge, possède un lit complètement anthropisé: lit bétonné, berge fixée par des grillages avec un renforcement par des végétaux et des géotextiles. Le prélèvement de sédiments s'effectue au niveau d'une zone de berge basse. L'ensemble de fixation et de tissus forme un parfait piège à sédiments.

Points n°11 et 12: Athis-Mons et Viry-Châtillon

Le point Athis-Mons est placé face au déversoir du système de collecte des eaux de pluie de l'aéroport d'Orly, et est situé en amont immédiat de l'exutoire Nord. Le site est protégé par un système de barrage anti-retour pour éviter une remontée de la Seine dans le



bras de l'Orge. La vitesse d'écoulement est relativement faible due à l'élargissement de la lame d'eau et à la vitesse du courant de la Seine. Le lit de section rectangulaire est bordé de berges sont entièrement bétonnés sur les 500 derniers mètres précédent son exutoire. Le dispositif de protection ainsi que les caractéristiques du site de Viry-Châtillon sont très similaires à ceux du point d'Athis-Mons, mis à part l'absence de déversoir. Ce site est situé à 1,5 km au sud de l'exutoire Nord.

CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES

II. Matériels et méthodes

1. Matériels

1.1 Consommables et solvants

Standards

L'ensemble des standards de HAP, à l'exception des standards alcanes utilisés pour l'analyse du deutérium, proviennent du Laboratoire « Dr Ehrenstorfer-Schäfers". Deux mélanges différents, contenant les seize molécules d'intérêt, ont été utilisés, l'un préparé dans l'acétonitrile (qualité HPLC), l'autre dans du cyclohexane pour la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Pour l'analyse isotopique, six standards de molécules individuelles ont été commandés sous forme solide (fluorène, anthracène, pyrène, benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène). L'ensemble des standards sont de pureté supérieure ou égale à 99%. Trois standards internes marqués au deutérium sont utilisés comme étalons internes : benzo(a)anthracène D12 (BaA d12, 99%), phénanthrène D10 (Phe d10, 99.5%), pyrène D10 (Pyr d10, 99.5%).

Standards pour l'isotopie et étalons SMOW-Peedeebee

Un mélange certifié d'alcanes (C13 à C30) fourni par Arndt Schimmelmann, de l'Université de l'Indiana, a été utilisé comme standard de contrôle pour les analyses du δ^2 H et de 5 HAP en poudre, à l'exception du fluorène pour l'analyse du δ^{13} C. Les standards sont analysés sur un spectromètre de masse de rapport isotopique (*Delta V* plus Thermo Fischer Scientific) couplé à un analyseur élémentaire *Flash 2000* (AE-RMSI) afin de vérifier la valeur de référence du rapport isotopique pour chaque HAP et alcane. Cette valeur de référence sera comparée à celle mesurée en CG-C-RMSI afin de corriger la variation du signal induite par divers paramètres comme la variabilité de la réaction d'oxydation dans le four à combustion.

Solvants

Le choix des solvants a été fait en suivant le critère de la stabilité du composé dans le solvant, de la bonne solubilité des composés avec ce dernier, de la faible volatilité du solvant pour la conservation jusqu'à la réalisation des analyses. Les solvants utilisés et leur pureté sont donnés dans le tableau II.1. Toute la verrerie est conditionnée par un lavage à l'*Extran*® (Merck, Allemagne), puis calcination au four à 400°C pendant 4 heures, afin de supprimer toutes traces de résidus organiques. La verrerie utilisée pour la culture et les tests de biodégradation est autoclavée puis scellée après les étapes de lavage afin de garder des conditions optimales de stérilité.

Tableau II-1 Puretés et origine des différents solvants utilisés

Solvant	Pureté	Marque /Fournisseur
Acétone	98% minimum	Suprasol / Merck
Acétonitrile	98% minimum	Suprasol / Merck
Dichlorométhane	98% minimum	Suprasol / Merck
Heptane	99% minimum	Suprasol / Merck
Heptaméthylnonane	98% minimum	Acros Organics / Fischer Scientific
Hexane	98% minimum	Suprasol / Merck
Méthanol	99% minimum	Hypersolv / VWR prolabo
Pentane-1-ol	99% minimum	Sigma-Aldrich
Toluène	98% minimum	Suprasol / Merck
Trimethyl-2,2,4 pentane	98% minimum	Suprasol / Merck

Bactéries

Les bactéries ont été obtenues au sein du laboratoire *Chimie et Biologie des Métaux* du Commissariat de l'Energie Atomique (CEA). Il s'agit des espèces : *Acidovorax NA3, Sphyngomonas CHY1*. L'ensemble des nutriments nécessaires à la culture des bactéries ont été fournis par Sigma-Aldrich et Prolabo.

Autres éléments

La cuve à ultrasons utilisée pour l'extraction des sédiments et des produits ou résidus de combustion est une Bansonic 350E-MT. La centrifugeuse utilisée pour la séparation du solvant des sédiments est le modèle SIGMA 2-15 (Sigma Aldrich).

L'eau milli-Q utilisée est filtrée à partir d'un système Maxima Purelab® (LC134, Elga, France).

1.2 Matériel analytique

CG-SM

L'analyse des HAP est effectuée avec un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse CG-SM de marque Agilent (GC 7890A et MS 5975C). La colonne capillaire utilisée est une Zebron ZB-5MS (Phenomenex, 30 mL x 0.25 mm ID x 0.25 μ m de film), précédée d'une précolonne de silice désactivée (ID Restek, 1m*0.25mm). L'ensemble des tests, fractions et échantillons ont été analysés au CG-SM en mode balayage complet (Full scan) et/ou en mode sélection de masse (SIM) selon les conditions chromatographiques suivantes :

Type d'ionisation : impact électronique

Injecteur : pulsed splitless (pulsé sans subdivision de débit) à 280°C, injection de 2 μ L en mode full scan et 1 μ L en SIM.

Gaz: Hélium à 1,2 mL.min⁻¹ en mode full scan et 1mL.min⁻¹ en SIM

Programme de température du four en mode de balayage de masse : Scan (ou Full Scan)

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps du palier de température (min)
60	initial	0
100	25	10
310	2	0

Programme de température du four en mode de sélection de masse SIM pour (single ion monitoring):

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps du palier de température (min)
90	initial	1
160	10	0
240	5	10
300	4	2

Une programmation plus longue est utilisée en Full scan afin de correspondre au mieux à celle des analyses isotopiques.

CG C-RMSI

L'analyse isotopique est faite à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un four à combustion et pyrolyse et d'un spectromètre de masse à rapport isotopique Delta V. Les valeurs de références sont mesurées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un four à combustion et pyrolyse suivi d'un analyseur élémentaire Flash 2000 (HT plus CNSOH) de marque Thermo Fischer Scientific.

HPLC

Lors des tests de purification, un chromatographe en phase liquide haute pression HPLC semi-préparative a été utilisé. Celui-ci est composé de deux pompes LC-20AD, d'un passeur automatique SIL-20AC HT, d'un détecteur UV SPD-M20A, d'un four CTO-20AC et d'un collecteur de fraction FRC-10A de marque Shimadzu.

Densité optique

Les mesures de spectrophotométrie pour les analyses de densités optiques bactériennes sont réalisées à l'aide d'un Spectrostar nano de la marque BMG Labtech.

2. Protocole testé

L'objectif de déterminer la composition isotopique des HAP formalise la préparation des échantillons. En effet, ce type d'analyse nécessite l'utilisation d'un four à pyrolyse et à combustion. Ce type d'appareil ne peut utiliser que les caractéristiques de la colonne pour séparer les différentes molécules. Pour cela, l'opérateur joue sur la polarité et sur la masse de la molécule. Cependant, si deux molécules sortent de la colonne chromatographique dans le même intervalle de temps, l'RMSI ne peut les différencier. Cette coélution entre deux molécules se fait principalement dans notre cas entre des alcanes et des HAP. En plus de la coélution sur un même pic, l'opérateur doit faire attention à ce que le bruit de fond ne soit pas trop important au moment du passage des molécules souhaitées dans l'RMSI. Pour cela, les fractions doivent contenir le moins de molécules possibles.

2.1 Optimisation et conception de protocoles de purification

Les tests de purification ont été effectués sur des extraits de sédiments collectés en amont de la thèse et pendant la thèse dans le bassin versant de l'Orgeval à l'Est de Paris et dans le bassin versant de l'Orge au sud de Paris. Les échantillons de sédiments sont lyophilisés durant 48 heures et tamisés à 1 mm. Les échantillons sont extraits par ultrasons. Deux grammes de sédiment sont mis dans un tube à centrifuger avec 10 mL d'une solution d'hexane/acétone (50/50), puis passés aux ultrasons pendant 20 min. Le flacon est ensuite centrifugé (2500 t/min pendant 2 minutes), le surnageant est récupéré et l'opération est répétée deux fois. Les échantillons sont reconcentrés jusqu'à 1 mL puis dopés avec le mélange des 16 HAP. Après chaque purification, l'ensemble des phases et fractions récoltées est analysé au CG-SM en mode full scan. Les conditions d'injection, du four et des flux de gaz sont calées sur celles utilisées sur le CG-C-RMSI de la plateforme ALYSEES.

Un test est invalidé à chaque fois qu'un élément suivant est observé :

- coélution entre une molécule interférente et un HAP.
- bruit de fond généré par un nombre trop important d'impuretés (plus d'un dixième de la hauteur du signal d'un HAP).

- trop grande perte de composés lors d'une étape du protocole.
- traces d'eau restante dans l'échantillon.

Au cours de ce travail, l'obtention d'un protocole de purification sur cartouche ou colonne chromatographique permettant la suppression des alcanes et l'ensemble des molécules interférentes a constitué une priorité absolue pour toutes expérimentations. Cet objectif permet également de diminuer le bruit de fond généré lors de l'analyse isotopique facilitant ainsi l'acquisition d'un signal fiable.

L'une des approches utilisées dans cette thèse pour réaliser ces objectifs a consisté en la mise en place d'une méthode de collecte de fractions par l'utilisation d'un chromatographe en phase liquide à haute pression (HPLC).

2.2 Mise en place et test de méthode semi-préparative sur HPLC

L'utilisation de l'HPLC permet une séparation des contaminants sur leurs critères physico-chimiques avec des avantages supplémentaires sur celle de cartouches d'extraction en phase solide (SPE). Le développement de ce type de méthode permet en effet d'effectuer une première analyse des composés lors de leur séparation qui s'effectue avec une très grande reproductibilité. Comme ce type d'analyse n'est pas destructeur, l'échantillon peut être récupéré dans son intégralité de façon fractionnée ou non. Afin de ne pas obstruer les capillaires, les particules pouvant demeurer dans l'extrait sont retenues par microfiltration à 1 µm de maille.

Le fractionnement s'effectue avec un collecteur de fractions pouvant être configuré selon deux méthodes : automatique à manuelle.

La méthode manuelle consiste à programmer l'ordre de collecte à des temps correspondant à la position du HAP à collecter. La seconde méthode, plus complexe mais présentant un grand potentiel, permet une sélection de pic plus précise. Cette méthode se réalise en deux injections. Lors de la première, le détecteur UV détecte la position des HAP grâce à une base de données pré-remplie contenant comme information entre autres la hauteur minimum du pic concerné et le spectre d'absorption de la molécule recherchée. Lors de la seconde injection, l'appareil choisira le pic à sélectionner et collecter.

Un ensemble de colonnes a pu être testé ; voici quelques exemples de colonnes utilisées, et les conditions qui ont permis de les écarter du choix final.

Les colonnes ont été testées en trois temps. Un mélange des 16 HAP, dissous dans de l'acétonitrile ou de l'hexane (suivant le type de colonne) a été injecté. L'objectif des premiers tests a été de séparer et d'analyser les 16 HAP en un minimum de temps, avec une résolution permettant la collecte de chaque HAP tout en minimisant l'utilisation de solvant. Si l'ensemble des 16 HAP sont observables séparément lors de l'analyse UV, alors le second test est réalisé. Il consiste en la récupération de 16 fractions correspondantes aux 16 HAP injectés. Si ce second test est réussi, le dernier essai vise la collecte des 16 HAP sans récupération de molécules coéluant pendant l'analyse en CG-SM en une seule injection.

La qualité de ces analyses dépend grandement de trois paramètres : la température appliquée sur la colonne, le rapport de polarité du solvant (rapport acétonitrile/eau dans notre cas), ainsi que la pression appliquée sur la colonne (qui dépend des caractéristiques de la colonne: diamètre de la colonne et porosité de la phase stationnaire) et par conséquent du débit appliqué par les pompes. Il faut ajuster ces trois paramètres en fonction du type de colonne pour avoir la qualité de séparation voulue.

Toutes les analyses ont été effectuées en deux temps : à partir de petits volumes injectés de l'ordre de 10-20 μ L, puis sur des volumes d'injections supérieurs à 400 μ L. Tous les standards injectés dans l'HPLC ont des concentrations de 25 ng/mL. Toutes les colonnes ont été testées avec une solution initiale acétonitrile/eau dans des proportions allant de (50/50 à 70/30 v/v) à l'état initial et 100/00 à l'état final, en 10 à 30 minutes selon les tentatives. Les solvants sont injectés par une double pompe, ce qui limite la vitesse maximale d'élution à 5 mL.min⁻¹. Le gradient d'élution n'est lancé qu'après l'injection de l'échantillon. L'état final est conservé pendant 10 minutes, ce qui correspond au temps nécessaire pour observer les derniers HAP, et purger la colonne.

Colonne en phase inverses

Agilent Zorbax RRHD Eclipse PAH (2,1 x 150 mm; 1,8 μm)

Avec la colonne Zorbax RRHD, la séparation ne s'effectuait pas correctement. En effet, le relargage de l'ensemble des molécules se faisait sans aucune rétention sur l'ensemble des molécules. Il apparait que la phase stationnaire a été endommagée probablement par de mauvaises conditions de stockage.

Phenomenex Luna C18 (3 x 150 mm; 3 µm)

Après de multiples injections des 16 HAP, aucun pic n'a été détecté lors de l'élution, quelles que soient la concentration en HAP présents dans l'échantillon et la configuration de l'HPLC (température du four, débit de solvant), sans que l'on puisse en connaître la raison. Aucune élévation ni baisse brutale de pression n'ont été observées, excluant la formation d'un bouchon dans la colonne. Par ailleurs aucun bruit de fond anormalement élevé ne pouvant cacher la présence de pics n'a été mesuré, ce qui élimine une possible contamination de la colonne.

Interchim Uptisphere C18-2 (2 x 100 mm; 2,2 μm)

A faible concentration, l'ensemble des 16 HAP a été observé et collecté sans aucune difficulté. En augmentant la quantité de HAP injectés, un ensemble d'éléments gênants a été observé pour la suite des tests : chevauchement de plusieurs pics de HAP, pics trainant, présence d'un bruit de fond trop élevé dû à la pollution de la colonne...

Afin d'améliorer la résolution des pics sur cette colonne, d'autres essais ont été effectués. Par choix, nous avons décidé de travailler avec une température de four constante de 40°C. Les premiers résultats ont montré une séparation de pic de HAP insuffisante. Des tests de variation de débit ont été effectués afin d'obtenir des pics mieux définis. A chaque test, la pression dans la colonne augmentait de façon non justifiée et dépassait la capacité de pression des deux pompes. Ces tests ont été recommencés à des températures de 45°C et 50°C. En plus d'une pression trop forte

exercée par les pompes, la résolution n'était pas suffisante et les moyens de l'améliorer avaient déjà été testés. Cette colonne a donc été également écartée.

Agilent Zorbax Eclipse XDB C18 (4,6 x 150 mm; 5µm)

La colonne Agilent de porosité 5 μ m est la colonne ayant le mieux répondu aux tests préparatoires, soit 15 pics séparés sur 16 injectés avec une longueur d'onde allant de 220 à 500 nm. D'autres tests ont pu être effectués portant notamment sur la longueur d'onde optimale de détection et sur les spectres d'absorption. Certains tests ont été effectués sur des volumes relativement importants (supérieurs à 100 μ L) puis sur des volumes plus petits mais avec des concentrations de 100 ng/mL. Lors de ces tests, des trainées ont empêché une collecte efficace des différents HAP en sortie d'HPLC. La colonne n'est clairement pas adaptée à ce type d'injection. L'optimisation de la séparation est donc nécessaire afin de pouvoir identifier puis collecter convenablement chaque molécule. Cela peut se traduire soit par de multiples injections à faible concentration et faible quantité pour chaque échantillon, soit par l'utilisation d'une colonne de caractéristique identique mais avec une porosité supérieure ou un diamètre supérieur.

Agilent Prep-XDB C18 (9,4 x 250 mm; 5 μm)

Avec cette colonne, les premiers tests ont été concluants : les 16 pics ont été observés, séparés et collectés en 30 minutes après l'injection pour un débit de la phase mobile de 2.5 mL.min⁻¹ et en 20 minutes pour un débit de 5 mL.min⁻¹. Pour cela, le gradient acétonitrile/eau initial a été fixé à 70/30 v/v et 100/00 à l'état final en 23 minutes. Cette colonne a répondu à nos attentes pour les deux premiers tests. Il est apparu cependant qu'une quantité d'eau non négligeable a été également récupérée. Cette eau empêche l'analyse isotopique. L'utilisation de sel desséchant n'est pas totalement efficace dans le cas d'une phase entièrement dissoute comme nous le montrerons par la suite. Une solution a été utilisée de façon récurrente dans la littérature pour traiter ce problème : l'utilisation d'un système d'évaporation par centrifugation couplé à un solvant de sauvegarde. Ce solvant doit être relativement hydrophobe et doit avoir une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau. Le pentan-1-ol répond favorablement à ce critère

avec une température d'ébullition de 139°C à pression atmosphérique. Dans l'attente de trouver un dispositif fonctionnel et accessible, d'autres colonnes en phase normale ont été testées.

Phase normale

Les colonnes en phase normale, bien que moins adaptées que les colonnes en phase inverse pour séparer les fractions aliphatique des aromatiques, présentent l'intérêt de pouvoir être utilisées de façon efficace sans utilisation d'eau en phase mobile.

Colonne : Luna Silice 100 A (10 x 250 mm ; 5 μm)

Les objectifs et les tests sont identiques à ceux utilisés pour la phase inverse. Le protocole utilisé pour le premier test a été réalisé avec la température du four fixée à 20°C et un débit de 3.5 mL.min⁻¹ en flux isocratique d'iso-octanol (Gilgenast et al., 2011). Bien que la pression pendant l'analyse se soit rapprochée de la limite d'acceptabilité du matériel (82 Bar), 14 pics ou groupes de pics ont pu être différenciés en 12,44 minutes. Cependant, les différentes fractions contenaient également des alcanes empêchant l'analyse isotopique ultérieure.

2.4 Déshydratation

Afin de supprimer l'eau présente dans un échantillon fractionné par HPLC, des méthodes de desséchement ont été testées. Les tests de présence d'eau ont été faits à l'aide de sulfate de cuivre anhydre. La coloration en bleu du sulfate témoigne de la présence d'eau dans l'échantillon et de l'inefficacité de la méthode.

Le premier test consiste en l'utilisation d'absorption de l'eau résiduelle par filtration de la solution sur des cartouches chargées en sulfate de sodium calciné (anhydre, Na₂SO₄). Des cartouches de séparation en phase solide de 6 mL et 20 mL ont été remplies avec 4 et 8 g de Na₂SO₄ calcinés pendant une nuit à 400°C. L'échantillon percole à travers la cartouche de la même manière que pour un protocole de purification. Le sulfate de sodium calciné a la propriété de former une croûte solide lorsqu'une fraction aqueuse est encore présente dans la solution. Cette croûte compacte

empêche l'extrait de circuler librement dans l'ensemble de la cartouche. Le test s'est avéré non concluant.

Une seconde solution, couramment utilisée au sein du laboratoire consiste à verser directement du Na_2SO_4 dans les échantillons. Son action est particulièrement efficace pour l'assèchement de l'eau résiduelle présente au contact de solutions non miscibles à l'eau. Cette méthode a été appliquée avec des temps d'assèchement plus ou moins long, et des quantités de sulfate de sodium allant de 1 à 15 g pour des durées de desséchement allant de 1 h à 96 h pour 1 mL d'eau et 3 mL d'acétonitrile. Dans tous les cas, le test de présence d'eau dans la solution desséchée s'est avéré positif.

Un autre test de dessiccation a été effectué par évaporation sous flux d'azote du mélange eau/acétonitrile après ajout d'un solvant de sauvegarde le pentane-1-ol. Dans chacun des tests, 500 µL de pentane-1-ol sont ajoutés à 3 mélanges de 10 mL d'eau/acétonitrile 25/75, 50/50 et 75/25 dans des flacons en verre de 15 mL. Les trois échantillons ont été placés sur une plaque chauffante à 40°C sous flux d'azote. Cependant, le pentane-1-ol étant moins dense que l'eau et l'acétonitrile il forme une lentille sur la partie supérieure du tube. La lentille de pentane-1-ol s'évapore systématiquement avant le mélange eau/acétonitrile. En laissant le système fonctionner suffisamment longtemps et en augmentant le temps de chauffe, le solvant de sauvegarde a pu être isolé sans présence d'eau. Le rendement de récupération est présenté sur la figure II.1.

Néanmoins, le rendement ne dépasse jamais 50% pour les meilleurs résultats et ne permet pas de récupérer plus de 10% des HAP plus légers que le pyrène.

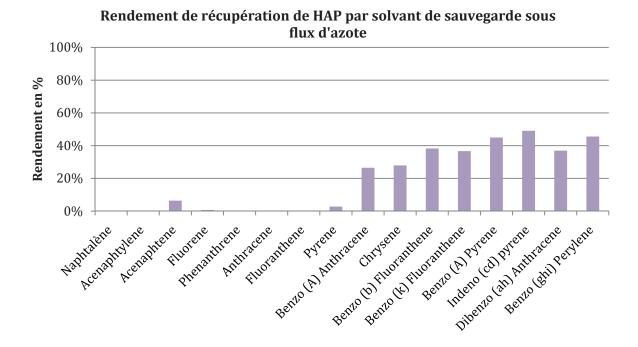


Figure II.1 Présentation des rendements de récupération du solvant de sauvegarde sous flux d'azote.

Afin d'accélérer la vitesse d'évaporation tout en évitant ces complications, l'essai a été réitéré sur évaporateur rotatif avec trois solutions eau/acétonitrile (50/50, 25/75 et 10/90) dopées par le mélange de 16 HAP à 500 ng/HAP/vial pour un volume de 100 mL dans trois ballons. 1mL de pentane-1-ol a été ajouté dans chaque ballon. La pression permettant l'ébullition de l'eau à 35°C est de 72 mbar contre 226 mbar pour l'acétonitrile et 11 mbar pour le pentan-1-ol. Il n'y a donc aucun risque de perte majeure du solvant de sauvegarde en approchant la température et la pression d'ébullition de l'eau. Le bain marie de l'évaporateur rotatif a été réglé pour chauffer à une température de 60°C avec une vitesse de rotation du ballon de 100 tour/min, ce qui aurait permis une évaporation complète de l'eau à une pression de 440 mbar. Cependant, aucune évaporation n'a été observée après avoir atteint une pression bien inférieure à 350 mbar. Après avoir retenté l'expérimentation en diminuant le volume de pentan-1-ol et en continuant à diminuer la pression, aucune évaporation n'a également pu être observée.

2.5 Purification sur colonne d'élutions

La méthode de purification par HPLC semi-préparative avec la colonne Prep-XDB C18 semble prometteuse mais nécessite une étape de dessiccation des échantillons. Ainsi, en parallèle des méthodes de purification sur colonnes d'élution ont également été testées. Lors de ces tests, toutes les fractions ont été analysées en CG-SM de façon qualitative en mode full scan.

Méthode sur cartouche de Florisil

La première étape de purification a été effectuée sur une cartouche de Florisil selon le protocole du laboratoire présenté de façon complète en annexe 1. Dans un premier temps, la cartouche a été conditionnée avec les solvants d'élution afin de la débarrasser de ses principales impuretés. La totalité reconcentrée de l'échantillon est déposée sur la cartouche.

-Elution:

Avec un débit d'environ 3 mL/min trois fractions sont collectées dans des tubes propres. F1 élué avec 10 mL d'hexane/dichlorométhane (80/20)

F2 élué avec 10 mL d'hexane/éther (80/20)

F3 élué avec 10 mL de dichlorométhane /méthanol (95/5)

Les HAP sont contenus dans la première fraction. Chaque fraction a été analysée en GC-SM afin de déterminer le degré de pureté de l'ensemble des HAP. L'analyse des HAP a montré qu'ils n'étaient pas assez différenciés de l'ensemble de la masse de matrices non résolues. Un autre protocole de purification, ou du moins un complément de purification est nécessaire avant l'analyse isotopique.

Pour la deuxième purification, différents protocoles ont été testés. Pour chaque protocole, le matériau a été fourni pur ou a été purifié par un passage au Soxhlet, calciné à 400°C pendant une nuit et conservé sous dessiccateur contenant du gel de silice activé.

Tests pour la seconde purification cartouche au nitrate d'argent

Deux grammes de nitrate d'argent pur ont été déposés dans une cartouche de 6mL obstruée par de la fibre de verre. Le nitrate d'argent étant photosensible : l'élution est faite dans une zone relativement obscure et la cartouche a été protégée par un morceau de film aluminium. 1mL d'échantillon a été déposé sur la tête de cartouche.

L'élution est faite en trois étapes. La première fraction à l'hexane permet de récupérer la plupart des alcanes. La seconde, acétone (qui permet de récupérer toutes les molécules possédant plusieurs doubles liaisons : telles que les alcènes, HAP...). La troisième avec un mélange dichlorométhane /méthanol (50/50 v/v) sert à récupérer les HAP résiduels.

Des tests d'élutions ont été effectués avec 1,2 et 5 mL de chaque fraction. A chaque élution, l'ensemble des fractions a été analysés au CG-SM. A chaque essai, les HAP collectés n'étaient jamais totalement purs. La méthode a donc été invalidée.

Protocole double purification silice/oxyde d'aluminium

Un protocole tiré de la thèse d'Amélie Guillon a été testé sur un triplicat d'échantillon de sédiments de l'Orge (point 11 Juvisy). Deux purifications successives ont été effectuées sur une cartouche chargée de 2 g d'oxyde d'alumine mesch 150 de type T et une autre de 2 g de silice activée (0,064-0,200 mm). Lors de la première purification, la colonne a été lavée à l'aide de 5 mL de dichlorométhane. L'échantillon a été déposé sur la cartouche à l'aide de 200 μ L de dichlorométhane et rincé deux fois par 50 μ L de dichlorométhane. L'élution s'est effectuée par 15 mL de dichlorométhane. L'échantillon a été reconcentré sous flux d'azote et repris par 200 μ L d'isooctane.

Lors de la seconde purification, la cartouche a été lavée par élution de 2 mL de pentane. L'échantillon a été déposé en tête de colonne puis élué en deux fractions à l'aide de 2 mL de pentane pour les alcanes et 3 mL d'une solution pentane/dichlorométhane (65/35, v/v) pour la seconde fraction. Les fractions ont été reconcentrées sous flux d'azote et analysées en CG-SM.

L'analyse a montré une nette amélioration quant à la pureté des échantillons mais la procédure n'est pas parvenue à éliminer l'ensemble de la phase non résolue. L'emploi de l'HPLC permet le cas échéant afin d'éliminer les dernières traces de molécules interférentes (Guillon, 2011). Le développement des tests sur l'HPLC a été effectué en parallèle de ce test de purification.

Tests sur cartouches SPE commerciales

Une série de tests a été effectuée sur une cartouche SPE commerciale : *Strata-PAH* et EPH. Pour chacune des cartouches, un blanc et 3 échantillons ont été dopés. 100 ng d'un mélange de 16 HAP et de 200 ng des alcanes C8 à C20 ont été déposés dans chaque solution de test.

Strata HAP

La cartouche *strata PAH* a été développée pour extraire les HAP d'une solution aqueuse et non pour purifier une solution déjà extraite. La note d'application TN-0042 (résumée en annexe 2) du constructeur Phenomenex a été utilisée. La solution de dopage a été préparée dans de l'acétonitrile et déposée dans l'eau dans une proportion d'eau/acétonitrile (75/25 v/v). Les analyses qualitatives ont mis en évidence une séparation efficace entre les HAP et les alcanes les plus lourds, mais en revanche inefficace vis-à-vis des autres alcanes. Le protocole a donc été écarté.

Strata EPH

Cette cartouche a été développée pour séparer la phase aliphatique de la phase aromatique des échantillons. La solution dopée a été préparée dans un mélange de dichlorométhane/hexane en proportions variables. Les solutions dichlorométhane/hexane testées vont d'une proportion dichlorométhane/hexane 10/90 à 90/10. Le protocole testé est le suivant :

La cartouche a été lavée avec 30 mL de dichlorométhane puis avec 30 mL de la solution dichlorométhane/hexane (cela correspond à 7,5 fois le volume de pores de la cartouche 4 mL).

La solution dopée a été déposée par 200 μL d'hexane et rincée deux fois avec 200 μL d'hexane.

L'élution est effectuée en trois fractions :

F1:11 mL d'hexane

F2: 20 mL de dichlorométhane/hexane

F3: 20 mL de dichlorométhane

Les différentes solutions et les rendements de la colonne sont présentés dans le tableau II.2.

Les plus grands rendements ont été observés pour des proportions en dichlorométhane de l'ordre de 20 à 40% et cela avec une élimination complète des alcanes. Un échantillon de sédiments (point 12 Athis-Mons) dopé avec les mêmes quantités de HAP et d'alcanes a été utilisé pour tester la séparation de la matrice non résolue et des HAP avec (30%,35% et 40%) de proportion de dichlorométhane pour la fraction 2. Aucun de ces tests n'a permis l'élimination de la matrice non résolue.

Tableau II-2 Rendements moyens de la colonne EPH.

Proportion en DCM	Rendement moyen	Ecart type
90%	72%	1%
80%	74%	3%
70%	91%	3%
60%	85%	2%
50%	89%	3%
40%	99%	3%
30%	96%	2%
20%	96%	2%
10%	79%	2%

Cartouche silice désactivée

Une autre méthode de purification, basée sur les mêmes procédés que celle décrite précédemment, a également été testée. Dans une cartouche de 6 mL préalablement obturée avec de la fibre de verre calcinée et contenant 2 g de silice (mesh 70-230), 1mL d'échantillon a été déposé sur la tête de cartouche puis l'ensemble a été élué une première fois par 7 mL d'hexane et enfin par 20 mL d'une solution toluène / hexane (10/90 v/v). L'expérimentation a été réitérée avec des volumes d'élution croissants sans donner de meilleurs résultats que les précédentes tentatives.

Micropipette de silice désactivée

La silice et la laine de verre ont été préalablement lavées au dichlorométhane pendant 24 h avant d'être rincées à l'hexane puis conservées dans ce solvant. La silice doit toujours rester couverte d'hexane afin de ne pas être au contact de l'air.

Un protocole précédemment développé a été utilisé (Sicre et al., 1987). Ce protocole a été légèrement modifié afin de mieux répondre au faible nombre de molécules à récupérer par échantillon et aux contraintes analytiques. La méthode a consisté en une séparation chromatographique des différentes familles sur une micro pipette pasteur de 2 mL, bouchée par de la laine de verre nettoyée au soxhlet et calcinée à 400° C. Celle-ci a été remplie par voie liquide jusqu'à la hauteur de 4 cm au-dessus du bouchon de laine de verre par de la silice (60 mesch) totalement activée. (au lieu d'être désactivée de 5%). Le reste du protocole n'a pas été modifié. Un mélange de 100 ng d'un cocktail de 16 HAP et de 200 ng des alcanes C8 à C20 dissous dans 200 μ L d'hexane a été déposé sur la colonne puis rincé trois fois par 200 μ L d'hexane. Trois fractions ont été produites par cette méthode :

F1: 2 mL d'hexane, la phase la moins polaire, contient les chaines alcanes

F2: 1 mL d'hexane puis 2 mL hexane/toluène (75/25 v/v), contient les familles aromatiques (notamment les HAP)

F3 : 3 mL hexane/toluène (50/50 v/v), la phase la plus polaire, elle permet le contrôle de la complète récupération des HAP.

Les fractions ont été reconcentrées sous flux d'azote et analysées par CG-SM en mode full scan.

Lors de l'analyse des fractions, il est apparu que des HAP et des alcanes étaient présents dans la fraction F2. Les purifications ont donc été recommencées avec l'aide de deux nouveaux opérateurs pour arriver à la même observation. Le renouvellement de la silice a permis l'obtention d'une fraction F2 ne contenant pas d'alcanes. L'essai a été renouvelé avec un échantillon du bassin versant de l'Orge (11 Juvisy). La purification, bien que plus efficace que tout ce qui avait été tenté auparavant, n'a toutefois pas permis d'éliminer l'ensemble de la matrice non résolue coéluant avec les HAP. Une modification de la méthode d'extraction de sédiments a levé le dernier verrou permettant l'analyse isotopique. Une extraction par ultrasons a été réalisée à partir d'une solution d'hexane/dichlorométhane à la place de la solution hexane/acétone utilisé initialement (voir annexe 5).

Un ensemble de six colonnes a été testé pendant les trois premières années de cette thèse. La colonne Florisil présente la plus faible séparation entre les HAP et la matrice est non résolue sur l'ensemble des colonnes testées. Les colonnes au nitrate d'argent et la méthode de couplage des colonnes de silice et d'oxyde d'aluminium ont apporté une amélioration significative de la séparation des HAP et des alcanes. Cet apport est plus limité concernant la phase matricielle non résolue et que demeure autant toujours aussi présente. Deux cartouches commerciales ont pu être testées : « SPE Strata HAP et EPH ». Dans le premier cas, les HAP et alcanes lourds ont pu être séparés, cependant, cette cartouche s'est avérée inefficace pour la séparation des molécules de masse intermédiaire. Dans le second cas, la cartouche a permis une élimination des alcanes de la fraction contenant les HAP sans pour autant isoler la matrice non résolue. Enfin, la purification sur colonne de silice désactivée a été la plus efficace après amélioration de la méthode d'extraction.

3. Utilisation des rapports isotopiques

Conditions et méthodes d'utilisation des rapports isotopiques

Le signal isotopique a été mesuré grâce à un Spectromètre de masse de rapports isotopiques (Delta V plus Thermo Fischer Scientific) couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC-Thermo Scientific) et à une interface combustion et pyrolyse (GC-C/TC-RMSI). Le contrôle des standards analytiques a été effectué à l'aide d'un spectromètre de masse de rapports isotopiques (Delta V plus Thermo Fischer Scientific) couplé à un analyseur élémentaire Flash HT (EA-RMSI). L'ensemble des analyses ont été effectuées à l'Institut de la Recherche pour le Développement à Bondy au laboratoire LOCEAN au sein de la plateforme ALYSEES. Un schéma de fonctionnement d'un CG-C/TC-RMSI est présenté sur la figure II.2.

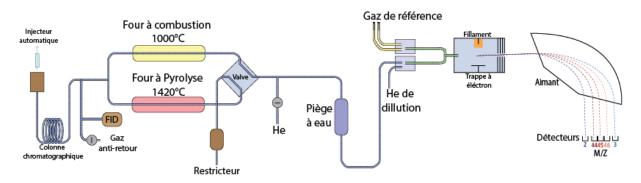


Figure II.2 Schéma de fonctionnement d'un CG-C/TC-RMSI réglé en mode combustion pour l'analyse du carbone 13. Les détecteurs 2 et 3 ne sont pas actifs pour ce type d'analyse.

Pour rappel, le CG/C/RMSI ne peut analyser directement les proportions des différents isotopes de carbone ou d'hydrogène. Pour déterminer les rapports 13C/12C et 2H/H, les isotopomères du CO_2 et du H_2 sont mesurés. Les isotopomères sont $^{12}C^{16}O^{16}O$, $^{12}C^{17}O^{16}O$, $^{12}C^{18}O^{16}O$, $^{13}C^{16}O^{16}O$, $^{13}C^{17}O^{16}O$ et $^{13}C^{17}O^{17}O$ pour le CO_2 et HH, HD et DD pour le dihydrogène. On obtient les différents isotopomères par combustion à $1000^{\circ}C$ pour le CO_2 et par pyrolyse à $1400^{\circ}C$ pour le H_2 après une séparation des différents HAP par chromatographie gazeuse.

Afin d'obtenir un signal isotopique interprétable, il faut une réponse supérieure de 1 millivolt au bruit de fond. De plus, la résolution des pics doit être assez fine pour identifier deux éléments sans possibles coélutions. La quantité d'éléments indésirables présents dans l'échantillon doit être aussi assez réduite pour éviter une surcharge des fours. En effet, la concentration de pollution peut diminuer l'efficacité du four de combustion et de pyrolyse. Cela se traduit alors par une augmentation de la ligne de base, une variation des standards et donc une augmentation des rapports mesurés. Afin

d'éviter une trop grande contamination des fours, une analyse préliminaire par spectrométrie de masse a été effectuée sur tous les échantillons. La meilleure méthode de séparation sur colonne chromatographique a pu être testée et sélectionnée pour la suite des analyses. La limite de quantification des différents HAP a été recherchée pour l'analyse du δ^{13} C et du δ^{2} H. Cette limite dépend de la résolution d'un pic: plus le pic est net, plus la limite de quantification est basse. Les seules séries d'échantillons assez concentrées pour une analyse isotopique sont issues des campagnes de prélèvement de sédiments en été et en hiver. Ces limites sont présentées dans les annexes 3 et 4 pour l'analyse du δ^{13} C et du δ^{2} H avec les différents paramètres de contrôle de validité et de correction d'une analyse isotopique.

4. Protocole et mode opératoire : préparations des échantillons et purifications

Afin de tester la méthode de traçage et de caractériser la signature isotopique de sources dominantes dans le bassin versant, un ensemble de prélèvement a été effectué : deux campagnes de prélèvements pour l'eau, et deux pour le sédiment ont été réalisées. Le choix des points de prélèvement et le détail des prélèvements ont été développés dans le précédent chapitre.

4.1 Eau de l'Orge:

Validation du protocole

Lorsque cela était possible, les prélèvements aqueux ont été effectués au centre du lit et de la colonne d'eau. L'eau a été stockée dans des flacons en aluminium précédemment lavés, rincés au solvant (acétone et hexane) puis séchés. Les échantillons ont été volumés et étiquetés. Une partie de cette eau a été filtrée sur un filtre GF/F Whatman de 4,7 cm de diamètre pour la quantification du taux de matière organique dans les MES. Le reste a été filtré sur des filtres GF/F de 9 cm avant d'être stocké par fraction de 3.5 L dans une bouteille en verre dans un compartiment frigorifique en attendant l'extraction. Le filtre est conservé dans un tube ambré en verre et congelé à -18°C. L'extraction liquide/liquide a été réalisée dans un délai n'excédant pas 7 jours. Cette méthode est une

variante de celle pratiquée au laboratoire (Ollivon et al., 1999, Motelay-Massei, 2003). Cependant, le rapport entre les deux solvants d'extraction a été modifié afin d'utiliser un mélange moins polaire et donc susceptible d'extraire une gamme plus restreinte de molécules tout en conservant les rendements d'extraction des HAP. La détermination du rendement d'extraction a dû aussi être refaite.

Une solution de 2000 ng d'un mélange HAP a été diluée dans 1,5 mL d'acétone et a été déposée dans 3 erlens d'un litre contenant 750 mL d'eau d'Evian (0,5 ml par erlen). Les erlens ont été laissés 6 heures bouchés par un film d'aluminium afin que l'acétone puisse s'évaporer. L'extraction s'est déroulée de la façon suivante :

L'eau a été extraite en trois fois avec 13% de son volume d'un mélange de solvants hexane/dichlorométhane (75/25) par agitation mécanique latérale à raison de 100 agitations par minute pendant 20 minutes. Par exemple, pour 3,5 L d'eau à extraire, cela correspond à 3 extractions de 150 mL de solvant. La phase extraite a été récupérée dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse résiduelle a été supprimée par l'ajout de sulfate de sodium. L'extrait est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis sous flux d'azote jusqu'à atteindre 0,5 mL. Les extraits des trois échantillons ont été mélangés et des étalons internes ont été ajoutés à l'échantillon. Les résultats de cette extraction sont donnés dans le tableau II.3.

Tableau II-3 Rendu d'extraction par la méthode liquide/liquide.

НАР	Somme des HAP extraits en ng	Rendements d'extraction en %
Naphtalène	1229	61%
Acénaphtylène	1309	65%
Acénaphtène	1292	65%
Fluorène	1363	68%
Phénanthrène	1532	77%
Anthracène	1589	79%
Fluoranthène	1821	91%
Pyrène	1797	90%
Benzo (A) anthracène	1833	92%
Chrysène	1931	97%
Benzo (b) fluoranthène	1857	93%
Benzo (b) fluoranthène	1878	94%
Benzo (A) pyrène	1995	100%
Indéno (cd) pyrène	1843	92%

Dibenzo (ah) anthracène	1891	95%
Benzo (ghi) pérylène	1902	95%

On remarque que les rendements d'extraction sont plus faibles pour les HAP légers. Cela peut s'expliquer par la perte de ces HAP plus volatils au cours de chaque étape. Cette méthode jugée satisfaisante a été conservée pour la suite des travaux.

Traitement des échantillons

Tous les échantillons liquides ont été extraits à l'aide la méthode décrite. La désulfurisation a été effectuée par l'ajout de 2 bandelettes de cuivre activé pendant une nuit à 4°C. Le solvant a été récupéré et le flacon a été rincé deux fois par 200 μ L d'hexane. L'échantillon a été évaporé à sec sans chauffage par flux d'azote puis repris par 0,6 mL d'hexane pour l'étape de purification. L'ensemble des échantillons a été quantifié par une analyse CG-SM.

Filtres

Les filtres de 4,7 cm ont été séchés au lyophilisateur puis pesés. Ils ont par la suite été calcinés à 400°C pendant une nuit afin de déterminer le taux de matière organique présente dans les sédiments. Les filtres de 9 cm ont été congelés en attendant d'être traités. Ils ont par la suite été lyophilisés puis extraits par la méthode utilisée pour les sédiments (voir paragraphe suivant), marqués par des étalons internes, puis purifiés sur cartouche Florisil avant d'être analysés en CG-SM.

4.2 Sédiments et sources de combustion

Test d'une méthode d'extraction de sédiment

Une méthode d'extraction utilisée pour les sédiments et les particules a été auparavant développée au laboratoire afin d'extraire et d'analyser une grande gamme de molécules, ce qui explique la forte présence d'alcanes ainsi que d'un mélange de molécules non identifiées dans les échantillons extraits. Cette méthode d'extraction s'avère récupérer

un trop grand nombre de molécules non identifiées, ainsi il a été décidé de changer de méthode d'extraction.

Il est possible de diminuer la quantité de molécules non identifiées extraites en diminuant la polarité de la solution utilisée pour l'extraction. Ainsi, en parallèle des différents tests de purification, une méthode d'extraction moins polaire a été développée. Un mélange faiblement polaire : hexane/dichlorométhane (90/10 v/v) a été utilisé pour remplacer la solution hexane/acétone 50/50 v/v utilisée initialement (annexe 5). Le choix de ce mélange a été justifié par les bons résultats d'extractions liquide/liquide utilisées sur une gamme importante de HAP. Le rendement d'extraction a été calculé à partir de 3 matrices certifiées de sédiments de rivière (LGC 6188 river sédiment) extraites aux ultrasons avec cette nouvelle solution. Les quantités de HAP présents dans la matrice ainsi que les résultats de l'extraction sont présentés dans le tableau II.4. Une similitude des rendements entre la méthode liquide /liquide et celle aux ultrasons est observée. La variation du rendement en fonction du poids moléculaire peut s'expliquer comme pour extraction liquide/liquide. De plus, le sédiment de référence a été conservé au congélateur pendant 4 ans et une partie des HAP légers a pu également se volatiliser pendant cette période de temps. Pour autant, ceci ne peut expliquer en totalité un tel écart sur les molécules ne comportant pas plus de 3 cycles aromatiques comme l'anthracène.

Tableau II-4 Rendement d'extraction sur un sédiment certifié.

НАР	Quantité moyenne de HAP certifié (ng)	Quantité moyenne de HAP mesuré (ng)	Ecart type HAP mesuré (ng)	Moyenne rendement extraction %
Naphtalène	440	181	7	41%
Acénaphtène	140	64	3	46%
Fluorène	240	86	3	36%
Phénanthrène	2080	1062	47	51%
Anthracène	720	346	44	48%
Fluoranthène	3580	2171	36	61%
Pyrène	2960	1877	35	63%
Benzo(a)anthracène	1300	1278	45	98%
Chrysène	1660	1658	20	100%
Benzo(b)fluoranthène	1640	1651	39	101%
Benzo(k)fluoranthène	1000	949	20	95%
Benzo(a)pyrène	1300	1262	37	97%
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	740	714	17	97%

Dibenzo(a,h)anthracène	260	220	4	85%
Benzo(ghi)perylène	720	713	13	99%

Cela appuierait donc l'hypothèse d'une extraction préférentielle des HAP les plus lourds plutôt que des légers. Cependant le spectre d'extraction de molécules est plus sélectif qu'avec les autres méthodes, de ce fait cette méthode est plus adaptée aux contraintes imposées par la mesure isotopique.

Prélèvement et traitements des échantillons de sédiments

Dans cette thèse, seuls les sédiments récents, et donc superficiels, sont recherchés. Le lit de la rivière étant complètement artificialisé, la couche de sédiments accessible se limite ainsi à quelques centimètres. Les couches inférieures sont constituées, suivant les sites, de roche mère, de sable grossier, de gravier à granulométrie variée, et enfin de béton.

Afin de s'assurer le prélèvement de sédiment récent, les prélèvements ont été effectués au plus près de l'aval d'un goulot d'étranglement (pont, tunnel). Le prélèvement a été directement effectué dans les dépôts à l'aide d'une spatule en aluminium. Le sédiment a toujours été prélevé au moins de 3 différents endroits, selon une section de la rivière, et selon les possibilités de prélèvement, par exemple : deux fois dans le lit, et une fois sur chaque limite de berges.

Les échantillons ont été transportés dans un bocal en verre protégé par une feuille d'aluminium puis congelés à -18°C. Ils ont ensuite été lyophilisés à -50°C et 10⁻³ atm pendant 48 h dans des tubes recouverts d'aluminium percé. Les grands débris comme les brindilles, petits éléments rocheux etc., ont été enlevés manuellement, puis l'échantillon sec a été broyé et tamisé à 1 mm.

L'extraction des sédiments a été effectuée par ultrasons, selon le protocole décrit précédemment.

Pour l'analyse quantitative, 2 g d'échantillon ont été prélevés et placés dans des grands flacons à centrifuger. Pour l'analyse isotopique, la masse de sédiment à extraire a été portée à 8 g puis à 30 g afin de s'assurer suffisamment de réponse pour l'analyse isotopique. 15 mL de solution hexane/dichlorométhane (90/10 v/v) ont été versés

avant de mélanger l'échantillon au vortex puis de le passer aux ultrasons pendant 20 minutes. L'ensemble a ensuite été centrifugé pendant 2 minutes à 2500 tours par minute. Le surnageant a été récupéré par pipetage et déposé dans un tube ambré pour reconcentration. Cette opération a été répétée deux fois supplémentaires avec 10 mL de cette solution. Le solvant récupéré a été reconcentré sous flux d'azote jusqu'à 1 mL, puis deux morceaux de bandelettes de cuivre activé ont été ajoutés pour désulfurisation selon le même protocole que pour le traitement de l'eau. Cette phase a aussi été évaporée à sec sans chauffage sous flux d'azote puis reprise par 0,6 mL d'hexane pour l'étape de purification.

La purification utilisée est décrite dans le paragraphe « purification sur colonne » « micropipette de silice activée ». Elle consiste en une élution en trois fractions de l'échantillon sur une colonne de silice totalement désactivée. Après purification, 100 µL d'échantillon ont été prélevés dans la fraction HAP (F2) et des étalons internes ont été ajoutés avant d'être quantifiés par CG-SM. Une analyse en mode full scan a été effectuée en CG-SM pour l'ensemble des échantillons afin de vérifier la pureté et la résolution de chaque HAP. L'analyse isotopique a été effectuée au sein de la plateforme ALYSEE à Bondy grâce au concours de Mercedes Mendez et de ses collaborateurs.

Sources de combustion

Un ensemble de suies et de particules de combustion ont été collectées ; elles sont présentées dans le tableau II.5. Les sources « essence » et « diesel » ont été prélevées par frottis à l'intérieur de pot d'échappement d'une dizaine de véhicules d'âges et de moteurs différents. La source « parking » est constituée de poussières piégées au-dessus d'une gaine de ventilation d'un parking d'une centaine de places au cœur de Paris. L'échantillon « gaz » est constitué d'un mélange de poussières provenant de 5 chaudières fonctionnant au gaz, d'âges et de modèles différents, situées en Ile de France. Les sources « bois » et « fioul » ont été prélevées sur des parois internes de cheminées de combustion de maisons en île-de-France. L'ensemble des échantillons a été conservé dans des tubes fermés couvert d'aluminium et extrait moins de 48 h après le prélèvement.

Les suies de combustion ont été traitées de la même façon que les sédiments, de l'extraction à l'analyse isotopique. Cependant, en raison de la faible quantité de matériaux récoltés, la totalité de l'échantillon a été extraite. Les quantités sont données dans le tableau II.5.

Tableau II-5 Quantités de suie et poussières issues de combustion récoltées et extraites

Source	Masse récoltée et extraite (g)
Bois	2.34
Diesel	0.22
Essence	1.09
Fioul	2.08
Gaz de ville	0.44
Parking	13

4.3 Retombées atmosphériques

Retombées totales

Les retombées totales ont été récupérées à l'aide d'un collecteur d'eau de pluie placé sur le toit du campus universitaire de Jussieu à Paris, et d'un bidon de 50 L en aluminium précédemment lavé puis rincé à l'acétone et à l'hexane. La surface du collecteur est de 0.360 m² (60*60 cm). L'eau a été récupérée soit tous les deux jours, soit lorsque le collecteur était rempli. L'eau du collecteur a été conservée dans un compartiment frigorifique pendant moins de 72 h puis traitée selon le protocole d'extraction liquide/liquide. L'eau prélevée n'a pas été filtrée. Deux fois 100 mL d'eau milli-Q ont été utilisées pour rincer le bidon de prélèvement. Le bidon a ensuite été rincé à l'eau, puis à l'hexane et à l'acétone, puis séché et replacé sur le toit. Les volumes de prélèvement sont présentés dans le tableau II.6.

Retombées humides

Les retombées humides et sèches ont été récupérées séparément à l'aide d'un collecteur dynamique d'eaux de pluie et de poussières de marque Eigenbrodt. Ce dispositif possède deux collecteurs cylindriques, un bloc moteur couplé à un couvercle amovible, et un capteur de pluie permettant de boucher le collecteur de retombées humides en temps sec et celui de retombées sèches en temps de pluie. L'eau du collecteur a été conservée puis traitée selon le protocole défini pour l'eau prélevée dans les cours d'eau sans la procédure de filtration. Deux fois 50 mL d'eau milli-Q ont été utilisées pour rincer le bidon de prélèvement. Le bidon a ensuite été rincé à l'eau puis à l'hexane et à l'acétone, et enfin séché et replacé sur le toit. Les volumes de prélèvement sont présentés dans le tableau II.6. Un écart de lame d'eau est observé entre celle collectée par le collecteur automatique et celle prélevée par le pluviomètre. Cette différence peut s'expliquer par la différence de méthode de collecte. Le système automatique réagit bien lors d'une pluie s'inscrivant dans la durée mais n'est pas assez réactif pour des phénomènes d'averses se produisant à intervalles rapprochés.

Tableau II-6 Volumes de prélèvement de retombées atmosphériques totales et humides

		Retombées totales		Retombés	humides
Date de prélèvement	Volume extrait (en L)	Volume prélevé (en L)	Lame d'eau prélevée (en mm)	Volume prélevé et extrait (en L)	Lame d'eau prélevée (en mm)
29/03/2016	9,56	9,56	27	0,754	15
01/04/2016	11,5	11,5	32	0,907	18
18/04/2016	9,75	9,75	28	0,769	15
03/05/2016	13,4	23	65	2,015	40
13/05/2016	10,1	10,1	29	0,885	18
Surface de collecte en cm²		3540 500		0	
Date de début d'expérience			21/03/2016	5	

Retombées sèches : Particules

Les particules se sont déposées pas gravité sur une paroi en verre protégée du soleil. Le prélèvement a été fait soigneusement par le passage d'un pinceau en poil de porc précédemment lavé au solvant (hexane et acétone) passé aux ultrasons. La paroi en verre a été rincée par une solution d'extraction dichlorométhane/hexane (90/10) et pipetée jusqu'à récupération de la totalité du dépôt de poussières. Le pinceau a été rincé à l'hexane, puis plongé pendant 10 minutes dans un bain d'hexane passé à la cuve à ultrasons pour récupérer les poussières éventuellement fixés sur les poils. L'ensemble des particules a été conservé dans une fiole en verre obturée par un bouchon en verre et du parafilm dans un réfrigérateur en attendant leur extraction. L'extraction a été effectuée selon le protocole défini pour les sédiments.

5. Essai de biodégradation et de photodégradation pour caractériser le fractionnement isotopique

Le développement d'une méthode de purification permettant d'analyser le $\delta^{13}C$ et le $\delta^{2}H$ de chaque HAP ainsi que l'utilisation de cette technique appliquée à des matrices environnementales figurait parmi les principaux objectifs de ce sujet de doctorat. Une autre partie de ce dernier prévoyait d'effectuer en milieu contrôlé des tests de dégradations de HAP par des bactéries, ainsi que par dégradation photolytique. Bien que ces tests n'aient pas pu être finalisés par des mesures isotopiques, ils permettent cependant d'évaluer l'abondance relative de différentes molécules pouvant être retenues comme modèles dans les matrices aériennes, aqueuses et sédimentaires.

5.1 Biodégradation

Choix des souches et mise en culture

Afin de caractériser le potentiel fractionnement isotopique que pourrait induire une dégradation bactérienne, un test de biodégradation a été établi. L'objectif de cette expérimentation étant d'atteindre une dégradation suffisante des HAP pour induire un

fractionnement isotopique potentiel tout en arrêtant la dégradation assez tôt, pour conserver une quantité convenable de HAP pour la mesure. Pour cela deux bactéries ont été sélectionnées pour leur capacité à dégrader des HAP. Les deux organismes sont: *Acidovorax* NA3 et *Sphyngomonas* CHY1. Elles sont utilisées au sein du laboratoire Chimie et Biologie des Métaux du CEA par Monsieur Yves Jouanneau et son équipe. Les tests de sélection de la souche bactérienne et du type de milieu d'interface ont été effectuées au CEA de Grenoble. Les autres expériences ont été effectuées au sein du département Biogéochimie de l'UMR 7619.

Les deux souches ont été récupérées et conservées dans un souchier microbank plongé dans du glycol à -80°C. Avant toute utilisation, les deux souches ont été réactivées dans un milieu gélosé "Mineral Salt Medium" (MSM, annexe 6) sur une boîte de pétri. Un délai de 48 h est nécessaire pour la réactivation et le développement sur milieu. Les bactéries sont prêtes pour une seconde incubation lorsque des colonies apparaissent en jaune sur la gélose. Ces cultures peuvent être conservées dans un compartiment frigorifique pendant 8 semaines. Afin d'augmenter le temps de conservation, les bactéries peuvent être repiquées dans de nouvelles boîtes de pétri, au maximum deux fois consécutives. Un contrôle visuel des boîtes s'effectue avant chaque repiquage afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu de contamination du milieu.

Afin s'obtenir suffisamment de bactéries dans un milieu liquide, une étape d'incubation intermédiaire est nécessaire. Cette procédure est plus propice à l'ensemencement d'un échantillon et permet une meilleure répétabilités et homogénéité lors de prélèvements pour des tests de dégradation de HAP. Cette incubation s'effectue dans un tube à jupe en plastique de 22 mL. Le tube est rempli de 20 mL de milieu MSM puis placé dans une étuve à 25°C sur une table à agiter (à raison de 150 à 200 coups par minute) jusqu'à apparition d'un dépôt jaune en fond de tube. Ce dépôt apparait au bout de 4 à 5 jours de croissance. La phase de croissance est contrôlée par une mesure de densité bactérienne par spectrophotométrie avec la longueur d'onde de 600 nm (Densité Optique à 600 nm: DO₆₀₀). Cette étape permet de contrôler la quantité de bactéries injectées pour le test de dégradation ainsi que le stade de croissance atteint par la population bactérienne. Le prélèvement d'une quantité de bactéries pour des tests de dégradation doit se faire pendant la phase de croissance exponentielle de la colonie. Un prélèvement de 0,4 mL

du milieu est effectué pour ensemencer les échantillons à dégrader lorsque la DO_{600} du milieu de culture est égale ou supérieure à 1. Ce choix a été détaillé par la suite.

Choix du milieu de culture et de la souche

Le principe de la dégradation est de fournir aux bactéries tous les éléments nécessaires pour qu'elles puissent se développer avec des HAP comme seule source de carbone. Les HAP sont beaucoup trop hydrophobes pour être utilisés en grande quantité dans un milieu aqueux comme source de carbone. Il existe une technique le permettant, celle de la culture diphasique. Le milieu doit permettre d'absorber de grandes quantités de HAP, par une interface d'échange avec un milieu aqueux, ce dernier n'étant pas miscible et non nocif pour les bactéries. Deux alternatives rassemblent ces conditions : l'emploi d'huile de silicone ou d'heptaméthylnonane (HMN). Des tests sont auparavant réalisés pour sélectionner la meilleure bactérie permettant une dégradation rapide ainsi que le meilleur milieu d'interface. Tous les tests de dégradations sont effectués dans un milieu de culture liquide pauvre en carbone : PTYG (tableau II.7) dilué à 80% dans de l'eau milli-Q : PTYG20. Ce milieu a ensuite été stérilisé à l'autoclave. Quatre tests de dégradation sont effectués en simultané pour les couples huile/bactéries suivants : HMN/NA3, HMN/CHY1, huile de silicone/NA3 et enfin huile de silicone/CHY1. 10 mL d'huile de silicone et de HMN sont préparées avec 50 mg de phénanthrène. L'ensemencement se fait avec un volume de 0,4 mL du milieu de culture liquide dans un erlen meyer contenant 40 ml de milieu MSM et 10 mL d'huile ou de HMN. Les mélanges sont agités à 200 coups/min à 25°C.

Tableau II-7 Composition du milieu de culture PTYG.

Milieu de culture (PTYG) pour 1L			
Glucose	1 g		
Extrait de levure	1 g		
Peptone	0.5 g		
Tryptone	0.5 g		
CaCl ₂ .2H ₂ O 2%	0.375 mL		
MgSO ₄ . 7H ₂ O 4%	0.5 mL		
H_2O	250 mL		

Un suivi est réalisé par prélèvement de 0,1 mL dans l'émulsion produite par l'agitation. Avant chaque prélèvement, il convient d'attendre la remontée de l'huile ou du HMN pour faciliter le prélèvement (ceux-ci étant moins denses que l'eau). L'huile/HMN est séparée de l'eau par centrifugation à 2000 tours/min pendant 1 minute. Elle est isolée et déposée dans un vial de 2 mL. L'huile/HMN est ensuite extraite au vortex après ajout de 1 mL d'acétonitrile. Le mélange est dilué d'un facteur 100, soit une dilution totale d'un facteur 1000 par rapport à la quantité prélevée. Le contrôle comparatif du niveau de dégradation entre chaque échantillon se fait par analyse au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 250 nm qui est la longueur d'onde d'adsorption du phénanthrène. Les mesures sur les souches mises en culture montrent que *Sphyngomonas* a une vitesse de croissance proche de celle d'*Acidovorax*. Les résultats du test montrent qu'*Acidovorax* permet une dégradation plus rapide du phénanthrène que celle de *Sphyngomonas*. Ils montrent aussi que l'huile de silicone contribue par ailleurs à une meilleure dégradation du phénanthrène que le HMN (tableau II.8). En effet, seulement 20% du phénanthrène est dégradé en utilisant le HMN contre la quasi-totalité en utilisant l'huile de silicone.

Tableau II-8 Résultats du test de dégradation du phénanthrène par 4 types de culture diphasique.

D0 à 250nm	Heptaméthylnonane		Huile de	silicone
Organisme	Sphyngomonas	Acidovorax	Sphyngomonas	Acidovorax
T=0h	0.170	0.170	0.113	0.113
T=3H	0.178	0.127	0.116	0.50
T=17h	0.151	0.133	0.062	-
T=24h	0.138	0.135	-	-

Cependant, il a été très difficile pendant les tests d'éliminer la totalité de l'huile de silicone des prélèvements avant analyse. Sa persistance poserait donc un problème pendant les étapes de purification et pendant l'analyse. De plus, la dégradation complète des HAP n'est pas l'objectif des tests de biodégradation. La lente dégradation des HAP par le couple *Sphyngomonas*/HMN permet de mieux contrôler le niveau de dégradation et d'arrêter l'expérience au moment souhaité plus facilement. De plus, *Sphyngomonas* permet une dégradation de HAP présentant de deux à cinq cycles (Jouanneau et al.,

2006). Le choix retenu pour les tests de dégradation se portera donc sur l'utilisation de HMN avec la bactérie *Sphyngomonas* CHY1.

Test de biodégradation avec Sphyngomonas CHY1

L'utilisation de façon efficace de Sphyngomonas CHY1 nécessite une connaissance des différents cycles de croissance de celle-ci dans le milieu de culture PTYG20 (PTYG dilué à 80%). En effet, une bactérie ne peut être utilisée pour des tests de dégradation que pendant sa phase de croissance exponentielle afin de mesurer une cinétique stable dans le temps. Pour cela, un suivi de la croissance bactérienne a été effectué. Le test étant réalisé dans un laboratoire différent, après une période de congélation longue, il convient de multiplier les réactivations bactériennes afin de palier à tout disfonctionnement possible (absence de développement bactérien, contamination de milieu...). Afin de sélectionner les souches les plus efficaces, 10 réactivations sur 10 milieux MSM gélosés (noté H1 à H10) ont été effectuées en simultané avant d'être incubées dans un milieu liquide de MSM. Les deux souches ayant le développement le plus rapide sont H2 et H3. Une mesure de la courbe de croissance a été effectuée sur microplaque à l'aide d'un spectrophotomètre doté d'une étuve automatisée. Cinq cultures des souches H2 et H3 sont préparées, ainsi que 5 blancs, avant d'être placées dans 2 mL de milieu PTYG20. La mesure de la densité optique a été effectuée pendant 70 h à la longueur d'onde 600 nm au rythme d'une mesure toutes les 20 minutes. Bien qu'un problème de liaison informatique ait empêché l'enregistrement d'un grand nombre de mesures, il a été possible d'établir une moyenne des résultats obtenus pour les souches H2, H3 et cinq blancs (figure II.3).

Le décalage de densité optique observé entre 40 et 50 h résulte de la calibration différentielle de l'analyseur après les périodes de coupure des enregistrements. Ainsi que d'une élévation de la moyenne des blancs pendant cette période de temps. Ce graphique montre que la phase de croissance exponentielle est atteinte au bout de 20 h et que la phase stationnaire n'est pas atteinte après 70 h de croissance. Ces données recoupent celles observées au CEA pendant les tests de dégradation avec de l'huile de silicone et du HMN. La croissance lente de *Sphyngomonas* permet d'utiliser cette bactérie dans un milieu liquide pendant un laps de temps long (plus de 3 jours).

Courbe moyenne de croissance de Spyngomonas CHY-1

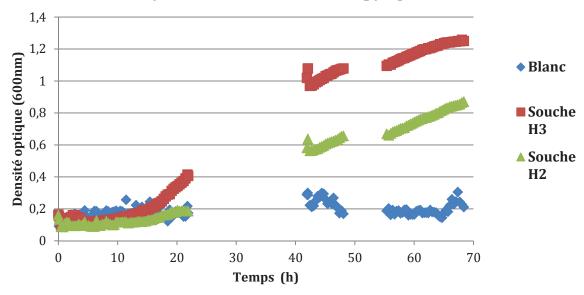


Figure II.3 Densité optique à 600nm pendant la phase de croissance des souches H2 et 3 de Sphyngomonas CHY-1.

Au vu des informations obtenues, la réalisation d'un test de biodégradation peut aisément s'effectuer. Le protocole envisagé est exposé sur la figure II.4.

Les bactéries seront cultivées pendant 3 jours comme décrit précédemment. Lorsque l'incubation intermédiaire sera terminée, 100~mL de milieu PTYG20 seront disposés dans 3 erlens puis ensemencés avec 0,4~mL d'un milieu riche en *Sphyngomonas* CHY1 (DO $_{600}$ à 1.1). Trois composés seront ajoutés à la solution de HMN : fluorène, pyrène et phénanthrène à une concentration de 25~mg/HAP/mL de HMN. 20~mL de HMN dopés seront déposés sur la surface de chaque erlen. L'ensemble sera disposé sur une table à agiter à raison de 150~coups/minute dans une étuve à 25°C . Deux blancs seront préparés selon le même protocole mais sans ajout de souches bactériennes.

Comme pour les tests de sélection de bactéries, une mesure au spectrophotomètre de la concentration de HAP permet de calculer le taux dégradation des HAP sera effectué afin de contrôler un éventuel emballement du développement des colonies bactériennes. L'expérimentation sera stoppée au bout de 72h afin de ne pas atteindre le stade stationnaire de développement de *Sphyngomonas*. 5 ml d'acétonitrile seront versés dans chaque erlen afin de stopper toute forme de développement bactérien supplémentaire. L'acétonitrile et le HMN seront récupérés par pipetage. L'eau et le mélange

HMN/acétonitrile seront séparés à l'ampoule à décanter. Le HMN récolté sera disposé dans un vial de 45 mL placé dans un réfrigérateur en attendant son extraction.

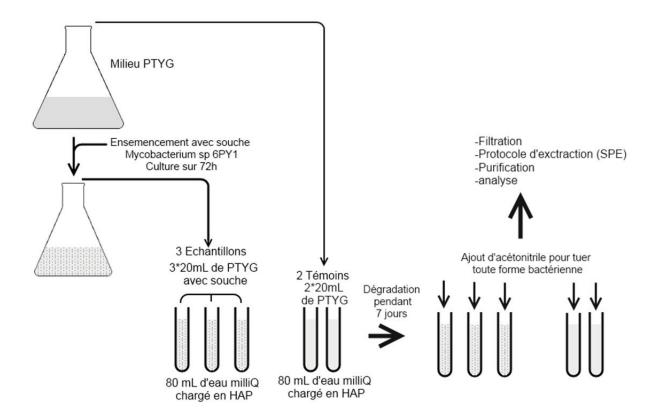


Figure II.4 Schéma du protocole du test de biodégradation des HAP.

5.2 Photolyse

Les tests de photodégradation ont été effectués au laboratoire Géomatériaux et Environnement de l'Université de Marne la Vallée en collaboration avec M Oturan. Le choix de ce laboratoire est motivé par la spécialisation dans les mécanismes de dégradation de divers contaminants par procédé photo-fenton mais aussi à l'aide de photoréacteur (Fdil et al., 2003). Un photoréacteur en verre composé de 3 compartiments a été utilisé pour l'expérimentation (figure II.5). Le système comporte une lampe monochromatique à UV calibrée pour émettre à 250 nm, d'une cuve d'une contenance de 5 L raccordée à un système de circulation permettant d'homogénéiser l'échantillon pendant toute l'étape de dégradation, et d'un circuit de refroidissement afin de garder une température constante lors de la réaction.

La cuve préalablement nettoyée par l'ajout, puis la circulation, d'acide sulfurique à 5% dans le compartiment de 5 L et le système de pompage est mise en route pendant deux heures. Elle est ensuite rincée trois fois à l'eau milli-Q puis à l'acétone, par un mélange eau/acétonitrile, et enfin à l'acétonitrile. L'utilisation du mélange eau-acétonitrile est justifiée par le coût des solvants et par la trop grande capacité de la cuve. La pompe de mélange est mise en marche pendant 30 minutes à chaque rinçage.

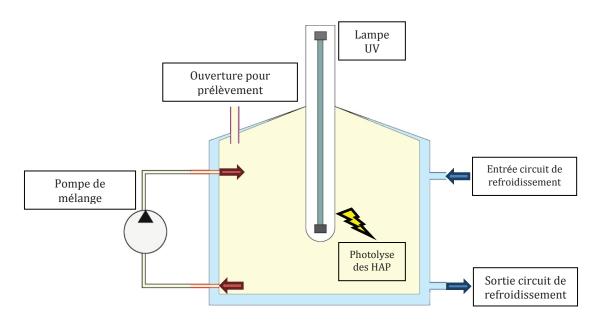


Figure II.5 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la photolyse.

A cause du coût lié à la quantité de solvant utilisée par test, l'expérimentation n'a pu être réalisée qu'une seule fois. 20 mg de fluoranthène, de pyrène et de phénanthrène sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile et versés dans la cuve remplie de 4 L d'acétonitrile. L'ensemble est mélangé pendant 10 minutes avant l'allumage de la lampe à UV. Un prélèvement de 10 mL est effectué toutes les 30 minutes pendant 6 h. Chaque échantillon est subdivisé en deux fractions, 1 mL dans un vial pour une analyse qualitative et quantitative de la quantité des HAP dégradés (F1) et 9 mL pour l'analyse isotopique (F2). Des standards internes sont également ajoutés à la fraction F1 avant d'être analysée en CG-SM. La fraction F2 est reconcentrée à hauteur de 1 mL puis conservée à -18°C. La cinétique de dégradation est présentée dans la figure II.6. Une dégradation photolytique forte est observée pour le pyrène avec une diminution de 57% de la concentration initiale au bout de 6 h. La dégradation est beaucoup plus faible pour le phénanthrène et pour le fluoranthène avec une diminution de 8% pour le

phénanthrène et de 9% pour le fluoranthène de la concentration initiale. La dégradation rapide du pyrène par rapport au phénanthrène et au fluoranthène est cohérente avec les résultats de la littérature. Il existe une grande variabilité quant aux vitesses de dégradation selon les conditions initiales et à la phase contenant les HAP. Pour une dégradation sur phase siliceuse : les demi-vies issues de ces tests varient de 0,8 à 21 heures pour le pyrène, 2,64 à 74 h pour le fluoranthène et 3,26 à 150 h pour le phénanthrène (Behymer et Hites, 1985 ; Guillon, 2011 ; Matsuzawa et al., 2001).

Dégradation photolytique de trois HAP

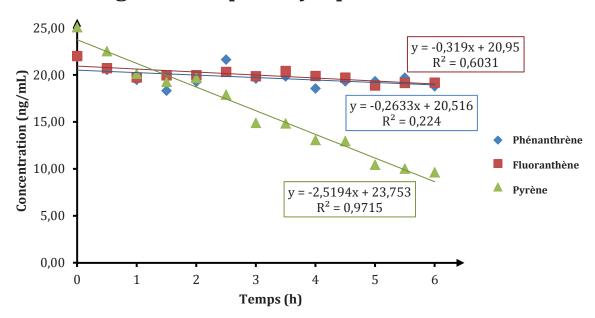


Figure II.6 Cinétique de dégradation des 3 HAP par photolyse à 250 nm.

Cependant, le développement d'un protocole de purification et la mesure des échantillons déjà prélevés ayant pris davantage de temps que ce qui était initialement prévu, ces deux expérimentations de dégradation n'ont pu être ici poursuivies. Leurs faisabilités ayant été démontrées tant au regard du processus de photolyse que de celui de la biodégradation, ces expérimentations pourront faire l'objet d'autres perspectives et de travaux ultérieurs.

CHAPITRE III PRÉSENCE DES HAP DANS L'ENVIRONNEMENT

III. Caractérisation de la présence des HAP dans l'environnement francilien

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus concernant la contamination en hydrocarbures aromatiques polycycliques mesurée dans les différentes matrices environnementales sur le bassin de l'Orge et pour les dépôts atmosphériques sur Paris. Même si l'ubiquité des HAP dans l'ensemble des compartiments environnementaux n'est plus à démontrer, la caractérisation de cette contamination reste d'intérêt par les enjeux européens concernant d'une part, la bonne qualité des eaux de rivière et de l'air, et d'autre part, l'accroissement du tissu urbain amenant de nouvelles émissions et populations exposées aux HAP. De plus, la connaissance des teneurs et concentrations de ces HAP apporte une information essentielle pour l'utilisation d'outils de traçage. Ce travail a été effectué sur douze sites sur le bassin de l'Orge définis dans le chapitre I. De l'eau et du sédiment ont été prélevés par temps sec et après un temps de pluie en hiver lors d'un début de crue (Janvier 2015) et en fin d'été lors de la période d'étiage (début Octobre 2015). De plus, un site à Paris a été retenu pour la collecte de retombées atmosphériques (période du 21/03/2016 au 13/05/2016).

1 Teneurs en HAP des sédiments

Lors des prélèvements de sédiments, les températures étaient proches des normales saisonnières pendant le mois précédent et le mois en cours avec une température moyenne de 20,8°C (-0,9°C) en été et 5,4°C (+0,6°C) en hiver. L'écart aux normales reste également faible pour la pluviométrie avec 72,2 mm (+19 mm) mesurés lors de la collecte de sédiment en été, et 36,6 mm (-18 mm) mesurés lors de la collecte en hiver (données Météo France de Dourdan ID : 91200002).

Les teneurs déterminées dans les sédiments vont de plusieurs centaines de ng/g à des valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ) en hiver, et plus de 1100 ng/g avec une valeur extrême à plus de 10 000 ng/g (Egly) à des valeurs inférieures à la limite de détection (LD) en été (LQ et LD sont données en annexe 7). Cette amplitude s'explique par une teneur en HAP extrêmement élevée sur le site d'Egly. Une forte odeur d'hydrocarbures se dégageait de ce sédiment et il est fortement probable qu'il ait été contaminé par un rejet direct d'hydrocarbures (huile de moteur, résidu de lavage de citerne à fioul etc...). Ainsi, les teneurs calculées sur ce site ne peuvent pas être prises en

compte dans le cadre d'une analyse globale des sources de contamination à cause de l'aspect ponctuel et aléatoire de ce rejet.

1.1 Teneur totale

Les teneurs mesurées (LQ à 1100ng/g, hors Egly) sont dans la moyenne basse de celles observées à travers le monde pour des sédiments de surface : 1 à 760 000 ng/g avec une concentration modale de 1000 à 10 000 ng/g pour des sédiments prélevés dans les environs de Tokyo et en Malaisie (Zakaria, 2002), de 153 à 1311 ng/g pour la rivière Arc en France (Kanzari et al., 2012), de 774 à 255 371 pour la rivière Haihe en Chine (Jiang et al., 2007) et enfin de 5 à 3722 ng/g pour le Gomti en Inde (Malik et al., 2011). Cependant, en ne considérant que des sites fortement urbanisés, les teneurs obtenues sont dans l'ensemble comparables en France et à travers le monde (tableau III.1). Cela est d'autant plus vrai pour les cours d'eau de même dimension de bassins versants et de type d'urbanisation comme le Mvudi, l'Ammer, La Scarpe ou le Liangtan. Le Doubs, bien que traversant certaines zones urbaines et supportant les apports d'eaux usées de plusieurs localités du Jura, voit sa masse d'eau et ses matériaux faiblement contaminés.

Tableau III-1 Exemple des teneurs en 16 HAP en milieu urbain de sédiments de rivière en France et à travers le monde

Zone géographique / bassin versant	Milieu	Somme des teneurs (ng/g)	Référence
Afrique du sud / Mvudi	Urbain	266 - 21 600	(Edokpayi et al., 2016)
Allemagne / Ammer	Urbain	112 - 22 900	(Liu et al., 2013b)
Chine / Liangtan	Urbain	69 - 6 250	(Liu et al., 2013b)
Inde/ Gomti	Urbain	5 - 3 722	(Malik et al., 2011)
Doubs / France	Urbain	3 625	(Chiffre et al., 2015)
Scarpe / France	Urbain	13 400 - 33 700	(Net et al., 2015)
Orge à Juvisy / France	Urban	17,90- 1093	(cette étude)

A l'exception des sites autoroutes et d'Athis Mons (exutoire) où une forte variation saisonnière est observée, une faible variabilité inter sites et entre saisons est mise en évidence (Figure III.1). Paradoxalement, des teneurs plus élevées en été qu'en hiver, sont observées sur tous les sites à l'exception des sites sources autoroute, « Gué d'Orge », Savigny et Juvisy. Bien que les émissions de HAP soient plus élevées en hiver

qu'en été, les débits et la quantité de matériaux terrigènes charriés sont aussi plus élevés. En aval, les écarts de teneurs à Savigny et Juvisy sont faibles entre l'été et l'hiver. Cela pourrait être dû au ralentissement des vitesses d'écoulement à proximité des exutoires de l'Orge dans la Seine. Cela favoriseraient le dépôt de particules fines aux teneurs supérieures à celles de plus grand diamètre. Au contraire, une teneur plus élevée en hiver est observée pour les sites "amont", source autoroute (90%) et « Gué d'Orge » (180%) par rapport à l'été. Cela peut s'expliquer par deux phénomènes : d'une part les apports ruisselés directs sont plus élevés pendant les périodes froides ce qui permet un plus grand lessivage des HAP déposés sur la route, et d'autre part la plus faible intensité lumineuse en hiver réduit leur photodégradation.

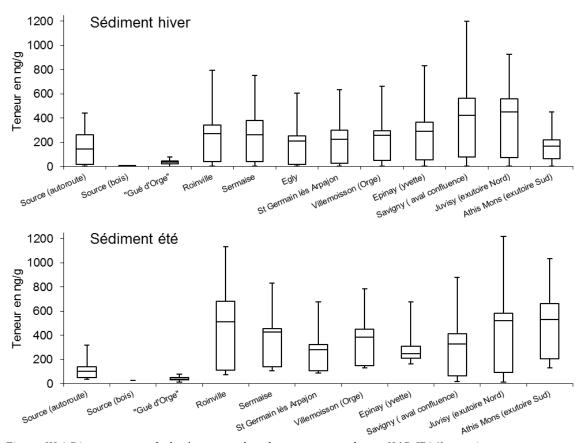


Figure III.1 Diagramme en boîte à moustaches des teneurs totales en HAP (Σ 16) par site.

Les teneurs sont plus élevées de 64 % en été qu'en hiver à Athis Mons. Cette variabilité des teneurs dépasse celle des sites de Juvisy et Savigny. La faible quantité de sédiments disponible sur le lit bétonné en ces trois sites pourrait en réduire la représentativité. En effet, des changements dans la granulométrie des particules déposées pourraient expliquer certaines variations de teneurs car, les particules de petite taille (≥2.5µm) ont

généralement une teneur plus importante en HAP que celle des particules de grande taille (Hays et al., 2003 ; Venkataraman et al., 1999, 2002).

La somme des 16 HAP mise en relation avec la densité de population, site par site, est présentée dans la figure III.2. Pour les deux saisons étudiées, pour les points source autoroute et « Gué d'Orge », la contamination des sites semble être surtout dépendante de la densité de population jusqu'à un seuil de 3 000 habitants / km².

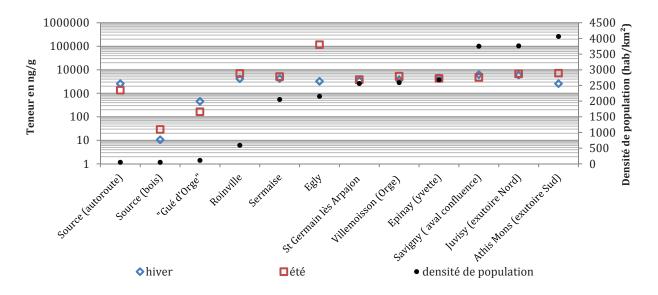


Figure III.2 Teneurs en HAP (Σ 16) des sédiments en fonction des saisons et des sites par rapport à la densité de population.

Cette information est cohérente avec l'ensemble des observations fourni par la littérature notamment en Ile-de-France (Gateuille, 2013). Les écarts constatés entre le site source autoroute et le site source bois sont cohérents avec leurs environnements immédiats : soit un système de récupération des eaux pluviales ruissellant sur l'autoroute attenant et l'isolement du site source bois. En effet, il est situé après la confluence de plusieurs rus prenant leurs sources dans des zones boisées et agricoles éloignées de toutes habitations. L'élévation des teneurs en aval des deux rus résulte du mélange de leurs eaux de ruissellement à « Gué d'Orge ». Pour la partie en aval de la confluence de l'Yvette, les teneurs en HAP se stabilisent alors que la densité de population continue d'augmenter au delà de 3000 habitants / km². Il est probable que les émissions de HAP sur la partie la plus en aval du bassin transitent dans le réseau d'assainissement. En effet, les eaux pluviales sont collectées sur la partie aval du bassin

versant pour être traitées dans les stations d'épuration du Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP).

1.2 Contamination et profils moléculaires

Les valeurs des analyses par site et par molécule sont données en annexe 8 et sont représentées dans la figure III.3 et la figure III.4.

En été, une grande variation des teneurs de chaque HAP est observée au sein d'un même site et entre tous les sites. Ainsi, sur certains sites, comme Source bois et « Gué d'Orge », moins de 5 HAP ont pu être identifiés puis quantifiés alors qu'entre 13 et 16 HAP ont pu l'être sur les autres sites. Les teneurs pour les HAP légers (acénaphtylène, acénaphtène, fluorène) sont relativement faibles par rapport aux teneurs des HAP de poids moyen (phénanthrène, fluoranthène, pyrène...). Cela peut s'expliquer par la relative volatilité des HAP légers qui par ailleurs sont plus difficiles à quantifier. Ceci est à rapprocher des faibles rendements d'extraction lors de la validation du protocole pour la matrice solide. De plus, les HAP possédant peu de cycles ont des demi-vies bien plus courtes dans l'environnement que leurs homologues plus lourds, ce qui entraine une dégradation plus rapide.

Enfin, les HAP à faible poids moléculaire sont moins hydrophobes que les HAP lourds, ce qui restreint leur adsorption sur des particules. Malgré tout, le fluoranthène est bien plus présent que la moyenne des autres HAP légers.

En hiver, le même type de variation de la proportion massique des HAP est observé au sein d'un même site et entre les différents points de prélèvements. Les sites présentant le moins de HAP en diversité comme en quantité sont, en été, Source bois et « Gué d'Orge ». A l'exception d'Athis-Mons, le même spectre de HAP est observé en hiver comme en été. Paradoxalement, les teneurs individuelles des molécules sont, dans la plupart des cas, plus faibles en hiver alors qu'une plus grande diversité de HAP est quantifiable en hiver. A l'exception du cas d'Egly, un spectre de HAP commun à tous les sites semble se définir. Cette empreinte montre une légère variation dans la composition moléculaire entre l'hiver et l'été. Afin de vérifier l'unité de ce spectre, une analyse du pourcentage massique de chaque HAP et des ensembles de HAP les plus représentatifs a

été effectuée. Ainsi, la somme des 3 HAP les plus concentrés représente plus de 40% de la somme des teneurs totales pour l'hiver et 30% pour l'été pour tous les sites. La somme des 7 HAP les plus abondants représente plus de 77% pour l'hiver et 65% pour l'été de la somme des 16 HAP (tableau III.2).

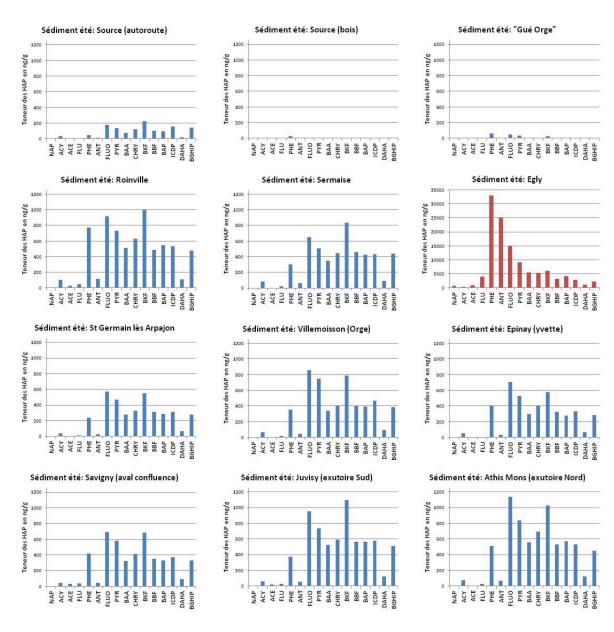


Figure III.3 Teneurs en HAP (Σ 16) des sédiments selon les différents sites pour la période estivale (échelle différente pour le site Egly).

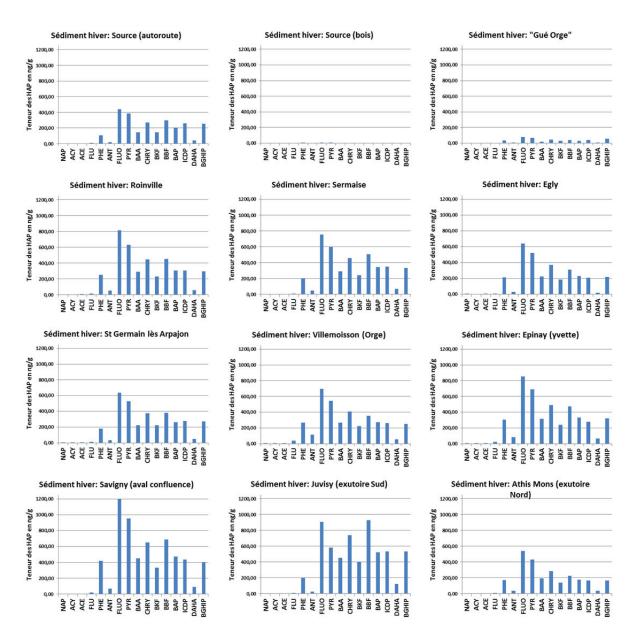


Figure III.4 Teneurs en HAP (Σ 16) des sédiments selon les différents sites pour la période hivernale.

Tableau III-2 Contribution des 3 et 7 HAP majoritaires à la teneur totale en pourcentage

	hiv	er	été		
Site	Σ3 ΗΑΡ	Σ7ΗΑΡ	Σ3 ΗΑΡ	Σ7ΗΑΡ	
Source (autoroute)	43%	82%	31%	69%	
Source (bois)	-	-	-	-	
"Gué d'Orge"	40%	79%	47%	47%	
Roinville	45%	78%	31%	62%	
Sermaise	44%	79%	32%	66%	
Egly	46%	78%	23%	35%	
St Germain lès Arpajon	44%	79%	36%	68%	
Villemoisson (Orge)	42%	74%	38%	68%	
Epinay (Yvette)	45%	77%	36%	67%	
Savigny (aval confluence)	46%	77%	34%	65%	
Juvisy (exutoire Sud)	40%	80%	33%	66%	
Athis Mons (exutoire Nord)	46%	77%	35%	67%	
Σ3 ΗΑΡ	fluorène, pyrène, benzo(l				
Σ7ΗΑΡ	fluorène,pyrène,benzo(b) e	fluoranthène,chrysène,id	éno(cd)pyrène,benzo(ghi)	périlène,benzo(a)pyrèn	

En été, bien qu'il y ait parfois une variation importante de la teneur totale selon les sites, une grande stabilité est observée sur la proportion massique des teneurs individuelles, pour la plupart des sites. Cette tendance est de nouveau observée sur la période hivernale. Les variations de ces teneurs par rapport au total sont données dans l'ensemble des tableaux de l'annexe 8. Les proportions massiques de chaque HAP sont affichées dans la figure III. 5 et figure III. 6. Les HAP les plus abondants sont : le fluoranthène, le pyrène, le benzo(b) fluoranthène et le chrysène. Puis, viennent dans l'ordre : l'indéno(cd)pyrène, benzo(ghi)pérylène et enfin le benzo(a)anthracène. Il est aberrant de noter que le HAP le plus abondant dans les sédiments, le fluoranthène, n'est pas considéré comme étant à surveiller par l'OMS de même que le chrysène bien qu'il soit classé « peut être cancérigène » par le CIRC.

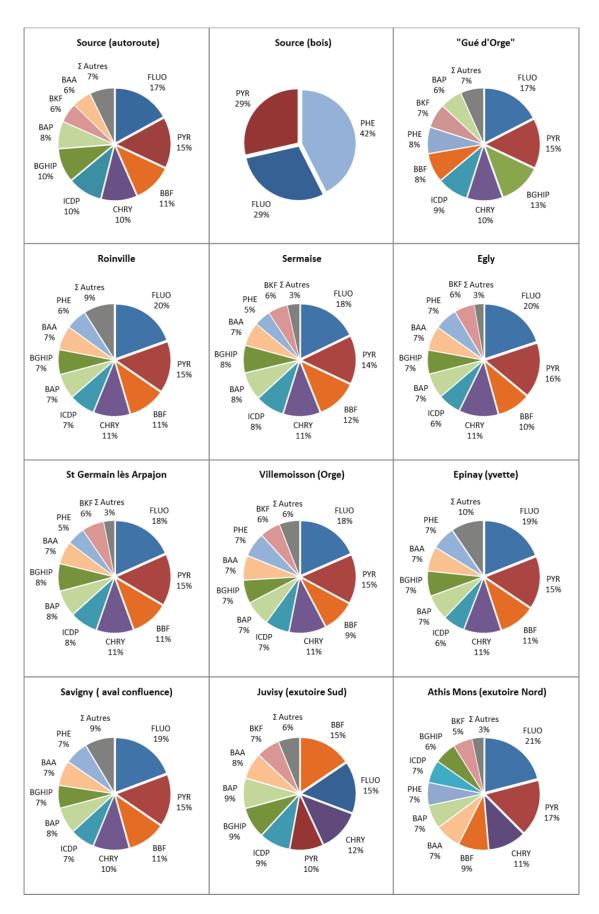


Figure III.5 Proportion massique de chaque HAP pour la période hivernale.

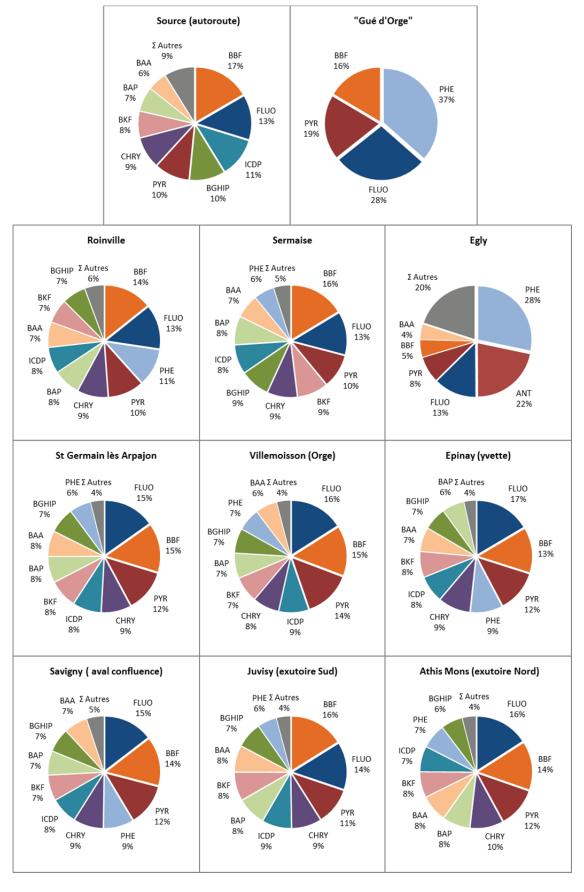


Figure III.6 Proportion massique de chaque HAP pour la période estivale.

Les proportions massiques de chaque HAP sont constantes par saison pour la plupart des sites étudiés, sauf pour les sites Source (bois) pour l'hiver, et les sites « Gué d'Orge » et Egly pour l'été. Cela s'explique assez facilement par la valeur nulle attribuée aux molécules non quantifiées pour les sites « Gué d'Orge » et Source (bois). Pour le site Egly, la variation de composition résulte essentiellement d'une contamination massive et ponctuelle qui se traduit par l'augmentation significative de la proportion de phénanthrène et de pyrène (boulettes d'hydrocarbures dans le sédiment). Nous verrons par la suite si cette contamination a pu influencer les valeurs des rapports moléculaires et des rapports isotopiques. En effet, une source de contamination unique et importante en amont peut supplanter celles situées en aval. L'utilisation des rapports moléculaires et isotopiques visera à identifier les sources d'émission potentielles.

2. Teneurs en HAP des matières en suspension

2.1 Evolution qualitative et quantitative selon la charge solide des 16 HAP.

Quatre campagnes de prélèvements d'eau ont été effectuées aux cours de deux saisons thermiquement très contrastées : l'été et l'hiver 2015 (celui de la période de campagne de prélèvement de sédiment), soit deux hors ruissellement en période de temps sec, et deux suivant un épisode de temps de pluie ayant occasionné du ruissellement superficiel. Des matières en suspension ont également été récupérées et analysées selon la méthode décrite au chapitre II. Les résultats complets sont donnés dans l'annexe 9.

La charge en matières en suspension (MES) présente une très grande variabilité selon les saisons, les sites, mais surtout les conditions météorologiques de temps pluie ou de temps sec. Les concentrations en MES vont de moins de 10 mg/L à plus de 720 mg/L selon les sites et les saisons. La concentration moyenne en MES est plus importante en hiver qu'en été (178 vs 42 mg/L), de même que lors des épisodes de lessivage de temps de pluie par rapport à ceux de temps sec (179 vs 28 mg/L). Leurs teneurs en HAP sont calculées à partir de l'extraction et de l'analyse totale de tous les filtres utilisés par site (figure III.7).

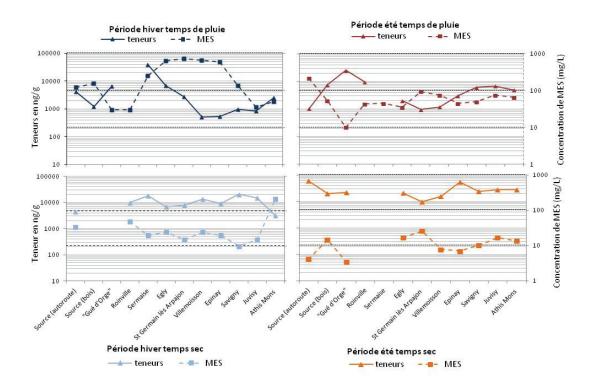


Figure III.7 Concentrations en MES et teneurs totales en HAP.

Une très grande variation de la teneur totale en HAP est également observée sur l'ensemble des échantillons avec des valeurs allant de 509 à plus de 59 000 ng/g de MES. Ces valeurs sont supérieures à celles calculées dans différents cours d'eau nationaux mais restent inférieures à celles pouvant être observées dans les zones les plus contaminées à l'échelle globale (tableau III. 3). Une très grande variabilité des teneurs est également observée selon les saisons et les conditions météorologiques.

Une représentation en box plot par site et saison est donnée en figure III.8. Une relation est observée entre la chute de la teneur en HAP et la variation de la concentration en MES. Un test de corrélation de Pearson a été effectué afin de vérifier si l'augmentation de MES pourrait provoquer une diminution de la quantité de HAP dans les échantillons (corrélation négative forte), ou au contraire une augmentation (corrélation positive forte. L'hypothèse h0 est formulée de la façon suivante : il y a une corrélation (positive ou négative) entre la concentration en MES et les teneurs en HAP. Le test donne un résultat de h=-0,058, soit une corrélation faible négative (avec $\alpha=0,05$, p=0,001).

Tableau III-3 Exemple des teneurs en HAP de MES en France et à travers le monde

Zone géographique / bassin versant	Nombre de HAP considérés	Somme des teneurs (ng/g)	Référence
Seine	16	1500-7400	Ollivon. et al., 1995
Rhône	12	420-6000	Bouloubassi et Saliot, 1991
	12	0-7100	Sicre et al., 2008
Estuaire de la Gironde	17	20-4900	Budzinski et al., 1997
Chine, Weihe	16	3557-147 907	Chen et al., 2015
Pologne, Odra	16	15 811-138 350	Wolska et al., 2003

Il y a donc, dans notre cas, une relation très légère d'autocorrélation selon le test. Mais le résultat n'est pas considéré comme suffisamment important pour être significatif (h inférieur à -0,5). Ainsi le test ne permet pas de conclure sur une relation entre la charge solide et la teneur en HAP. Une observation fine saison par saison de la figure III. 7 montre clairement une corrélation négative entre les teneurs et la charge solide. L'apport de particules minérales d'origine terrigène lors des épisodes de ruissellement et l'homogénéisation des particules de l'amont vers l'aval pourraient expliquer cette tendance saisonnière en tous points du cours de l'Orge. Cette corrélation s'observe, par exemple, sur la période hiver en temps de pluie entre les sites de Sermaise à Villemoisson où les teneurs diminuent de 39 000 ng/g à 509 ng/g alors que la concentration en MES augmente de 30 mg/L à plus de 700 mg/L.

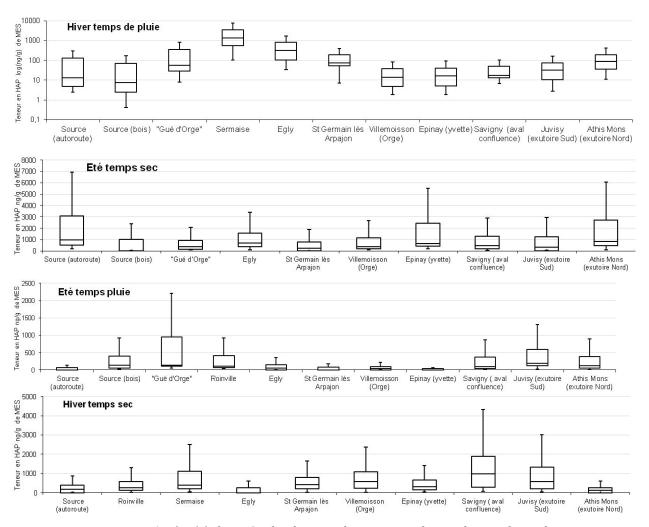


Figure III.8 Teneurs en HAP (ng/g) de MES selon les sites, les saisons et les conditions climatologiques. Les boites à moustaches ne représentent pas les valeurs maximales abérantes.

Un autre test a été effectué saison par saison en temps de pluie et en temps sec. Dans chacun de ces cas, la valeur-p est supérieure au seuil fixé, ce qui ne permet pas de conclure sur la présence d'une corrélation prédictive entre les concentrations en MES et leurs teneurs en HAP. Cependant ce test a des limites: il a tendance à surestimer l'importance des valeurs extrêmes et à mal définir des corrélations lorsque les jeux de données sont relativement restreints. Un lissage des données et un plus grand nombre de prélèvements permettraient d'améliorer le traitement statistique.

Une mesure de la matière organique (MO) a été effectuée par perte aux feux sur l'ensemble des échantillons de MES. Le taux de M.O est présenté dans la figure III.9.

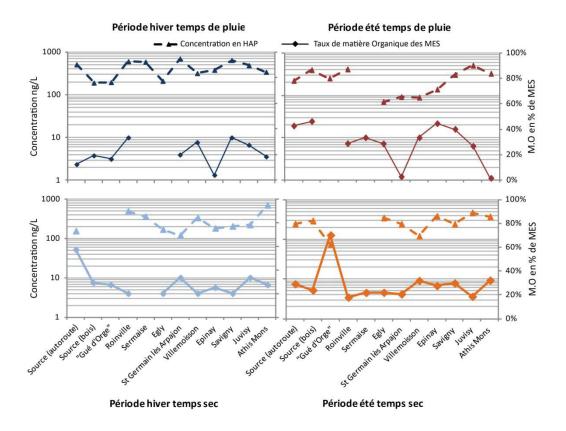


Figure III.9 Taux de matière organique (M.O) des MES (%) en fonction des sites.

Le taux de M.O est, en moyenne, supérieur en été avec 29% de la composition de MES contre 24% en hiver. La période été en temps de pluie est celle qui possède le taux moyen de M.O le plus élevé (30%) alors que la période hiver en temps de pluie a le plus faible taux (22%). Cet écart peut s'expliquer par l'élévation de la température de l'eau permettant un développement bactérien rapide et par l'augmentation de la quantité de MES d'origine terrigène en hiver. En effet, la concentration moyenne de MES est plus grande en hiver qu'en été (96 mg/L contre 175 mg/L) tout comme la concentration M.O (28 mg/L en été contre 41 mg/L en hiver). Cependant, il n'y a pas de corrélation entre le taux de M.O dans les MES et les teneurs en HAP.

2.2 Variabilité saisonnière et de conditions hydriques

Le tableau III.4 montre les variations de température ainsi que la pluviométrie pendant la période de prélèvement et de débits des rivières pendant les prélèvements. Les variations de débits sont données pour la ville de Saint Chéron située juste après le point

de prélèvement Sermaise alors que le site Morsang sur Orge se situe après la confluence entre l'Orge et l'Yvette. Ce dernier représente assez bien le débit cumulé de tous les cours d'eau du bassin versant de l'Orge. Logiquement, les débits de temps sec sont plus importants en hiver qu'en été où les phénomènes d'évapotranspiration empêchent une bonne infiltration dans les sols et donc sa restitution lente dans les cours d'eau. L'épisode de pluie observé en période estivale est plus intense qu'en période hivernale, ce qui explique l'écart supérieur en été de débit.

Tableau III-4 Paramètres hydrique et thermique pendant les périodes de prélèvement.

débit en m³.s ⁻¹				moyenne	ture de l'air mensuelle C)	Lame d' l'évènemer (mr	nt pluvieux
	temps	Saint Chéron (amont)	Morsang sur Orge (aval)	Chartre	Orly	Chartre	Orly
hiver	sec	0,26	2,55	6	7	8.3	10.3
į	pluie	0,37	4,84	0	,		10.3
été	sec	0,15	1,73	16	19	18.0	21.2
ét	pluie	e 0,49 9,74	18	10.0	21.2		

Hiver en temps sec

Précédant de 24h ceux de temps de pluie, ces échantillons de temps sec présentent des teneurs très homogènes en comparaison des prélèvements par temps de pluie (figure III.8). Les teneurs en HAP des MES sont en moyenne plus élevées que celles du temps de pluie avec des valeurs comprises entre <LQ et 4000 ng/g et une moyenne de 723 ng/g. En absence de ruissellement, le transfert de particules est moindre mais ces dernières présentent des teneurs plus élevées en HAP, probablement en raison des augmentations de leur teneur en carbone organique et de leur capacité d'adsorption. Trois sites se démarquent par des teneurs plus élevées que les autres : Sermaise, Savigny et Juvisy.

Le site de Sermaise, situé juste après la ville de Dourdan, est un petit bourg à l'habitat relativement dense, ce qui explique ses teneurs allant de LQ à plus de 10 000 ng/g et une moyenne de 1201 ng/g. Le site de Sermaise présente une charge en MES deux fois plus faible que celle du site de Saint Germain lès Arpajon.

Le site d'Egly, avec des teneurs comprises entre la LQ à 4621 ng/g (avec une moyenne de 450 ng/g), est moins contaminé HAP que celui de Sermaise. Or ce site est soumis à une pression urbaine similaire à celui de Sermaise. En effet, il n'y a pas d'autres agglomérations aussi denses que celle de Dourdan jusqu'à Arpajon (site en aval d'Egly). Les quantités totales de HAP présents dans le cours d'eau sont donc stables sur ce tronçon de rivière. Deux éléments peuvent expliquer la diminution des teneurs en HAP des MES : l'Orge se mélange à un plan d'eau à l'entrée d'Egly, et enfin le site d'Egly est plus concentré en MES que celui de Sermaise. Dans les deux cas, cela pourrait faire diminuer les teneurs par effet de dilution.

Un écart important est observé entre Juvisy, qui a des teneurs entre LQ et 3628 ng/g et une moyenne de 981 ng/g, et Athis Mons, qui a des teneurs entre LQ et 717 ng/g pour une moyenne de 212 ng/g. Encore une fois, l'homogénéisation des HAP avec une forte concentration en MES fait diminuer les teneurs.

Hiver en temps de pluie

Pour cette série, la figure III.8 montre une forte variation des teneurs selon les sites, mais également au sein de chaque site. Quatre zones ont pu être identifiées.

Tout d'abord les sites Source autoroute et Source bois ont des teneurs comprises entre <LQ et 300 et 200 ng/g par HAP pour une moyenne de 425 ng/g. La source autoroute a logiquement des teneurs plus élevées que la source située dans le bois.

Ensuite, les sites plus en aval compris entre « Gué Orge » et St-Germain lès Arpajon présentent des teneurs comprises entre 20 ng/g et plus de 7000 ng/g par HAP, avec une augmentation jusqu'à un pic à Sermaise, puis une diminution des teneurs. Les variations des teneurs présentent une tendance évolutive analogue à une contamination ponctuelle en cours de déplacement au sein de l'Orge. Si le pic à Sermaise était dû à une contamination issue d'une source d'émission diffuse ou continue, les teneurs des MES seraient à un niveau plus élevé sur tout le profil après la zone d'émission. Sauf dans le cas de l'hypothèse où la source a commencé à émettre pendant la période de collecte des échantillons. L'arrivée du front de contamination à Egly serait observée et les plus fortes teneurs au « Gué d'Orge » pourraient être expliquées par la présence d'une source

d'émission inconnue ponctuelle avant ce site. Mais cette hypothèse est vite écartée, car le site « Gué d'Orge » a des teneurs plus faible que Sermaise tout en étant situé dans une zone isolée : faiblement peuplée, sans grande source d'émission proche (industrie, brûleur collectif etc...). Une station d'épuration traitant pour 40 000 équivalent habitants située à d'Olainville rejette ses eaux entre les sites d'Egly et de St Germain lès Arpajon. Les sites étant très rapprochés, il semblerait que les rejets de la station aient provoqué un effet de dilution.

Les sites compris entre Villemoisson et Juvisy présentent des teneurs relativement faibles, 100 ng/g par HAP avec une faible dispersion des teneurs individuelles. Ces sites sont ceux qui disposent de la concentration de MES la plus élevée de la période hiver de temps sec. La campagne de prélèvement ayant été effectuée quelques heures après une pluie légère suivie d'une forte averse le matin du prélèvement (précipitations cumulées sur 24 h à Bure sur Yvette : 10,2 mm), l'hypothèse que le prélèvement ait pu être effectué sur le front de déplacement d'une lame d'eau a été émise. Cependant, le bassin versant dispose de 2 sites de mesures de débit automatisées à Saint Chéron (situé à 1 Km en aval de Sermaise) et Morsang sur Orge (proche de Savigny) et les relevés de débits montrent que le maximum de débit a été dépassé depuis plus de 6h au moment des prélèvements. Cette hypothèse est donc rejetée.

Enfin, les teneurs observées sur le site d'Athis Mons sont plus élevées que sur le précédent groupe de sites, et du même ordre que celle du site de St Germain lès Arpajon, avec des valeurs allant de <LQ jusqu'à 944 ng/g. Ce site étant situé en aval immédiat du rejet pluvial de l'aéroport d'Orly, la différence de teneurs entre Athis Mons et Juvisy confirme un apport de polluants lié aux activités aéroportuaires.

Eté en temps sec

Avec une teneur moyenne (Σ 16) de 1974 ng/g et des valeurs inférieures à la LQ ou dépassant plus de 20 000 ng/g, cette campagne est celle dont les teneurs en HAP restent les plus élevées. La figure III.8 montre aussi que la série a la plus faible variabilité intersites. En écartant les sites présentant les teneurs extrêmes soit : source autoroute, Saint Germain lès Arpajon et Epinay, les teneurs obtenues oscillent entre la LQ et 14 238 ng/g et traduisent une variabilité importante des composantes moléculaires. A part les

sites Sources autoroute et « Gué d'Orge », les concentrations en MES sont, par contre, relativement constantes.

La moyenne du site Source autoroute est de 3951 ng/g pour des teneurs individuelles allant de la LQ à plus de 25 000 ng/g et la teneur totale des 16 HAP de plus de 59 000 ng/g. Une fois encore, les taux de MES sont faibles par rapport à ceux enregistrés à la Source bois. Ceci résulte de la forte teneur en HAP pour une faible charge solide extraite.

La moyenne du site Saint Germain lès Arpajon est de 732 ng/g pour des teneurs allant de LQ à 3720 ng/g et une somme des 16 HAP de 9519 ng/g.

La moyenne du site d'Epinay est de 4264 ng/g pour des teneurs allant de la LQ à plus de 28 000 ng/g et une somme des 16 HAP de 55 428 ng/g.

Eté en temps de pluie

Avec des teneurs allant de la LQ jusqu'à plus de 6000 ng/g par HAP pour une moyenne de 274 ng/g, cette série est la moins concentrée de toute la campagne d'échantillonnage. Cette série peut être séparée en quatre tronçons : Source autoroute/ Source bois à Roinville/ Egly - Epinay/ Confluence entre la Seine - Orge.

La Source autoroute présente des valeurs allant de la LQ à 792 ng/g avec une moyenne de 105 ng/g. Ce site est alimenté par un déversoir d'un bassin de collecte d'eau de ruissellement routier. L'eau collectée en été est en effet très turbide, d'une couleur jaune claire, et chargée de colonies filamenteuses de microorganismes qui peuvent dégrader les molécules.

Les sites Sources bois et « Gué d'Orge » sont moins contaminés mais ont des concentrations en MES très faibles par rapport au site Source autoroute, jusqu'à un facteur 90 pour le « Gué d'Orge ». Ceci contribue à des teneurs relativement élevées avec, par exemple, des valeurs allant de la LQ à plus de 2000 ng/g et une moyenne de 322 ng/g pour le bois.

Les deux dernières sections n'affichent pas de particularités. La section commençant à Egly et comprenant quatre sites a des teneurs de l'ordre de 70 à 250 ng/g par molécule de HAP. La dernière section, située dans la zone la plus urbanisée, présente des teneurs

de l'ordre de 80 à plus de 1000 ng/g. Les teneurs de la dernière section concordent avec la densité de population et des activités urbaines.

Bilan annuel

Une tentative de calcul des flux de MES et de HAP au sein du bassin versant au point de Saint-Chéron (surface de bassin versant couvert : 108 km²) et de Morsang sur Orge (922 km²) a été effectuée. Les flux ont été calculés à partir de 4 situations spécifiques : période chaude définie par des températures moyennes journalière au-dessus de 10°C, et donc où l'effet de chauffage sera négligeable et une période froide pour des températures moyennes journalières en dessous de 10°C (avec chauffage). Pour chacune de ces périodes, des données météorologiques ont été récupérées afin d'estimer la durée de temps de pluie et la durée de temps sec. Il y a, en moyenne 85 jours « secs » et 98 jours de pluie pour la période chaude contre 80 jours « secs » et 102 jours de pluie pour la période froide (Données Météo France). Les concentrations en MES ainsi que les teneurs en HAP des sites de Sermaise et de Savigny sont utilisées pour le calcul des flux. Les flux de MES exportés sont de 10,7 T.km².an⁻¹ à Morsang sur Orge, ce qui est cohérent avec les données de David Gateuille dans le bassin versant de l'Orgeval à l'Est de Paris avec des flux allant de 4,88 à 18,9 T.km².an⁻¹ (Gateuille, 2013) et du bassin versant du Bébec (Motelay-Massei, 2003) avec des flux sortant de MES de 4,5 T.km².an⁻¹. Les données des flux de HAP associées au MES sont indiquées dans le tableau III.5. La majorité du flux de HAP exportés se réalise à partir de la zone la plus urbanisée du bassin versant. En effet, seul 1,66 sur 59,17 kg.an⁻¹ des HAP sont drainés dans la zone la plus agricole et forestière du bassin versant. La quantité moyenne de HAP drainés pour une surface de 922 km² à Morsang sur Orge est de 64 g.km², ce qui est comparable à la valeur rapportée par Gateuille (2013) avec 30,7 g.km² pour le bassin versant de l'Orgeval qui est bien moins urbanisé. Il faut cependant noter qu'une partie des eaux de ruissellement s'écoulant sur la partie la plus en aval du bassin versant n'est pas prise en compte pour le calcul des flux. Ces eaux sont en effet collectées et dirigées vers les stations d'épuration du SIAAP les rejetant en dehors de l'exutoire du bassin versant.

Tableau III-5 Calcul des flux par saison et par épisode pour les sous bassins versants définis à Saint-Chéron et Morsang sur Orge

Flux de Σ 16HAP	Saison	chaude	Saison froide		
en kg.an-1	Saint-Chéron	Morsang sur Orge	Saint-Chéron	Morsang sur Orge	
Sec	0.38	3.07	0.30	3.60	
Pluie	0.29	25.05	0.68	27.45	
Totale	0.67	28.12	0.98	31.05	

2.3 Teneurs individuelles et contribution massique

Les teneurs individuelles des 16 HAP sont représentées site par site et pour chaque saison dans l'annexe 10 (1 à 4). Les observations sont semblables à celles décrites pour les milieux sédimentaires avec quelques remarques suivantes. Contrairement aux résultats sur le milieu sédimentaire, une présence non négligeable de HAP légers est observée, bien qu'avec des teneurs inférieures à celles des HAP de poids moyen et lourd. Ce sont encore une fois les HAP de masse moyenne qui sont les plus abondants dans l'ensemble des échantillons. Un ensemble de quatre HAP semble expliquer les pics locaux de pollution. C'est notamment le cas du phénanthrène, du fluoranthène, du pyrène et du benzo(k)fluoranthène. Cet ensemble de pics forme l'essentiel d'un profil qui est permanent en tous sites et toutes saisons.

Les proportions massiques de chaque HAP sont présentées dans les Annexes 11-(1 à 4). Il existe une forte analogie entre les profils des MES et les profils observés pour les échantillons sédimentaires. Par exemple, les HAP largement majoritaires sont le phénanthrène, le benzo(k)anthracène et le pyrène. Cependant des différences sont observables, notamment en ce qui concerne la période hiver en temps de pluie entre les sites Egly et Saint Germain lès Arpajon.

Ayant des données plus complètes pour les MES que pour le sédiment, une analyse en composante principale peut être utilisée pour chercher des correspondances entre les

sites et les proportions massiques à chaque site. Pour cela, toutes les données ont été centrées réduites avant d'être traitées par une analyse en composante principale (type covariance). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différence entre les sites. Les axes F1 de chaque ACP (une par série d'échantillons) explique 86 à 95% de la variance et les F2 entre 5 à 12% supplémentaire. L'ensemble des sites se situe entre 0,89 à 0,99 sur la F1. Il ne semble donc pas avoir de différence significative entre sites. Cela donne néanmoins un indice sur les sources principales de contamination de l'ensemble des sites, sachant que sur l'un des sites, la seule source de contamination possible est une autoroute.

3. Dépôts atmosphériques

Les collectes de dépôts atmosphériques se sont effectuées entre le 21 mars 2016 et le 13 mai 2016. Les températures minimales et maximales, ainsi que la pluviométrie durant la campagne d'échantillonnage sont données dans la figure III. 10. Les températures sont restées assez proches des normales saisonnières pour les mois de mars (12,2°C) et avril (15,6 °C). Pour le mois de mai, toutefois, elles ont souvent dépassé celles de sa moyenne décennale (19,6°C). Les précipitations du mois de mars ont été deux fois plus importantes que celles des normales saisonnières, avec 104,5 mm pour une pluviométrie de 52,2 mm. Le contraire est observé pour le mois d'avril avec des précipitations cumulées de 40 mm pour une normale de 49,5 mm. Enfin, le mois de mai a été particulièrement marqué par ses précipitations approchant le record avec 192 mm contre une normale de 62 mm. Dans ces conditions, en raison des températures moyennes et de la très forte pluviométrie, une faible contamination en HAP est attendue (faible production et une grande dilution).

Les échantillons prélevés ont été extraits puis regroupés afin d'obtenir des volumes équivalents pour faciliter l'analyse, le but étant de collecter la plus grande quantité de HAP afin de pouvoir réaliser des analyses isotopiques sur ces prélèvements. Cependant, la quantité obtenue n'a pas toujours été suffisante pour réaliser les tests envisagés.

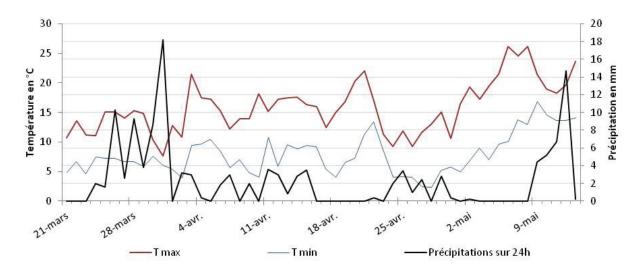


Figure III.10 Variations des températures et des précipitations pendant la période de prélèvements.

Les données détaillées sur les retombées totales sont données dans l'annexe 12. Les principales informations sont données dans le tableau III.6. Pour rappel, la collecte d'eau météoritique (protégée par un système empêchant les dépôts de poussières et particules hors période de pluie) a été définie comme « retombée humide ». Les retombées sèches sont donc par opposition une collecte des particules et poussières exclusivement déposées par temps sec. Les retombées totales sont collectées grâce à une jauge Owen.

Pour les retombées totales, les concentrations des composés varient de 0,08 à 17,77 ng/L avec 79,21 ng pour la somme des 16 HAP et inférieur à la LQ à 10,64 ng/L pour les retombées humides, avec 51,36 ng/L pour la somme des 16 HAP. Les concentrations moyennes des retombées totales et humides sont du même ordre de grandeur, avec 4,95 ng/L pour les retombées totales, contre 3,42 ng/L pour les retombées humides. Ces valeurs concordent avec les précédentes mesures puisque les concentrations allaient de 22 à 2103 ng/L avec une médiane à 98 ng/L (Σ15HAP) (publication en cours,(Elodie Moreau-Guigon et al., 2017). La fraction humide des échantillons permet d'expliquer de 9 à 88% de l'échantillon total avec deux surestimations à 169 et 173%. Ces résultats peuvent être comparés à ceux des retombées humides mesurées par le réseau MERA (observatoire national de Mesure et d'Evaluation en zone Rurale de la pollution Atmospherique à longue distance.) dans un milieu rural proche du village de Verneuil en Bourbonnais. Les données ont été récupérées pour l'intégralité de l'année 2014 pour la somme des 7 HAP suivants : benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène, les isomères (b, j, k) du benzofluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-cd)pyrène. concentrations moyennes vont de 1,98 ng/L à 33,41ng/L avec une médiane à 10,51ng/L. Ces mesures montrent une forte dépendance des concentrations aux saisons avec une moyenne de 17,79 ng/L en hiver contre 5,60 ng/L en période estivale. Les concentrations moyennes observées en milieu rural sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur Paris pour les Six HAP communs aux deux travaux. En effet, seul le benzo(j)fluoranthène n'est pas étudié dans notre cas. Pour ces 6 HAP, les concentrations moyennes vont de 1,73 ng/L à 28,48ng/L avec une médiane à 9,41 ng/L pour le site de Verneuil en Bourbonnais contre des moyennes de 3,13 à 43,87 ng/L pour Paris. Sans surprise, le site rural est moins contaminé que le site urbain.

Les retombées sèches n'ont pas pu être pesées à cause de la trop faible quantité récoltée. L'extraction s'est déroulée directement avec le liquide de récupération. Les résultats sont donc donnés pour l'ensemble des échantillons. Les valeurs vont de la LQ à 18,72 ng de HAP récoltés et 111 ng pour la somme des 16 HAP pour la totalité de la durée de récolte.

Tableau III-6 Résumé des différentes retombées récoltées. Les proportions des retombées humides/totales sont calculées à partir des concentrations en (ng/L) sur le prélèvement total.

	Somme retombées totales		Somme retombées humides		Retombées sèches		Humide / totale
composés	Quantité (ng)	Concentration (ng / L)	Quantité (ng)	Concentration (ng / L)	Quantité (ng)	Flux journalier ng/m²/J	Proportion (%)
volume récolté (L)	5	4,25		5,58			
Naphtalène	64,41	1,19	11,46	2,05	5,28	5,66	173%
Acénaphtylène	21,99	0,41	1,79	0,32	0,64	0,24	79%
Acénaphtène	19,58	0,36	3,41	0,61	1,41	0,52	169%
Fluorène	63,57	1,17	5,68	1,02	2,45	0,91	87%
Phénanthrène	963,98	17,77	45,59	8,17	17,27	6,40	46%
Anthracène	74,38	1,37	3,14	0,56	1,77	0,65	41%
Fluoranthène	838,95	15,46	59,35	10,64	17,74	6,57	69%
Pyrène	795,82	14,67	51,72	9,27	15,89	5,89	63%
Benzo (A) anthracène	211,81	3,90	13,63	2,44	7,02	2,60	63%
Chrysène	203,68	3,75	16,03	2,87	7,22	2,67	77%
Benzo (b) fluoranthène	673,20	12,41	50,85	9,11	18,72	6,93	73%
Benzo (k) fluoranthène	74,85	1,38	4,99	0,89	-	-	65%
Benzo (A) pyrène	76,06	1,40	0,67	0,12	0,37	0,14	9%
Indéno (cd) pyrène	103,29	1,90	9,32	1,67	3,16	1,17	88%
Dibenzo (ah) anthracène	4,09	0,08	-	-	-	-	-
Benzo (ghi) pérylène	107,56	1,98	8,95	1,60	2,71	1,00	81%
Σ 16 HAP	4297,23	79,21	286,58	51,36	111,65	41.35	

Cette valeur parait faible au vu des 4300 ng d'HAP collectés pour la même période pour les retombées totales et des 2900 ng pour les retombées humides (valeurs pondérées à la quantité d'eau récoltée). Cela correspond à un flux de dépôt sec de 41,35 ng/m²/j. Ce flux est aussi bien inférieur à la valeur minimale observée dans une zone urbaine comme

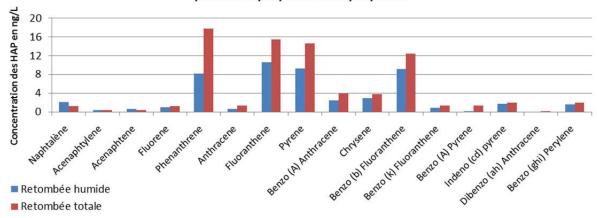
par exemple à Taranto en Italie où les flux vont de 87 à 476 ng/m²/j (Amodio et al., 2014), ou encore à Mumbai en Inde avec des flux de dépôts de 170 à 2690 ng/m²/j (Sahu et al., 2008).

Les retombées totales, humides et sèches présentent le même spectre de distribution que pour les MES et le sédiment, avec la présence de maximum locaux en phénanthrène, fluoranthène et benzo(b)fluoranthène (Figure III. 11). Il y a cependant de nettes différences de composition. En effet, dans le cas des retombées atmosphériques, la proportion de phénanthrène est bien plus élevée que dans les MES, de même que la proportion massique du chrysène est moins importante que celle dans les MES. La grande abondance du naphtalène sur les échantillons de retombées sèches parait peu vraisemblable compte tenu de la volatilité et de sa demi-vie lorsqu'il est exposé aux rayonnements ultraviolets. Cette aberration analytique montre qu'une grande vigilance sur les résultats est nécessaire, surtout sur les composés les plus volatils dont l'analyse est parfois difficile. Les données obtenues pour les retombées sèches et humides à Paris sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues sur le site urbain de Higashi-Hiroshima mais inférieures à celles de la banlieue de Boston (Nahant) et d'un site plus isolé au Nord des USA (Wolf Neck) (Tableau III.7). Cette différence est principalement causée par les différences d'urbanisme mise en place au sein de chaque pays mais surtout par des différences de climat, notamment de la pluviométrie.

Tableau III-7 Exemple de flux de dépôt de HAP de retombées atmosphériques sèches et humides à travers le monde

Site	Milieu	HAP considéré	Période de prélèvement	Pluviométrie (mm. période)	Humide (ng.m ⁻² cm ⁻¹)	Sec (ng m ⁻² h ⁻¹)	Référence
Nahant, USA	urbain	16	Mars 1998 -	-	720	95	Golomb et al.,
Wolf Neck, USA	péri-urbain	16	Avril 2000	-	831	9,3	(2001)
Brno, République tcheque	péri-urbain	15	Mai 2006 - juin 2008	187	5,82	-	Škrdlíková et al.(2011)
Higashi- Hiroshima, Japon	urbain	16	Juin 2000 - juin 2001	360.5	55	3,2	Ozaki, et al.(2006)
Paris, France	urbain	16	21 Mars - 13 Mai	15.76	103	1,72	Notre étude

Concentrations indivuelles dans les dépôts totaux et de temps humide sur la période 21/03/2016 au 13/05/2016



Quantité déposée par molécule lors des épisodes de temps sec du 21/03/2016 au 13/05/2016

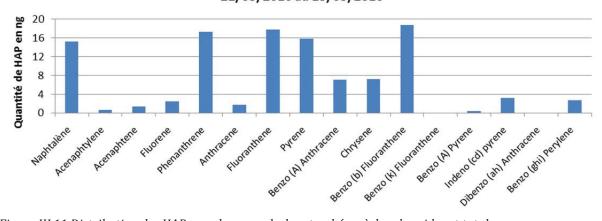


Figure III.11 Distribution des HAP pour les cumuls de retombées sèches, humides et totales

Les détails, échantillon par échantillon, pour les retombées totales sont donnés dans l'annexe 12 et représentés dans la figure III.12.

Pour le prélèvement du 23 mars : les concentrations vont de <LQ à 12,77 ng/L avec une moyenne de 2,73 ng/L et une somme des 16 HAP de 40,90 ng/L.

Pour le prélèvement du 29 mars : les concentrations vont de <LQ à 24,76 ng/L avec une moyenne de 7,56 ng/L et une somme des 16 HAP de 113,41 ng/L.

Pour le prélèvement du 1^{er} avril : les concentrations vont de <LQ à 20,03 ng/L avec une moyenne de 4,96 ng/L et une somme des 16 HAP de 69,47 ng/L.

Pour le prélèvement du 18 avril : les concentrations vont de <LQ à 12,97 ng/L avec une moyenne de 3,81 ng/L et une somme des 16 HAP de 57,13 ng/L.

Enfin, pour le prélèvement du 13 mai : les concentrations vont de <LQ à 28,88 ng/L avec une moyenne de 6,61 ng/L et une somme des 16 HAP de 105,68 ng/L.

L'évolution temporelle des valeurs est plutôt cohérente. En effet, le prélèvement du 23 mars a été effectué après une petite averse, après un temps sec de 13 jours, et donc avec un faible potentiel de récupération. De plus des chauffages pourraient encore être en fonction à cette période de l'année à cause de températures moyennes relativement douces. Au contraire, le prélèvement du 29 mars, bien qu'il ait pu être dilué par la quantité d'eau récoltée, a été effectué après une période de temps sec de 15 jours.

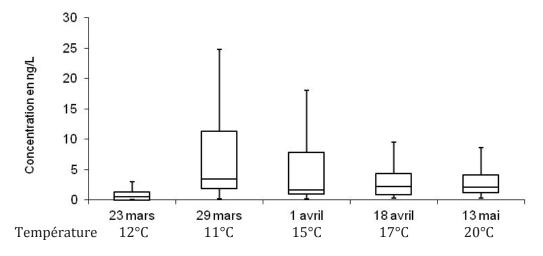


Figure III.12 Représentativité des concentrations en HAP et température moyenne sur 3 jours pour les différents échantillons de retombées totales.

En plus de la durée de la période de dépôt sec, l'atmosphère a pu être fortement lessivée pendant cette pluie intense et continue. La diminution progressive des concentrations du 1er et du 18 avril s'explique par le fait qu'une pluie fine et presque discontinue est ensuite tombée jusqu'au 16 avril. Cela a grandement influé sur la diffusion des HAP dans l'atmosphère, rabattant au sol les HAP dès leur émission et diluant ceux encore présents dans l'atmosphère. A cause des fortes températures (20°C en moyenne journalière), le chauffage urbain a été très fortement diminué, ce qui pourrait expliquer les faibles concentrations en HAP du prélèvement du 13 mai. A cette période, une grève dans plusieurs secteurs d'activités était en cours et les activités industrielles ont été perturbées. La plupart des brûleurs et des incinérateurs autour de Paris étaient à l'arrêt, notamment le plus grand : l'incinérateur d'Ivry à 3,5km du site. Les pluies suivantes ont probablement pu lessiver une quantité plus faible de HAP dans l'air à cause des précédentes fortes pluies d'avril.

Cependant, le manque de données empêche une bonne interprétation des variations de concentrations des HAP durant la période de prélèvements.

4. Synthèse

Les teneurs en HAP dans les sédiments varients de LQ à 1100ng/g. Elles sont plus élevées en été qu'en hiver et en temps sec qu'en temps de pluie. Cela peut être expliqué par l'apport de MES terrigène pauvre en HAP. La contamination des sites s'explique par la densité de population jusqu'à un seuil de 3 000 habitants/Km². Une forte similitude des profils de contamination est observée entre chaque site et selon les saisons. Les molécules dominantes sont le Benzo(k)fluoranthène, le Benzo(b)fluoranthène, le Fluoranthène et le Pyrène.

La concentration en MES est plus élevée en hiver qu'en été avec des valeurs moyennes de 178 mg/L en hiver contre 42 mg/L en été.

Une très grande variation des teneurs en HAP dans les MES est observée sur l'ensemble des échantillons (509 à plus de 59 000 ng/g de MES). Cette variation est corrélés de façon négative avec la concentration en MES. L'apport de matériaux terrigènes pauvres en HAP expliquerait ce phénomène.

Les prélèvements de dépôts atmosphériques ont été effectués pendant un début de saison estival particulièrement pluvieuse. Les concentrations moyennes des retombées totales et humides sont du même ordre de grandeurs que celles obtenues par de précédentes mesures. La fraction humide des échantillons permet d'expliquer la majoritée de l'échantillon totale, signifiant que la majorité des HAP atmosphérique sont récoltés pendant les temps de pluies.

Les niveaux de contaminations en HAP sont suffisaments élevés pour utiliser les méthodes de traçage précédement définies.

Deux essais de traçage ont été effectués au cours de ce travail. Le premier utilise les rapports moléculaires et le second les rapports isotopiques. Le prochain chapitre traitera des rapports moléculaires.

CHAPITRE IV ESSAIS DE TRAÇAGE À PARTIR DES RAPPORTS MOLÉCULAIRES

IV. Essais de traçage à partir des rapports moléculaires

Au cours du chapitre précédent, nous avons observé que les spectres de composition sont relativement homogènes sur l'ensemble des échantillons. Les faibles variations de composition entre chaque site à chaque campagne ne nous permettent pas d'établir un lien avec des sources potentielles d'émission. Cette faible différence de composition selon les sites pourrait s'expliquer par la multiplicité des sources au sein du bassin versant de l'Orge. Un outil comme le rapport moléculaire peut être utile pour mieux caractériser l'origine de cette contamination. Les rapports moléculaires sont des outils à priori efficaces permettant de caractériser les sources qui génèrent une évolution qualitative et quantitative de la contamination. Chaque rapport permet de donner une information sur le type de processus d'émission ou la nature des combustibles. Un ensemble de huit rapports a été testé dans le cadre de cette recherche. Ces choix ont été justifiés dans le chapitre I. Par choix graphique, à chaque fois que cela était possible, les seuils affichés dans les différentes figures correspondent à la limite exclusive spécifique à une source. Par exemple, pour le rapport PHE/ANT, la source peut être considérée comme pyrolytique si la valeur du rapport est inférieure à une valeur seuil variable entre 4 et 10. La valeur 4 a cependant été sélectionnée car elle s'avère être la plus discriminante. Les huit rapports ainsi que leurs valeurs seuils permettant de séparer chaque catégorie de sources sont donnés dans le tableau IV. I.

Dans ce chapitre, les résultats de ces analyses sont présentés selon un test de mesure relatif à l'identification de sources pyrolytiques, à partir de trois matrices : matières en suspensions, sédiments, et retombées atmosphériques. Après avoir décrit les résultats de chaque rapport pour chaque campagne, la variabilité de ceux-ci a été étudiée afin de déterminer lequel de ces rapports pourrait en effet permettre une bonne discrimination des principales sources de HAP selon les sites étudiés, les saisons, les conditions météorologiques. Les rapports ont ensuite été comparés entre eux afin d'évaluer la justesse de chaque rapport vis-à-vis de l'identification des modes de contamination (combustion, rejet) ou produit pouvant en être à l'origine (pétrole, bois, charbon...).

A l'exception des échantillons « sources de combustion», les analyses des rapports ont été effectuées en trois temps :

Dans un premier temps, les différents échantillons ont été examinés selon les rapports permettant une bonne discrimination entre sources pétrogéniques et pyrolytiques :

- phénanthrène/anthracène
- indéno(cd)pyrène/benzo(ghi)pérylène

Dans un deuxième temps, à partir des rapports permettant une séparation plus fine selon des sources pyrolytiques.

- -fluorène/fluorène+pyrène
- fluoranthène/fluoranthène + pyrène
- -benzo(b)fluoranthène/benzo(k)fluoranthène.

Enfin, selon des rapports plus spécifiques à des processus comme la photodégradation et la volatilisation séparant non seulement des sources pyrolytiques mais également indiquant l'influence de facteurs environnementaux et saisonnières.

- benzo(a)anthracène/benzo(a)anthracène + chrysène
- benzo(a)anthracène/benzo(a)pyrène
- benzo(a)pyrène/benzo(ghi)pérylène

Tableau IV-1 Synthèse des rapports exploités.

rapports moléculaire		PHE	IcdP	FLU	FLH	BbF	BaA	BaA	ВаР
Таррс	orts moleculane	\overline{ANT}	BghiP	(FLU + PYR)	(FLH + PYR)	\overline{BkF}	(BaA + CHR)	ВаР	BghiP
rce	pétrogénique	>15-30	<0,25	-	<0,4	-	<0,2	-	-
Source	pyrolytique	<4-10	>1	-	-	-	>0,35	-	-
	essence	-	-	>0,5	0,4-0,5	1,3	0,2-0,35	0,5-0,7	-
	diesel	-	-	<0,5	0,4-0,5	-	0,2-0,33	0,9-1,7	-
	bois	-	-	-	>0,5	0,9	-	1-1,5	-
stion	cokerie	-	-	-	-	3,7	-	-	-
combustion	aluminerie	-	-	-	-	2,5-2,9	-	-	-
00	créosote	-	-	-	-	1,2	-	-	-
	chauffage résidentiel	-	-	-	-	-	-	-	>1,25
	trafic routier	-	-	-	-	-	-	-	0,5-0,6

A noter que des valeurs basses ont été observées pour tous les échantillons lors de l'utilisation du rapport FLU/(FLU+PYR). Cela s'explique notamment par la faible récupération du fluorène pendant les extractions et par les pertes issues de l'évaporation. De fait, ce rapport ne sera pas présentement pris en compte.

1. Sources de combustion

Cinq résidus de combustion : essence, diesel, poussières de parking, suies de cheminée à bois, poussières de chaudières au gaz et fioul ont été prélevés par frotis à la spatule et quantifiés en HAP avant leur analyse isotopique. La vérification de la pureté de l'échantillon a été effectuée par analyse au CG-SM à l'exception de celle de l'échantillon fioul.

Une précision supplémentaire doit être apportée avant toute interprétation des résultats. Les échantillons prélevés sur chaque résidu de combustion ont été prélevés hors combustion et sont composés en partie de particules issues de la condensation de HAP. L'analyse des huit rapports a été effectuée pour toutes les sources excepté le résidu diesel. Celui-ci n'a pu être étudié pour trois des huit rapports utilisés en raison de teneurs trop faibles pour certains HAP. Les résultats des huit rapports sont présentés dans la figure IV.1 et dans l'annexe 13.

A partir de ces échantillons « sources de combustion », les valeurs des rapports permettant de caractériser l'influence des facteurs saisonniers et environnementaux ont été utilisées uniquement comme référence au regard des échantillons de sédiments et de matières en suspensions.

L'observation de la figure IV-1 permet de mettre en évidence tantôt une homogénéité, tantôt une diversité des résultats suivant les différents rapports. En effet, les rapports FLU/(FLU+PYR), BbF/BkF ainsi que BaA/(BaA+CHR) sont peu discriminants pour la plupart des sources testées contrairement aux autres rapports. Les interprétations échantillon par échantillon sont les suivantes :

Chaudière au gaz

Avec des rapports PHE/ANT, IcdP/BghiP et BaA/(BaA+CHR) respectivement de 3,54, 1,15 et 0,4, l'échantillon a été reconnu de façon cohérente comme issu d'une source pyrolytique. Il n'y a pas vraiment de rapport permettant de discriminer la production

d'une chaudière au gaz des autres sources pyrolytiques. A priori il n'y a, que peu d'études effectuées et publiées concernant les émissions de chaudières au gaz.

- Bois

De même que pour l'échantillon « chaudière au gaz », celui de cheminées au bois est bien qualifiées comme source pyrolytique par tous les rapports moléculaires. L'échantillon n'a pourtant pas été en adéquation avec les différents rapports correspondant à sa nature. En effet, les écarts au seuil sont tantôt faibles (0,44 contre 0,5 pour le rapport FLH/(FLH+PYR)), tantôt importants (2,20 contre 0,9 pour le BbF/BkF). Il peut y avoir deux raisons à cela. Premièrement, il existe une grande variabilité sur les résultats obtenus sur les différents rapports en fonction de la nature du bois brûlé et du type de foyer de combustion (Gonçalves et al., 2010 ; Guillon et al., 2013 ; Oros et al., 2006 ; Oros et Simoneit, 2001 ; Rogge, W; Hildemann, L; Glen, 1997). De plus, la grande diversité de bois (résineux, feuillus) utilisés dans le foyer considéré ne permet pas l'utilisation d'un seuil d'identification précis.

- Diesel - Essence

Les échantillons diesel et essence disposent d'une signature identifiée comme pyrolytique pour trois rapports moléculaires, et étonnamment comme mixte pour le diesel avec le rapport moléculaire PHE/ANT et pour l'essence avec les deux rapports moléculaires PHE/ANT et IcdP/BghiP. De plus, l'essence a été identifiée comme source pétrogénique par le rapport FLH/(FLH+PYR). Cette variabilité de rapport peut aisément s'expliquer par la méthode de collecte des échantillons. En effet, le prélèvement a été effectué sur un grand nombre de véhicules de motorisations et d'âges très différents. Lors du traitement des échantillons, des dépôts de texture collante ont été observés notamment pour l'échantillon « essence ». L'explication la plus plausible sur cette présence serait qu'une partie du combustible imbrûlé et se soit agrégé à la suie à l'intérieur du pot d'échappement.

Parking

L'échantillon « Parking » est reconnu quatre fois comme ayant une signature pyrolytique et une fois comme ayant une signature mixte (pétrogénique et pyrolytique). Cet échantillon se démarque des échantillons « essence » et « diesel » par une signature

pyrolytique plus marquée selon les rapports: BaP/BghiP, FLH/(FLH+PYR) et IcdP/BghiP, mais bien située entre les échantillons « essence » et « diesel » pour le rapport PHE/ANT. Le positionnement ayant été réalisé à 2m de hauteur il n'y a pas d'interférence pétrogénique, seules les suies de combustion ont pu se déposer à cette hauteur. La signature du parc de véhicule du parking se situe donc dans la limite haute des sources pyrolytiques.

Ces résultats permettent ici une bonne identification des sources pyrolytiques. Ils montrent que les seuils peuvent être utilisés comme méthode discriminant les sources pyrolytiques des sources pétrogéniques mais sûrement pas pour une identification précise des combustibles utilisés.

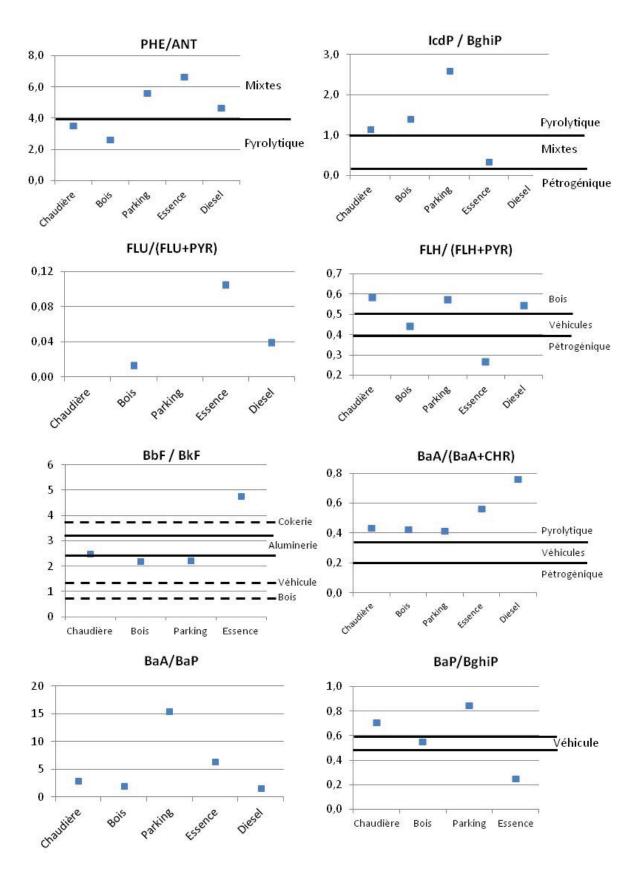


Figure IV.1 Représentation des huit rapports moléculaires pour les différentes sources. Les traits pleins délimitent les seuils entre deux sources, et les tiretés représentent les valeurs tendancielles pour chaque source selon la littérature. Les limites de seuil et valeurs tendancielles situées hors plage de mesure ne sont pas présentées dans les figures. Les valeurs utilisées sont celles affichées dans le tableau IV.1.

2. Sédiments

La fixation des HAP sur les sédiments permet, de façon relative, leur stabilisation en limitant leur dégradation photolytique dans l'eau (Page et al., 1999). Cette stabilité permet de conserver le spectre en HAP des MES jusqu'au sédiment. Les valeurs des rapports moléculaires déterminés correspondent donc à celles enregistrées après émission et selon les processus survenus au cours du transfert jusqu'à la rivière. La représentativité de cette matrice vis-à-vis des sources est ainsi dépendante de la plus ou moins grande complexité des voies et modes de transfert directs et indirects des HAP dans les cours d'eaux. L'ensemble des rapports effectués pour les sédiments sont présentés dans l'annexe 14.

2.1 Distinction entre sources pétrogénique et pyrolytique

Les valeurs des différents rapports moléculaires sont données sous la forme : moyenne d'une série ± leurs écarts types. Une projection des deux rapports PHE/ANT et IcdP/BghiP est présentée sur la figure IV.2.

Pour le rapport phénanthrène/anthracène (PHE/ANT) les valeurs calculées sont comprises entre 15 (seuil pétrogénique) et 4 (seuil pyrolytique). Un léger écart est observé entre la moyenne été de 7,53±3,18 et hiver de 5,57±2,00. La signature pyrolytique est plus forte en hiver qu'en été. L'utilisation du rapport indéno(cd)pyrène/benzo(ghi)pérylène (IcdP/BghiP) révèle une influence pyrolytique plus forte qu'avec le PHE/ANT. Seuls quelques sites ont une valeur (IcdP/BghiP) inférieure à 1 (4 pour l'hiver, 1 pour l'été). Des écarts très faibles entre la moyenne des rapports hiver (0,97±0,11) et été (1,15±0,09) sont observés. La dispersion des valeurs est plus forte pour la source PHE/ANT ce qui pourrait correspondre à une plus grande sensibilité de la part de ce rapports, en raison des différentes valeurs que peuvent prendre les différentes sources.

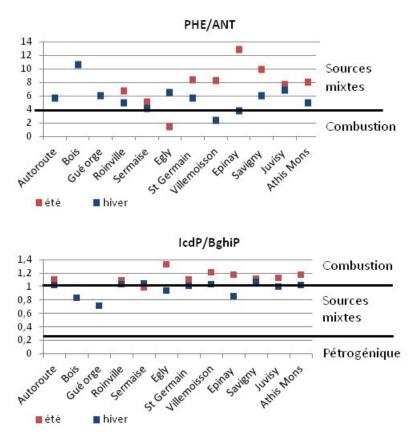


Figure IV.2 Discrimination des sources pyrolytiques et pétrogéniques pour la matrice sédimentaire dans le bassin versant de l'Orge.

2.2 Identification des sources pyrolytiques

Trois rapports moléculaires ont été utilisés pour différencier les sources pyrolytiques fluoranthène/pyrène, entre elles: le fluorène/pyrène, et enfin benzo(b)fluoranthène/benzo(k)fluoranthène (figure IV.3). Les valeurs du rapport fluorène/pyrène sont aussi faibles pour l'ensemble des échantillons environnementaux que pour les échantillons « sources de combustion », le sédiment prélevé sur le site Egly en été étant le seul point se démarquant. Ce décalage peut être dû à de très fortes teneurs en HAP retrouvées dans cet échantillon. De ce fait, le rapport fluorène/pyrène ne peut être utilisé en raison des biais générés par l'extraction et les reconcentrations (faible rendement du fluorène). Ces biais n'ont pas pu être corrigés de façon efficace par l'impossibilité d'utiliser des standards internes, du moins pour les premières étapes de la préparation d'échantillons (voir chapitre II).

Le rapport FLH/(FLH+PYR) montre que l'ensemble des échantillons sont issus de sources pyrolytiques avec des valeurs proches du seuil de la signature routière. Les valeurs moyennes sont de 0,57±0,02 pour l'été et de 0,55±0,02 pour l'hiver. Cela pourrait signifier que cette source sur ce bassin versant est si importante que sa signature écraserait les autres, un fait en accord avec l'hypothèse précédemment énumérée pour le rapport IcdP/BghiP. Le fait que le site d'Egly soit aussi considéré comme pyrolytique avec une valeur de 0,62 est très surprenants. Si on ignore que la plage correspondant aux huiles lourdes est très étendue avec des valeurs de 0,01 à 2,5 (Burns et al., 1997; Dobbins et al., 2006; Marr et al., 1999; Neff et al., 2005; Yunker et al., 2002).

La trop grande variabilité des seuils donnés par la littérature pour le rapport BbF/BbK ne permet pas de les tracer sur la figure IV.3. Une grande différence est observée entre l'hiver, avec des valeurs moyennes de 0,53±0,13, et l'été avec des valeurs moyennes de 1,93±0,12. Une augmentation du rapport peut être interprétée comme une prédominance des industries lourdes et du trafic routier sur les combustions au bois et charbon (Dickhut E. et al., 2000; Hwang et Foster, 2006; Mai et al., 2003). Cependant, ces dernières sont ici hors propos dans le contexte de ce bassin versant. De plus, l'utilisation de chauffage au bois n'est pas à exclure pendant la saison hivernale.

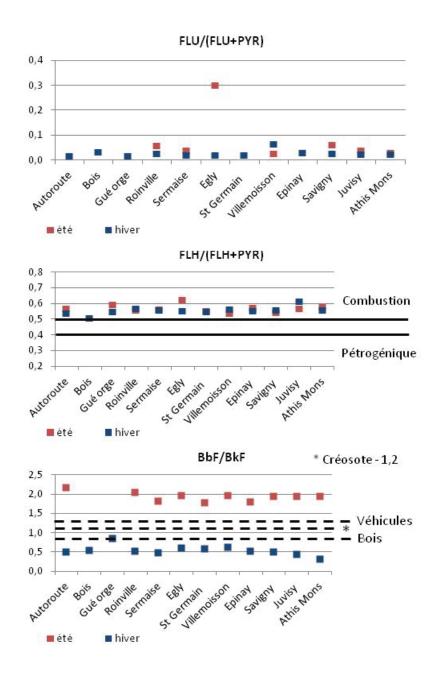


Figure IV.3 Discrimination des sources pyrolytiques pour la matrice sédimentaire pour le bassin versant de l'Orge.

2.3 Influence des facteurs saisonniers et environnementaux

Utilisés initialement pour l'identification de sources de combustion, ces trois rapports : BaA/(BaA+CHR), BaA/BaP et BaP/BghiP, ont été critiqués du fait qu'ils reposent sur des HAP facilement dégradables dans l'environnement (en comparaison aux autres HAP). Cependant, si une source est identifiée, l'amplitude de variation de ce rapport selon un

effet saisonnier (dégradation, volatilisation...) constitue alors une information supplémentaire. En effet, avec la connaissance de la valeur d'un rapport initial et la mesure de celui-ci sur le site étudié, il est possible d'avoir une indication sur le caractère spatial de la source d'émission. Plus la source sera éloignée, plus le temps de résidence du HAP sera grand, plus la dégradation sera forte et donc le rapport altéré. Ces rapports peuvent donc, soit servir à la localisation d'une source importante et proche, soit donner un indice du temps ou de la distance parcourus par les HAP depuis leur émission.

Stable dans les sédiments dans la plupart des cas, le rapport BaA/CHR n'est pas recommandé pour une utilisation en milieu urbain (Stout et al., 2003 ; Yan et al., 2005). Les trois rapports utilisés ne permettent pas de discriminer les saisons pour les échantillons de sédiments de l'Orge(Figure IV.4).

Ainsi, il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs du rapport BaA/(BaA+CHR) entre l'été et l'hiver, avec une moyenne de 0,45± 0,03 pour l'été et de 0,37±0,04 pour l'hiver. Le constat est le même pour le rapport BaA/BaP, avec des moyennes de 0,96±0,14 pour l'été et de 0,84±0,14 pour l'hiver ainsi que pour le rapport BaP/BghiP, avec des moyennes de 1,12±0,35 pour l'été et 0,96±0,18 pour l'hiver. Cette stabilité permet de conclure à une absence d'effet saisonnier enregistrable sur le sédiment. Le site Egly se démarque pour les trois rapports avec des valeurs supérieures à la moyenne : 0,51 pour le BaA/(BaA+CHR), 1,28 pour le BaA/BaP et 2,03 pour le BaP/BghiP. Une augmentation des valeurs est observée entre l'amont et l'aval de la rivière pour le rapport BaP/BghiP avec une signature été comme hiver allant de 0,70-0,80 à 1,08-1,27, ce qui correspond à la plage d'évolution d'une signature routière à une signature de chauffage urbain. La conclusion qui peut être tirée de cet ensemble de rapports pour le sédiment est qu'il n'y a pas de dégradation ni d'effet de saison constatés au niveau de ce cours d'eau francilien.

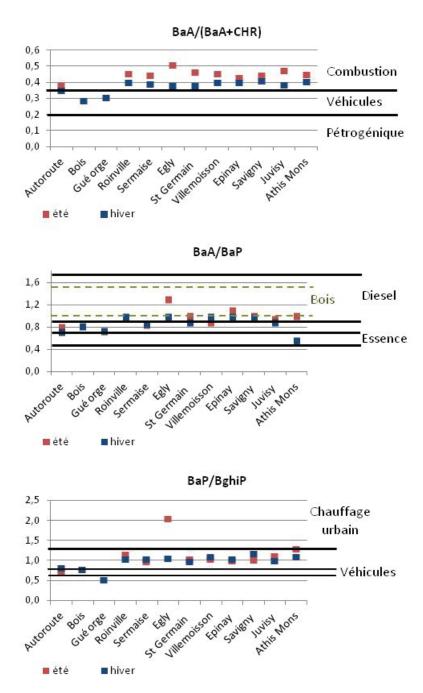


Figure IV.4 Etude de la variabilité saisonière et du potentiel de dégradation des sources d'émissions dans le bassin versant de l'Orge dans le sédiment

2.4 Utilisation de rapports de rapports

L'utilisation de rapports de rapports permet de discriminer un effet saisonnier, une source, ou toute autre information qui serait passée inaperçue en utilisant les simples rapports moléculaires. Une tentative de construction de deux rapports est effectuée dans le cadre de ce travail comme le proposent certains auteurs en fonction des

paramètres sélectionnés (Stogiannidis et Laane, 2015b). Les rapports construits sont le BbF/BkF sur le IcdP/BghiP (figure IV.5), et le BaA/BaP sur le FLH/(FLH+PYR) (figure IV.6). Le choix s'est porté sur une description des sources en utilisant deux rapports relativement stables dans l'environnement utilisés pour le traçage (BbF/BkF et IcdP/BghiP). Le potentiel variation de cette source sera décrit par l'utilisation d'un rapport stable dans l'environnement utilisé pour le traçage (FLH/(FLH+PYR)) et d'un rapport instable (BaA/BaP).

L'observation de ces deux figures montre deux groupes très distincts dans le cas du BbF/BkF sur l'IcdP/BghiP et une tendance pour le rapport BaA/BaP / FLH/(FLH+PYR). Ce changement de rapport ne peut être expliqué par une dégradation pour le premier cas à cause de la grande stabilité de ceux-ci dans l'environnement.

1er rapport de rapports (figure IV.5): deux sites se démarquent de l'amas central pour l'été: Egly en limite droite et Sermaise en limite gauche. Le reste des points est assez groupé, ce qui signifie une grande homogénéité dans les sources de contamination de ce sédiment. Une hypothèse formulée dans le chapitre sur les teneurs portait sur la diffusion d'une contamination entre Sermaise et le site attenant, Egly. Cependant, cette figure nous montre que l'explication d'une source de contamination majeure et unique pour ces deux sites n'est pas valable par la trop grande différence de signatures entre eux.

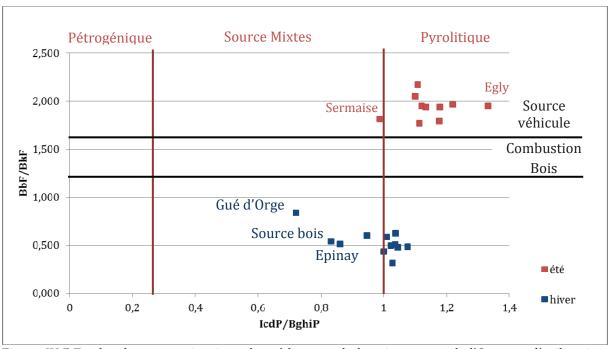


Figure IV.5 Etudes des contaminations des sédiments du bassin versant de l'Orge par l'utilisation du double rapport BbF/BkF-IcdP/BghiP

Pour l'hiver, trois sites ont des valeurs radicalement différentes du reste : de gauche à droite sur le graphique, « Gué Orge », Source bois, et enfin le site d'Épinay. Les deux premiers sites correspondent à des sites isolés. Une différence de source de contamination est possible. Le site d'Epinay est situé sur la rivière l'Yvette avant la confluence avec l'Orge. La différence de rapport induirait une différence d'origine de la contamination entre ces deux bassins versants.

Le second rapport présenté dans la figure IV.6 montre une différence entre l'été et l'hiver. Une faible dispersion est observée pour les échantillons prélevés en été, avec une signature pyrolytique de matière organique plus forte qu'en hiver, ceux-ci ayant une dispersion plus forte. Un décalage existe entre le groupe hiver et le groupe été, qui se traduit par une légère augmentation de la moyenne en été. Pourtant, les deux séries ne sont pas statistiquement différentes, même si la valeur-p est très légèrement supérieure au risque alpha (p=0,06 avec α =0,05 pour un test de Wilcoxon). Ces tendances ne sont pas confirmées par un écart significatif. Cette tendance peut être expliquée par un double effet. L'élévation des valeurs du rapport BaA / BaP peut s'avérer être un effet de la dégradation du BaP plus rapide que celle du BaA. Cela a pu être observé par des expérimentations en laboratoire (Guillon, 2011 ; Matsuzawa et al., 2001). Cependant, la tendance inverse a aussi été observée avec une dégradation du BaP plus rapide que celle du BaA (Behymer et Hites, 1985 ; Kim et al., 2009).

Egly est de nouveau le seul site se démarquant pour la série été, alors que 5 sites se démarquent pour l'hiver selon 3 groupes : le site Source bois avec des valeurs plus faibles du rapport FLH/(FLH+PYR), le site Juvisy (exutoire sud de l'Orge), et un dernier ensemble de trois sites influencés par une source de combustion d'essence plus forte que les autres, notamment pour le site d'Athis Mons (marqueur « 1 » sur la figure, de gauche à droite : Source autoroute, « Gué d'orge », Athis Mons). Les rapports des rapports, au niveau des sédiments, ont permis de mettre en évidence les variations saisonnières au sein du bassin versant sans pour autant identifier les différentes sources de combustion pour les échantillons de sédiments.

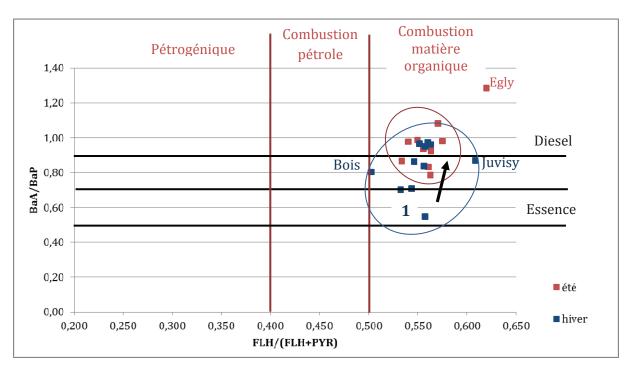


Figure IV.6 Etudes de la variation saisonnière sur la contamination des sédiments de l'Orge par l'utilisation du double rapport (FLH/(FLH+PYR)) / (BaA/BAP)

3. Cas des matières en suspension

Considérées comme un bon marqueur de la présence des HAP dans les milieux aqueux (Bouloubassi et Saliot, 1991; Luo et al., 2006; Maioli et al., 2011; Patrolecco et al., 2010), les MES cumulent certains avantages. Elles sont capables de retenir la majorité des HAP présents dans le compartiment mobile et de les stabiliser, ralentissant ainsi leur dégradation (Page et al., 1999). Dans notre cas, les épisodes de pluie sur l'Orge permettent de chasser de manière régulière les dépôts sédimentaires plus anciennement formés empêchant une remise en suspension importante. Une analyse des teneurs et de la matière organique a permis d'évaluer ou d'avoir une idée sur l'origine de ces particules. Les variations des valeurs de chaque rapport sont plus importantes sur les MES que sur la matrice sédimentaire. L'ensemble des résultats est donné en annexe 15.

L'analyse des rapports s'effectue selon la même organisation que pour les sédiments.

3.1 Distinction entre les sources pétrogénique –pyrolytique

Une plus grande variabilité est constatée pour le rapport PHE/ANT avec des moyennes de $10,91\pm1,62$ pour la période été temps sec (ES) à $11,56\pm3,63$ pour la période hivertemps de pluie (HP), par rapport au rapport IcdP/BghiP avec des moyennes de $2,37\pm0,12$ ES à $1,25\pm0,53$ HP (Figure IV.7).

La source des HAP extraits des MES est clairement pyrolytique au vu du rapport IcdP/BghiP, mais cela est moins évident lors de l'utilisation du rapport PHE/ANT. En effet, même si la majorité des sites est contaminée par une source mixte à pyrolytique, 3 sites se démarquent par une signature pétrogénique forte : Roinville été en temps de pluie (EP) et hiver- temps sec (HS), Sermaise HS et enfin Savigny HP. De plus, il existe un gradient de contamination de sources pétrogéniques du site Source autoroute au site Sermaise. Après ce dernier site, à part pour la série HP, l'ensemble des échantillons présente les mêmes profils de contamination d'Egly à Athis-Mons. La série HP présente un profil bien plus hétérogène avec des valeurs moyennes de rapports plus élevées que les autres échantillons de la série, notamment vers la zone de St Germain à Savigny.

La signature du IcdP/BghiP est stable sur l'ensemble des sites, avec une source pyrolytique forte, à l'exception du site Egly HS sans qu'on puisse donner d'explication pour ce site-là.

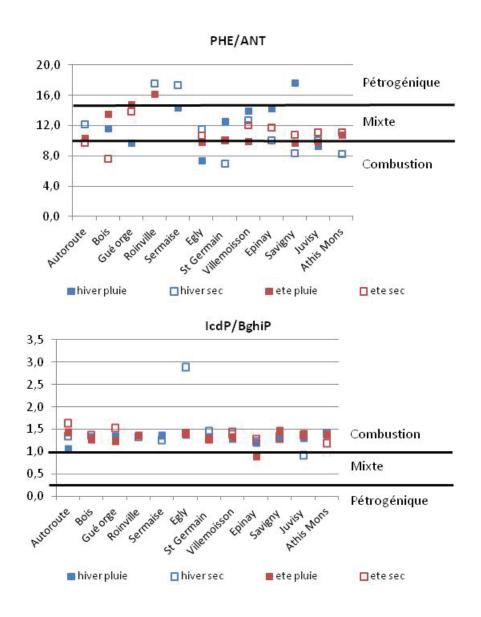


Figure IV.7 Discrimination des sources pyrolytique et pétrogénique du bassin versant de l'Orge contaminant les MES

3.2 Identification des sources pyrolytiques

Une nouvelle fois, l'utilisation de ces deux rapports ne permet pas de conclure sur l'identification d'une source principale de combustion. L'utilisation du rapport FLH/PYR permet d'identifier le trafic routier comme source principale avec une répartition des valeurs de 0,42 à 0,50 maximum, avec une moyenne de 0,46 pour l'ensemble des sites et des saisons. La très faible variation de ces valeurs pourrait être due à l'importance du trafic routier sur les autres sources (Figure IV.8). Ce constat ne peut être établi pour le rapport BbF/BkF. Les moyennes sont toutes relativement proches pour les différentes

configurations saison/condition météorologique (HP 7,79±1,01, HS 7,79±1,01, EP 7,20±1,36, ES 6,97±0,81). Les écarts à la moyenne sont plus grands en amont qu'en aval. Aucune conclusion ne peut être établie sur le type de source contaminant le milieu avec l'ensemble des éléments disponible. Néanmoins l'évolution du profil le long du cours d'eau est similaire à celui observé pour le rapport PHE/ANT.

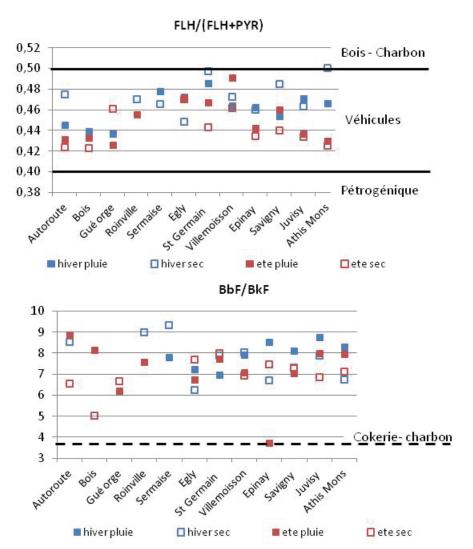


Figure IV.8 Discrimination des sources pyrolytiques du bassin versant de l'Orge contaminant les MES

3.3 Influence des facteurs saisonniers et environnementaux

Comme précédemment avec les sédiments, aucun des trois rapports n'illustre de variation saisonnière. Les moyennes pour le rapport BaA/(BaA+CHR) sont de $0,61\pm0,03$ pour l'ensemble des sites et des saisons, de $1,71\pm1,05$ pour le rapport BaA/BaP, mais diminue à $1,55\pm0,53$ sans le site Egly HS. De nouveau une différence de distribution des

valeurs entre les sites situés en amont d'Egly et les sites plus en aval est observée. En effet, les sites amont (0,65±0,27) présentent des valeurs moyennes plus faibles que les sites aval (0,78±0,14) avec un écart type plus fort. Dans les trois cas, une source pyrolytique est révélée par ces rapports avec une signature de combustion de diesel pour le BaA/BaP et proche du trafic routier pour le BaP/BghiP (Figure IV.9).

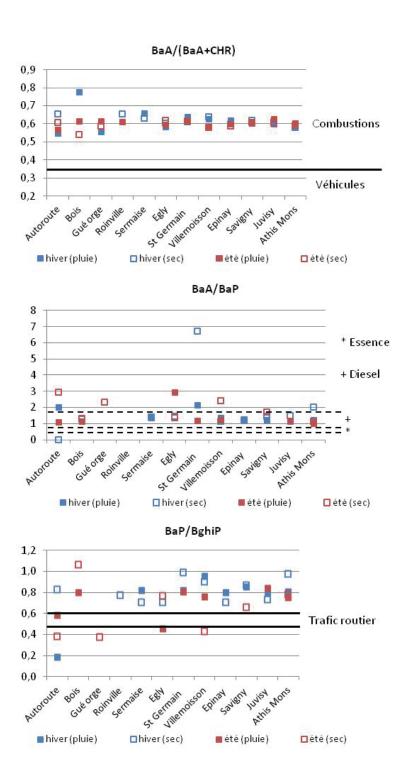


Figure IV.9 Etude de la variabilité saisonnière et du potentiel de dégradation selon les sites étudiés pour les MES

3.4 Utilisation de rapports de rapports

L'observation des deux rapports BbF/BkF et IcdP/BghiP montre une différence entre la série d'échantillons HS et les autres séries. Un test de Kruskal-Wallis a été réalisé sur les 4 séries en simultané afin de vérifier l'unicité d'une série par rapport aux autres. Le test est non concluant (p=0,085 pour α =0,05). Cependant, ce test ne contrôle pas la distribution de deux séries entre elles. Une différence majeure de distribution de données peut être observée si sont testées seulement les deux séries dont les moyennes sont les plus éloignées. Un test de Wilcoxon a été réalisé sur les deux séries ayant les moyennes les plus éloignées pour le BbF/BkF: HP (7,98±0,62) et ES (6,97±0,82). De nouveau l'hypothèse 0 ne peut être rejetée (p=0,15 pour α =0,05). Les écarts observés ne peuvent être considérés que comme des tendances. Ce léger écart entre l'hiver et l'été pourrait être dû à la variabilité des milieux, une différence de sources, mais aussi à un effet de saisonnalité (dégradation, volatilisation etc...). En effet, dans sa notice technique de traçage de sources de HAP datée de 2003, Stout et al mettent en évidence un effet de saisonnalité diminuant le rapport BbF/BkF entre l'hiver et l'été (flèche noire dans la figure IV.10) (Stout et al., 2003). Trois points se démarquent du reste des échantillons ; sur le bas de la figure, le site Epinay en été-temps de pluie, et le site Source bois en ététemps sec, et sur la partie droite : le site Egly hiver-temps sec.

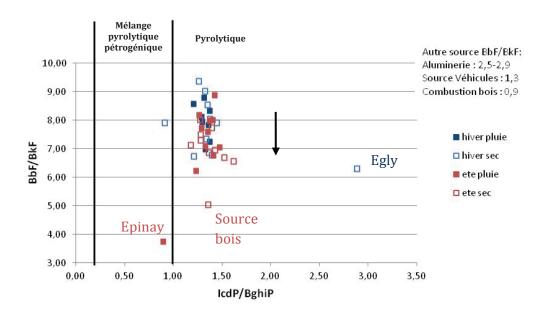


Figure IV.10 Etudes des contaminations de MES du bassin versant de l'Orge par l'utilisation du double rapport BbF/BkF-IcdP/BghiP

Deux populations statistiquement distinctes sont identifiées dans le rapport de rapports : BaA/Bghi / FLH/(FLH+PYR) selon un double test de Kruskal-Wallis. Le premier groupe est constitué des prélèvements effectués en été, le second groupe des prélèvements effectués en temps de pluie (p=0,003 pour α =0,05). La séparation entre l'été et l'hiver s'effectue sur le critère FLH/(FLH+PYR). Sur cet axe, le groupe été a une moyenne de 0,468±0,016 contre 0,443±0,017 pour le groupe hiver. La suppression du point Egly (en haut sur la figure IV.11) ne change pas le résultat du test. Cette différentiation peut s'expliquer par l'apport plus important de sources de combustion en hiver plutôt qu'en été, mais aussi par la dégradation plus rapide de certains HAP en été comme le BaA ou du PYR. En effet, Stogiannidis et Laane (2015a) ont constaté, dans un grand nombre de cas, une diminution du rapport FLH/PYR en été causée par une élimination plus rapide du pyrène que du fluoranthène de l'environnement.

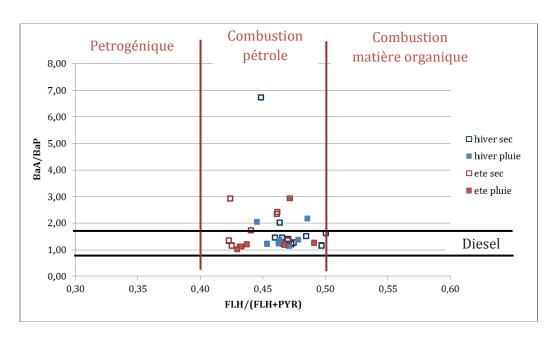


Figure IV.11 Etudes des contaminations de MES du bassin versant de l'Orge par l'utilisation du double rapport (FLH/(FLH+PYR)) / (BaA/BAP)

4. Retombées atmosphériques

Une tentative d'utilisation des rapports moléculaires sur les retombées atmosphériques collectées entre le 23 mars et le 13 mai a été effectuée. Cet essai est à prendre avec précaution. En effet, les mesures ne sont que partielles dans le sens où il n'y a pas eu d'échantillonnage de la phase gazeuse en parallèle de la collecte des poussières et eaux

de pluie. Des décalages peuvent donc être observés en raison de changements de distributions gaz/particule qui peuvent se réaliser dans les deux sens et selon les molécules (Tasdemir et Esen, 2007). L'ensemble des résultats est donné en annexe 13.

4.1 Distinction entre les sources pétrogénique et pyrolytique

Paradoxalement, le rapport PHE/ANT donne une signature mixte pour l'ensemble des prélèvements de retombées totales, excepté pour le prélèvement du 18 avril. Cette observation est identique même en considérant la limite haute des sources pyrolytiques qui est de 10 (voir figure IV.12). Cet écart important entre le 1er et le 18 avril peut être causé par l'importance de la pluie. En effet, un fort épisode pluvieux a eu lieu entre le 26 mars et le 1^{er} avril. Une hauteur totale de 56 mm d'eau a été mesurée sur cette période. Les épisodes suivants ont été beaucoup plus épars, avec de courtes averses peu intenses entre le 21 avril et le 3 mai totalisant 12,6 mm de précipitation. Un nouvel épisode de pluie, fort et continu est alors survenu entre le 7 et le 12 mai avec 31 mm d'eau précipitée. La solubilité du phénanthrène (1,29 mg.L⁻¹) étant plus élevée que celle de l'anthracène (0,073 mg.L-1) (de même que sa pression de vapeur saturante), il en résulte pour le phénanthrène une plus grande facilité à passer du gaz au liquide, et ainsi à se dissoudre dans l'eau de pluie et être éliminé du compartiment atmosphérique. La forte pluie aurait alors d'avantage favorisée le lessivage atmosphérique du phénanthrène que celui de l'anthracène. Un tel écart de propriétés physico-chimiques est aussi retrouvé sur les HAP utilisés pour le rapport BaP/BghiP avec les mêmes résultats pour la même période. Ce type d'effet a déjà été décrit dans la littérature (Galarneau, 2008).

Une signature de source mixte est observée pour les deux rapports considérés pour les retombées humides et pour le rapport PHE/ANT pour les retombées sèches. La contamination des retombées humides suit ainsi l'évolution des retombées totales, alors que la somme des retombées sèches a une signature pyrolytique avec une valeur plus proche de l'échantillon du 18 avril.

L'écart type pondéré à la moyenne du IcdP/BghiP est plus faible (0,18) que celui du rapport PHE/ANT (0,26). L'uniformité des émissions des sources à travers le temps ainsi que le faible potentiel discriminant du rapport pourrait justifier cette faible

variation de valeurs. La lecture des résultats permet de conclure sur une signature mixte à pyrolytique pour les retombées totales, et pyrolytique pour les retombées humides et sèches.

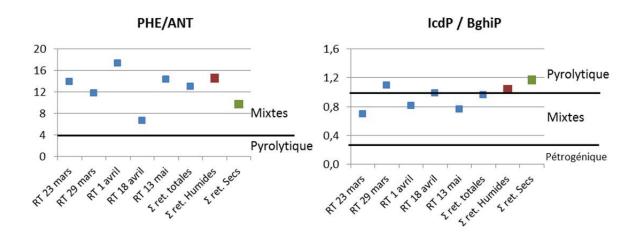


Figure IV.12 Discrimination des sources pyrolytiques et pétrogéniques des retombées atmosphériques à Paris. RT= Retombées totales

4.2 Identification des sources pyrolytiques

De faibles variations des valeurs du rapport FLH/(FLH+PYR) sont observées pour l'ensemble des prélèvements. Les résultats donnent des sources de véhicules et de bois/charbon comme étant la cause de la contamination des retombées collectées, qu'elles soient totales, sèches ou humides. Les valeurs proches des seuils compliquent l'identification et la discrimination des sources. Le rapport BbF/BkF montre une signature atmosphérique proche de celle observée dans les MES (voir figure IV.13) mais bien supérieure au plus haut seuil trouvé dans la littérature correspondant à l'émission de cokerie: 3.7. Cependant, ce rapport reste peu utilisé, et de nouvelles études permettraient potentiellement d'identifier de nouvelles signatures de sources.

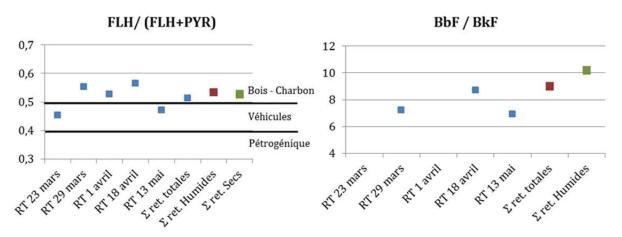


Figure IV.13 Discrimination des sources pyrolytiques des retombées atmosphériques à Paris

4.3 Utilisation de rapports de rapports

La somme des retombées sèches n'est pas affichée sur la figure IV.14 et celle des retombées humides et sèches sur la figure IV.15 car leurs teneurs en BbF et en BaA sont trop faibles (trop proches de la LQ) ne permettant pas ainsi de calculer un rapport fiable.

L'utilisation des doubles rapports permet de décrire l'évolution des sources influençant le rapport moléculaire des retombées atmosphériques ou du moins les phénomènes météorologiques de dépôt. Le premier ensemble de rapports (figure IV.14) montre une évolution des retombées atmosphériques d'une source pyrolytique vers un mélange de sources plus pétrogéniques pour les retombées totales. De nouveau, les fortes valeurs du rapport BbF/BkF ne permettent pas une identification fine des sources.

La seconde figure illustre de nouveau ce qui a été observé par le rapport PHE/ANT avec un groupe d'échantillons dont les valeurs oscillent selon un axe désigné sur la figure IV.15. La somme des retombées totales prises entre le 1er et le 18 avril, se démarque du reste.

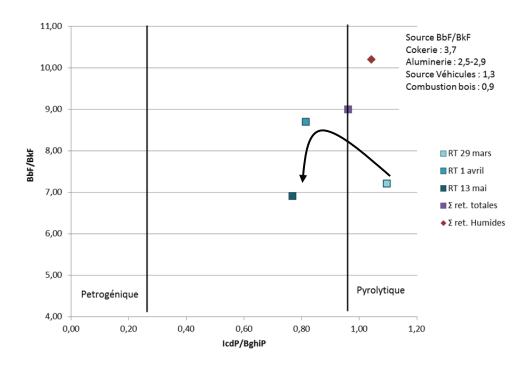


Figure IV.14 Etudes des contaminations des retombées atmosphériques à Paris par l'utilisation du double rapport (FLH/(FLH+PYR)) / (BaA/BAP)

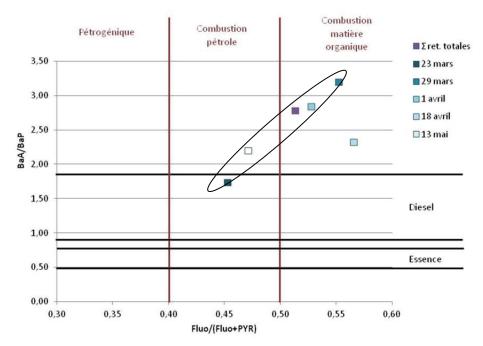


Figure IV.15 Etudes des contaminations des retombées atmosphériques à Paris par l'utilisation du double rapport BbF/BkF-IcdP/BghiP

5. Synthèse

Pour tous les types de matrice, le rapport IcdP/BghiP remplit parfaitement le rôle de distinction entre les sources pétrogénique et pyrolytique. Il en va de même pour le

BaA/(BaA+CHR) pour les échantillons « source de combustion » et pour les échantillons de sédiments, le FLH/(FLH+PYR) et en partie le BbF/BkF pour l'identification des sources pyrolytiques pour le sédiment. Les rapports de rapports permettent de mettre en évidence une différence saisonnière de façon efficace pour le cas du sédiment de même que le (IcdP/BghiP)/(BbF/BkF) le permet pour les MES.

Les résultats ne sont pas concluants pour les autres rapports et cela pour plusieurs raisons. Des rapports comme le PHE/ANT ou le FLU/PYR pour toutes les matrices ont une trop grande dispersion des valeurs sur l'ensemble des sites de prélèvement sans aucun facteur déterminant permettant de lier ces variations à des phénomènes météorologiques, saisonniers ou locaux. Le dysfonctionnement des autres rapports comme le BbK/BkF, le BaA/BaP, résulte de la faible variation de valeurs ne permettant pas une discrimination des sites et un résultat incohérent par rapport aux sources potentielles du bassin versant. Par exemple, le BbK/BkF donne une signature pyrolytique dominée par des industries lourdes comme pour les rapports FLH/(FLH+PYR) pour les échantillons «sources de combustion» ou BaA/BaP et BaP/BghiP pour l'ensemble des matrices. Néamoins, ces deux rapports ne permettent pas d'identifier les échantillons sources de combustion ni l'origine pyrolytiques des autres échantillons. L'utilisation du BaP/BghiP pour le sédiment est un bon exemple. Dans ce cas, les valeurs observées en été sont équivalentes à celles observées en hiver et donnent une signature de « chauffage urbain ». Si cette signature est cohérente en hiver, elle ne l'est pas pour une période estivale. Le rapport BaA/(BaA+CHR) qui apporte des informations sur les types de sources pyrolytiques pour le cas du sédiment ne donne pas d'information supplémentaire autre que le caractère pyrolytique des sources pour les MES et les retombées atmosphériques.

L'utilisation des rapports moléculaires usuels permet d'identifier les sources de contamination ou de donner une indication sur les effets de saisonnalité pouvant affecter un échantillon. Mais cela ne peut être fait que dans certaines conditions. La source doit soit être isolée, soit dominer les autres sources pour permettre une identification. Un mélange de sources brouillera la signature de l'ensemble des HAP émis. Pour l'identification, les HAP sélectionnés pour le rapport doivent être influencés de façon proportionnelle par l'ensemble des mécanismes de dégradation ou de transfert

(lors de changement de matrice par exemple). Cela est possible pour le cas des sources d'émissions disposant d'une signature restreinte et isolée d'autres sources comme le cas de contamination en milieu rural. Un travail de synthèse a été effectué en 2015 référençant un grand nombre de rapports, de sources et d'auteurs. Il apparait qu'il n'existe que très peu de sources et de rapports moléculaires situés dans ce cas de figure (Stogiannidis et Laane, 2015a).

Ainsi, il s'avère que l'utilisation des rapports moléculaires usuels n'est pas judicieuse dans le cas d'une urbanisation aussi dense et complexe que celle de l'agglomération parisienne. Cela s'observe notamment par la grande diversité de résultats obtenus en fonction des rapports utilisés. L'absence d'explications et d'arguments à apporter peut venir d'un manque d'informations et de maitrise sur cette technique, mais aussi d'une trop grande variabilité des teneurs et concentrations en HAP dans l'environnement. Katsoyiannis et son équipe ont réalisé une analyse de l'évolution des rapports en Angleterre sur 20 ans et ont pu observer plusieurs effets : l'utilisation des rapports ne fournit pas de résultats reproductibles et ne permet pas de différencier les sources ni dans le temps, ni dans l'espace. L'absence d'une source forte avec une signature bien caractérisée peut également être la cause de l'échec de l'exploitation des rapports (Katsoyiannis et al., 2011).

Un bon traceur de source doit pouvoir être stable dans le temps et l'espace. Afin d'obtenir ce type de traceur, une sélection des meilleurs rapports est toujours en cours par la communauté scientifique, certains utilisant des rapports sommant des HAP légers sur des HAP lourds, d'autres utilisant des rapports de HAP parents sur des formes alkylés... Les possibilités d'améliorations sont encore importantes.

Il existe en parallèle des méthodes de traçage et d'identification qui ne sont pas basées sur des rapports de teneurs entre différentes molécules, mais sur un rapport d'isotopes abondants sur des isotopes rares. La variation de ce rapport peut être exploitée pour mieux appréhender les mécanismes de formation d'une molécule de HAP et par conséquent sa signature isotopique. Au cours du chapitre suivant, la potentialité de l'utilisation de deux isotopes comme marqueurs de traçage sera présentée.

CHAPITRE V DÉTERMINATION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DES HAP ET ESSAI D'IDENTIFICATION DE SOURCES

V. Détermination des rapports isotopiques des HAP et essai d'identification de sources

L'analyse isotopique a pu être effectuée sur les six échantillons « sources de combustion » collectés et sur un ensemble d'échantillons de sédiments. Onze HAP ont pu être analysés sur neuf sites pour les sédiments prélevés en hiver contre onze sites pour l'été. L'ensemble des analyses isotopiques ont été réalisées entre novembre et décembre 2016 puis entre fin janvier et février 2017.

1. Rapports isotopiques des HAP en fionction de sources de combustions

Précedement présenté dans le chapitre I, de nombreuses sources d'émission de HAP ont déjà été caractérisées par l'usage du δ^{13} C, contre seulement quelques sources avec une analyse du δ^{2} H pour un échantillon total. La signature en δ^{2} H par source et par molécule est donc largement méconnue. En effet, seul Sun et al (2003a) ont pu mesurer le δ^{13} C et le δ^{2} H pour douze HAP et pour quatre sources pyrolytiques. De plus, une utilisation du rapport des deux rapports isotopiques a permis de différencier des sources de contamination de sols en République Tchèque (Bosch et al., 2015). Afin de compléter le manque de données de la littérature et d'obtenir les signatures de sources locales de combustion, de la suie et des poussières provenant de six sources pyrolytiques différentes ont été prélevées : dans une chaudière au gaz, une cheminée au bois à foyer ouvert, une chaudière au fioul, moteur à essence, moteur diesel, et enfin poussières émises dans un parking souterrain abritant environ 40% de véhicules diesel.

1.1 Sources considérées

Entre trois et douze HAP ont pu être pris en compte pour l'analyse du δ^{13} C pour les six sources, et entre deux et douze HAP sur cinq des six sources pour le δ^2 H. Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau V.1. Le phénanthrène et l'anthracène ainsi que les deux isomères benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène n'ont pas pu être

séparés pendant l'analyse au CG-C-RMSI. Les résultats sont donc donnés pour le mélange des deux molécules. Tous les autres HAP ont pu être analysés individuellement.

La composition en HAP est peu variable au sein de chaque source ou entre les sources (voir chapitre III et IV). Cette grande homogénéité nous permet d'utiliser les moyennes des sources de combustion comme facteur de différenciation (figure V.1).

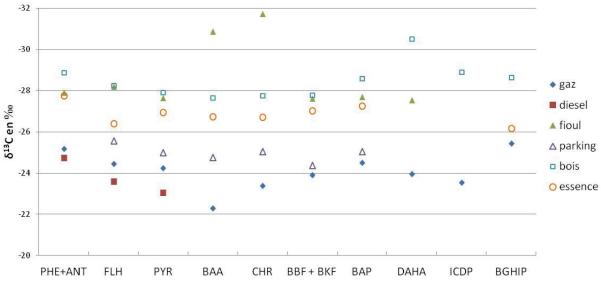


Figure V.1 Variation du δ 13C de différentes sources de combustion pour 12 HAP

Pour l'ensemble des sources analysées en δ^{13} C, quatre groupes de signatures ont pu être définis par comparaisons multiples en utilisant le test de Dunn. Ce test est réalisé après vérification de l'hétérogénéité de la population par un test de Kruskal-Wallis (valeur p<0,0001 pour α =0,05). C'est un test non paramétrique de comparaisons multiples par paires utilisées pour des données quantitatives. Dans notre cas, ce test vérifie les variations de la signature isotopique de chaque HAP au sein de chaque source, et les compare à celles des autres sources. Les groupes définis sont les suivants :

-A: Bois, Fioul avec une moyenne de -28,56 ‰

-B: Fioul, Essence avec une moyenne de -27,76 %

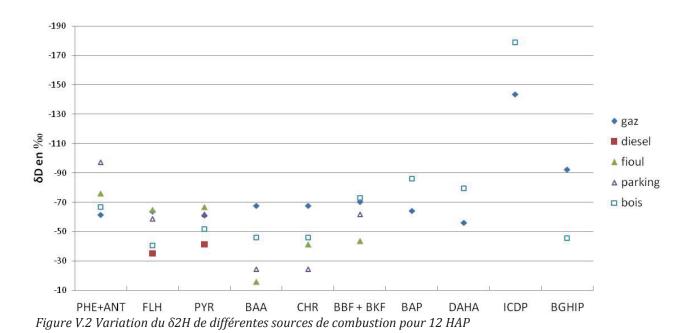
-C: Essence, Parking avec une moyenne de -25,91 ‰

-D: Parking, Gaz, Diesel avec une moyenne de -24,28 %

Certaines associations sont contre intuitives au vu du contexte de prélèvement et de la nature des échantillons. Il faut, par exemple, prendre avec précaution l'affiliation du diesel dans le groupe D, cela à cause du faible nombre de molécules analysées et donc du

faible nombre de points de comparaison entre la source diesel et les autres. En effet, pour la réalisation du test de Dunn, chaque source est comparée aux autres à partir de l'ensemble des valeurs du signal isotopique de chaque HAP. Plus le nombre de HAP mesurés est important dans chaque source, plus le résultat de la comparaison entre sources est significatif. Cette affiliation peut néanmoins être considérée comme une tendance en raison des signatures semblables entre les trois premiers HAP du diesel à ceux du gaz. En effet, comme décrit par la suite, le signal isotopique varie peu entre les HAP à 3 et 4 cycles au sein d'un même échantillon.

Aucun test de séparation de populations n'a pu être effectué pour les résultats en deutérium du fait du faible nombre de HAP analysés pour trois des cinq sources. Les deux sources restantes ne suffisent pas pour réaliser une classification en groupes par test de Dunn. Cela est principalement dû aux grands écarts type pour la somme des 8 HAP pour les échantillons bois, fioul et parking (Tableau V.2). Une représentation des signatures en δ^2 H est donnée en figure V.2.



Les moyennes des δ^{13} C des 12 HAP pour les sources gaz et bois sont relativement proches. Cependant, en considérant la moyenne des 8 HAP (PHE, ANT, FLH, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF), ce sont les sources fioul, parking et bois qui présentent des δ^{13} C par composé relativement similaires.

Les signatures des sources seront donc définies par les valeurs minimales et maximales du δ^2 H. Par ailleurs, une projection du δ^{13} C sur le δ^2 H permet de mettre en évidence des domaines d'existence des différentes sources (cercles de couleur) (Figure V.3).

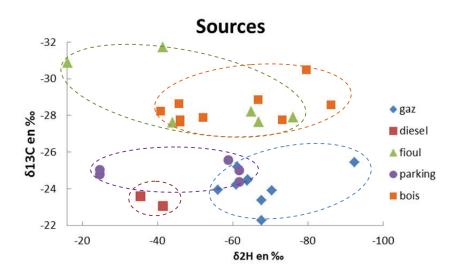


Figure V.3 Répartition du δ 13C sur le δ 2H pour l'ensemble des sources pour 11 HAP mesurés

L'indéno(cd)pyrène n'a pas été représenté car il n'a pu être mesuré que pour deux HAP et ces valeurs sont excessivement élevées par rapport au reste des autres HAP. La source parking a une signature proche de celle du diesel, bien qu'il y ait peu de points de comparaison. De plus, la dispersion des valeurs des différents HAP varie beaucoup selon les sources. Ainsi, les valeurs pour tous les HAP de la source gaz, montre une grande homogénéité alors que de grandes variations du δ^2 H pour les sources parking et diesel, voir des variations à la fois du δ^2 H et du δ^{13} C sont remarquées pour la source bois. Cette projection permet de constater que les sources « bois » et « fioul » sont en effet proches l'une de l'autre, tout comme les sources gaz et parking. Ces différents résultats ont pu être comparés aux quelques analyses retrouvées au sein de la littérature. Contrairement au δ^{13} C, les résultats en δ^2 H ne peuvent pas être interprétés en considérant les variations de la moyenne de l'ensemble des HAP comme marqueur.

Tableau V-1 Résultats des analyses δ^{13} C et δ^2 H pour les six sources de combustion.

												OTO	012C Ell 700	_												
Source	PHE + ANT	INT	_	FLH		P	PYR		BAA	Ą		CHR	R	BBF ₁	BBF + BKF		BAP			DAHA		ICDP	٦.		BGHIP	
gaz	-25,19 ±	09'0	-24,44 ±		0,18	-24,23 ±		0,16 -2	-22,29 ±	0,25	- 80	-23,38 ±	1,14	-23,89 ±	₹ 0,37		-24,50 ±	0,80	-23,95 ±		0,32	-23,54 ±	0,38	-25,44 ±		0,59
diesel	-24,74 ±	0,38	-23,60 ±		0,36	-23,05 ±	± 0,31	31	+1	1		+1		+1	-	1	+1	·	1	+1		+1	r	ř	+1	r
fioul	-27,90 ±	0,19	-28,20 ±		0,07	-27,65 ±	± 0,28		-30,86 ±	0,54	-31,71	71 ±	0,04	-27,62 ±	± 0,02	27,71	1+	99'0	-27,55 ±		0,14	0000	- 1	ı	+1	ı
parking	+1	1	-25,57 ±		0,43	-25,00 ±	± 0,43		-24,77 ±	0,08		-25,04 ±	0,25	-24,37 ±	± 0,02	-25,03	H 8	06'0	1	+1	,	+1	9	5	+1	ı
bois	-28,87 ±	0,80	-28,23 ±		0,57	-27,90 ±	± 0,59		-27,65 ±	0,57		-27,76 ±	0,61	-27,77 ±	₹ 0,95		-28,58 ±	0,15	-30,50 ±		0,43	-28,89 ±	90'0	-28,63 ±	+1	0,56
essence	-27,74 ±	0,93	-26,39 ±		0,39	-26,95 ±	± 0,54		-26,74 ±	0,35		-26,70 ±	0,46	-27,02 ±	± 0,32	27,25 ±	5 +	0,72	r	+1	ı	+1	1	-26,15 ±		0,13
												82	82H en ‰													
Source	PHE + ANT	INT		FLH		P	PYR		BAA	Ą		CHR	R	BBF + BKF	- BKF		BAP			DAHA		ICDP	JC.		BGHIP	
gaz	-61,35 ±	1,64	-63,85 ±		1,24	-61,04 ±	1 3,13		-67,71 ±	2,26	67,71	71 ±	2,26	-70,48 ±	1,15	90'79-	+1	2,10	-56,15 ±		1,63	-143,73 ±	1,97	-92,48	+1	0,91
diesel	+1	č	-35,46 ±		8,96	-41,43 ±	± 5,77	- 22	+1	1	ť	+1	ı	+1		1	+1	Ü	E	+1	r	+1	Е	E	+1	ę
fioul	-76,11 ±	1,53	-64,97 ±		2,68	= 66'99-		1,79 -1	-16,12 ±	1,63		-41,46 ±	2,27	-43,98 ±	₹ 3,07	1	+1	i	a	+1	,	+1	3	5	+1	9
parking	-97,42 ±	1,95	-58,91 ±		4,60	-61,76 ±	1,94		-24,67 ±	4,03		-24,67 ±	4,03	-61,76 ±	€ 0,97	-	+1	1	1	+1	,	+1	1	1	+1	¥
bois	∓ 98′99-	0,74	-40,79 ±		0,59	-52,08 ±		1,58 -4	-45,99 ±	2,60		-45,99 ±	2,60	-73,19 ±	± 0,19		-86,14 ±	1,16	+ 95'64-		1,21	-179,03 ±	6,71	-45,74 ±	+1	3,60

Tableau V-2 Résumé des résultats pour l'analyse 8²H.

Source	moyenne -74,85	Source moyenne 8 HAP écart type 6 écart type 8 HAP gaz -74,85 -65,35 26,10 3,85	écart type 26,10	écart type 8 HAP 3,85
fioul		-51,60		22,07
parking		-54,86		27,36
bois	-71,53	-54,15	41,03	12,96

1.2 Comparaison des rapports isotopiques obtenus avec ceux de la littérature selon différents combustibles mesurés et des références d'émissions

Dans la littérature, la plupart des analyses δ^2H ont été effectuées sur des matrices brutes (« bulk isotopic composition »). Ces données ne sont pas assez précises pour être utilisées comme une signature caractéristique de combustion mais elles permettent cependant d'obtenir un ordre de grandeur des valeurs en δ^2H des émissions selon les sources. La représentation des résultats fournis par la littérature est donnée sur la figure V.4 et les valeurs sont indiquées dans l'annexe 16. Les points ne possédant pas de barres d'erreur correspondent aux HAP représentés de façon individuelle, analysés par Sun et al (2003a). Les valeurs moyennes par type de combustible ont été calculées à partir de données issues de la littérature (voir annexe 16).

Un point remarquable de ce travail comme dans ceux rapportés par la littérature est que les variations en $\delta^2 H$ sont bien plus importantes que celles $\delta^{13} C$ pour toutes les sources de combustion. En comparant les données de la littérature entre elles, Sun et al. (2003a) obtiennent pour les HAP individuels de la source essence des signatures différentes de celles décrites pour les analyses d'échantillons brutes essence et hydrocarbure (voir tableau en annexe 16). Cette différence pourrait surtout résulter des différents modes d'analyse : par HAP, sur une matrice brute. L'analyse du $\delta^2 H$ et $\delta^{13} C$ donne des résultats respectivement plus homogènes pour les HAP analysés individuellement que pour ceux obtenus de matrice totale et cela notamment pour la source charbon haute température. Les cercles présentés dans la figure V.4 représentent les zones d'existence des différentes sources mesurées au cours de ce travail.

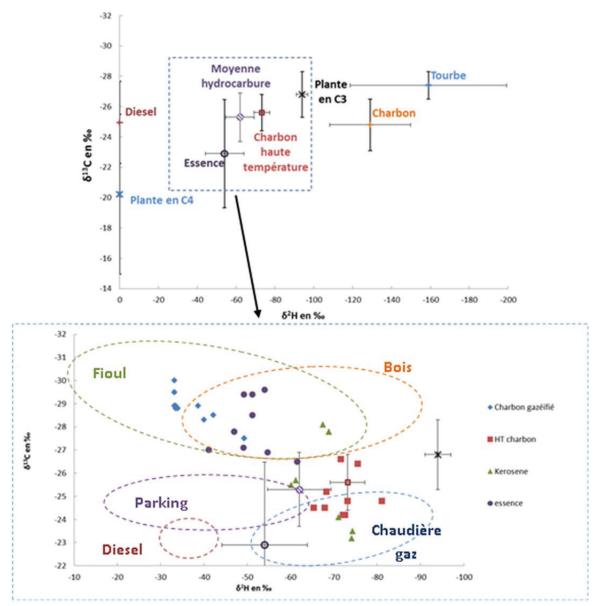


Figure V.4 Comparaison des moyennes du $\delta^2 H$ global sur le $\delta^{13} C$ des différentes sources. Zoom : ajout des sources analysées par Sun et al., (2003a) et des zones d'existence des sources mesurées pendant ce travail

Ces zones d'existence sont délimitées par l'ensemble des valeurs en $\delta^2 H$ et $\delta^{13} C$ que peuvent prendre individuellement les HAP de chaque source. La source parking est ainsi située entre la zone d'existence du diesel, ainsi que celle de l'essence (mesurée par Sun et *al.* 2003a) même s'il est difficile de conclure sur l'étendue réelle de la plage d'existence du diesel. En effet, la répartition effective des valeurs en $\delta^2 H$ obtenues dans ce travail est inconnue au vu de la dispersion des valeurs en $\delta^2 H$ de sources comme le bois ou le fioul au vu du faible nombre de HAP mesurés pour le diesel. L'écart entre le

fioul et le diesel ($\Delta\delta^{13}$ C=4 ‰) peut être dû au mode de combustion et à la température qui lui est associée. En effet, ces deux combustibles sont issus de la même tranche de distillation lors de processus de raffinage d'une huile brute. Ils disposent ainsi des mêmes propriétés chimiques (avec cependant un taux de soufre plus élevé pour le fioul) et donc de compositions isotopiques, avant combustion, relativement proches. L'écart de la composition isotopique serait donc dû au mécanisme de combustion. En effet, des différences significatives ont déjà été observées sur des analyses en δ^{13} C d'échantillons totaux pour divers hydrocarbures avant et après combustion (Kaplan et al., 1997; Widory, 2006). La présence de diesel imbrûlé pourrait aussi modifier le rapport isotopique du δ^{13} C. Widory (2006) a aussi mesuré des rapports de -31 à -26 % en δ^{13} C pour des particules issues de chaudière au fioul, et de -27 à -23,5 % pour les chaudières au gaz. Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature tout en apportant des mesures en δ^2 H jamais réalisées. La source parking dispose d'une signature en δ^{13} C identique aux moyennes issues de la littérature (-24 à -26 ‰) et une distribution des valeurs du δ^2 H assez étendue (-25 à -61 ‰) pour une moyenne de -54 ‰. Cette moyenne est proche de celle des analyses d'hydrocarbures aromatiques d'échantillons totaux. L'interprétation des résultats de la source bois mesurée pendant ce travail est plus délicate pour deux raisons. La première est qu'un grand nombre d'éléments organiques végétaux différents ont été brûlés (bois sec et bois de taille). Ce mélange empêche d'identifier la signature d'un genre végétal, mais permet d'obtenir un signal moyen pour la matière organique combustible. La seconde est qu'il existe dans la littérature une grande variabilité sur le signal émis en δ^{13} C pour la combustion de bois. Ce signal varie selon le type de combustion et le type de bois brûlé, avec des moyennes allant de -25 à-31 % (Guillon et al., 2013; Mcrae et al., 1996; O'Malley et Burke, 1997; Vitzthum von Eckstaedt et al., 2012). Ne connaissant pas le mélange exact ni la quantité de matière organique consumée, il est impossible de rattacher le signal obtenu avec un type de bois précis. En effet, Le signal obtenu en δ^{13} C au cours de ce travail varie de -27 à -30 ‰, ce qui est dans la plage de variation observée dans la littérature. Même si la source ne peut être définie de façon précise, les résultats en δ^{13} C sont cohérents avec ceux de la littérature. Une analyse en δ^2 H du naphtalène produit par la combustion de pin donne une valeur de -94 %(Vitzthum von Eckstaedt et al., 2012). C'est le seul résultat issu de la littérature pour ce type de source.

L'ensemble des analyses en δ^{13} C est cohérent avec la littérature, excepté en ce qui concerne le diesel. Pour la première fois, des données en δ^2 H ont été obtenues pour des sources de type chaudière au gaz, bois et fioul. Des données complémentaires ont également été apportées pour des mélanges en hydrocarbures.

2. Rapports isotopiques des HAP dans les sédiments et identification des sources d'émission

L'ensemble des résultats en δ^{13} C et en δ^{2} H sont présentés pour les campagnes été et hiver. Une tentative d'identification des sources de contamination sera présentée dans ce chapitre.

2.1 Rapport isotopique en δ^{13} C

La variabilité du δ^{13} C selon les saisons est faible, de même que la variabilité du δ^{13} C pour chacun des sites en été et en hiver (figure V.5). Un test sur l'homogénéité des deux populations statistiques a été réalisé. L'hypothèse nulle est qu'il n'y a pas de différence significative entre l'ensemble des analyses en δ^{13} C entre l'été et l'hiver (test de Wilcoxon avec α =0.05). Avec une valeur p de 0,43, l'hypothèse nulle ne peut être écartée. Au vu de ce résultat et de la grande similitude des données, il n'y a pas de différence significative sur les signatures en δ^{13} C entre les mesures sur les prélèvements été et hiver. L'ensemble des résultats des analyses du δ^{13} C est donné en détail dans l'annexe 17.

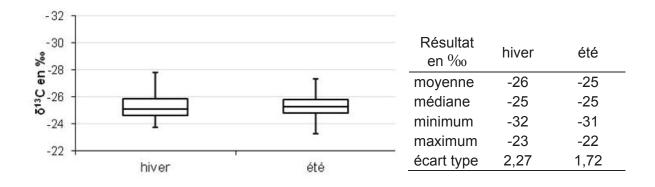


Figure V.5 Variabilité du $\delta^{13}C$ pour l'ensemble des sites et tous les HAP analysables selon les saisons.

Eté:

Les valeurs du δ^{13} C des sédiments sont comprises entre -22‰ et-31‰ pour une moyenne de -25‰ pour l'été. Une analyse de différentiation de populations a été effectuée par le biais d'un test de Kruskal-Wallis, afin de discriminer les sites entre eux et dégager des groupes ayant des signatures semblables. En lien avec la faible variabilité du δ^{13} C selon les échantillons, il y a pas de différence significative entre sites (valeur p=0,58 avec α =0,05). Un résumé des résultats par site est présenté sur la figure V.6.

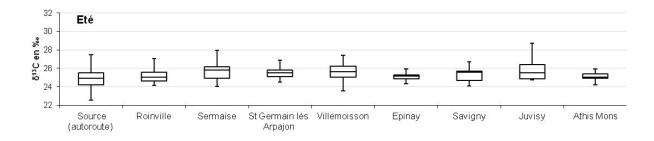


Figure V.6 Variabilité du δ^{13} C pour l'ensemble des HAP analysables pour l'été

Hiver:

Comme pour l'été, il existe une très faible dispersion des valeurs en $\delta^{13}C$ selon les sites étudiés (figure V.7). En hiver, les valeurs du $\delta^{13}C$ des sédiments sont comprises entre -23‰ et -32‰ pour une moyenne globale de -26‰. Deux sites semblent se démarquer par une variation des valeurs en $\delta^{13}C$ plus forte que les autres : « Gué d'Orge » et Egly. Une analyse de différentiation de populations a également été effectuée en utilisant un test de Kruskal-Wallis pour les sites de « Gué d'Orge » et Egly. L'hypothèse nulle est donc qu'il n'y a pas de différence significative entre chaque site. Avec une valeur p supérieure à 0,58 pour un seuil α =0,05, l'hypothèse nulle ne peut être rejetée. Au vu des faibles dispersions de valeurs entre chaque site, il n'y a pas de différence significative entre ceux-ci.

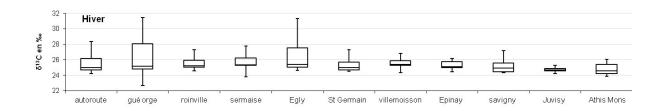


Figure V.7 Variabilité du δ^{13} C pour l'ensemble des HAP analysables pour l'hiver

La faible variabilité du δ^{13} C à travers l'été comme l'hiver pourrait signifier :

- Qu'il n'y a qu'une seule source forte dominant les autres, été comme hiver sur tous les sites.
- Qu'il y a un mélange quasi permanent des sources quelle que soit la saison.
- Que la variabilité du δ^{13} C n'est pas assez importante pour pouvoir identifier des sources spécifiques au sein de notre bassin versant. Cette conclusion a déjà été avancée pour des environnements urbains étudiés en été puis en hiver (Fisseha et al., 2009 ; Gorka et al., 2009 ; Wang et al., 2010a).

2.2 Rapport isotopiques en δ^2 H

L'ensemble des résultats sont donnés dans l'annexe 18.

Sur les deux séries de sédiments prélevés, huit sites ont pu être analysés pour l'été et neuf pour l'hiver. La moyenne en $\delta^2 H$ varie de -76 ‰ pour le site d'Epinay à -98 ‰ pour le site de Sermaise. La dispersion des valeurs est assez grande pour certains sites, avec un écart type pouvant atteindre jusqu'à -46,75 ‰. Bien que les sites soient différenciés par des moyennes éloignées, il ressort que la majeure partie des valeurs est groupée autour d'une zone allant de -64 à -80 ‰, à l'exception des sites d'Athis Mons et de Juvisy (figure V.8). Toutefois, un test de Kruskal- Wallis confirme que les sites ne peuvent pas être différenciés entre eux (valeur p = 0,580, α =0,05).

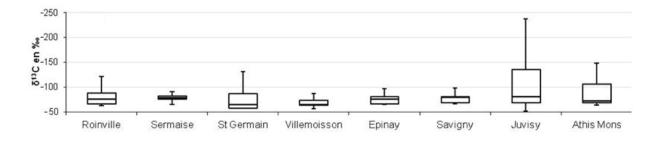


Figure V.8 Variabilité du $\delta^2 H$ selon les sites pour l'été

Sur la figure V.9, une dispersion plus faibles des valeurs et des médianes est observée pour l'hiver que pour l'été (-77 à -89 ‰ pour St Germain lès Arpajon et Source autoroute, pour un écart type maximal de -47 ‰ pour Roinville). Les sites hiver semblent avoir une distribution différente de celle des sites été avec une médiane plus grande. Un test de Wilcoxon a donc été effectué en prenant comme population statistique l'ensemble des sites hiver et en les comparant à l'ensemble des sites été. L'hypothèse 0 est : qu'il n'existe pas de différence de position d'échantillon statistique entre les deux populations de chaque saison. L'hypothèse alternative suggère qu'il existe une différence de position permettant de séparer les deux populations en groupes distincts. L'hypothèse 0 est rejetée avec une valeur p = 0,003, contre un risque $\alpha = 0,05$. La différence entre populations est donc très marquée. Cependant, ce test ne permet pas de savoir si cette distinction peut être considérée site par site.

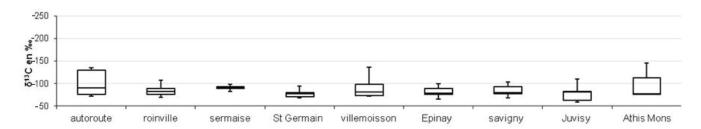


Figure V.9 Variabilité du $\delta^2 H$ selon les sites pour l'hiver.

Un test de Kruskal-Wallis a été effectué sur l'ensemble des sites été et hiver. Deux groupes distincts ont de nouveau été identifiés avec dans le groupe A, l'ensemble des sites été ainsi que le site Juvisy hiver, et dans le groupe B, le reste des sites hiver (valeur p=0,001, α =0,05). Une autre observation peut être faite : l'écart type est toujours aussi fort en été comme en hiver. Cela est dû à une grande homogénéité dans les valeurs, à l'exception de quelques HAP possédant une signature en δ^2 H beaucoup plus grande. Ce constat peut aussi être fait sur le δ^{13} C. Une projection des deux rapports est réalisée afin de vérifier s'il existe une relation entre eux (figure V.10). Cette figure permet de confirmer qu'il existe bien une séparation entre les deux populations de valeurs été et hiver. Il y a même trois ensembles. Le premier ensemble est constitué de la majorité des HAP mesurés avec des δ^2 H entre -46 et -98 ‰, et des δ^{13} C entre -23,2 et -26,7/27,2 ‰.

Le deuxième ensemble a des valeurs de $\delta^{13}C$ du même ordre de grandeur que le premier ensemble mais avec des valeurs en δ^2H plus élevées. Ce deuxième ensemble est constitué du groupe de HAP : BaP et DahA. Le troisième ensemble est constitué de BbF et BkF et a des valeurs en $\delta^{13}C$ et également en δ^2H plus élevées que le premier ensemble.

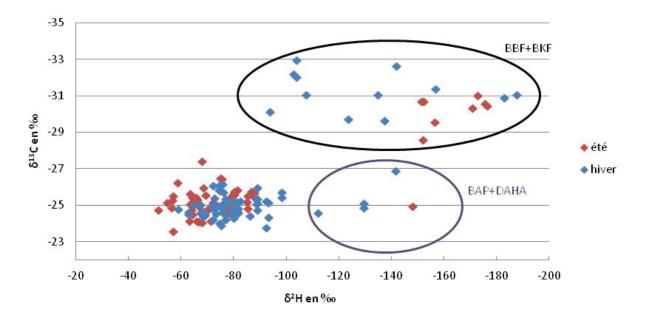


Figure V.10 Variabilité du $\delta^2 H$ selon le $\delta^{13} C$ et selon les deux saisons contrastées

Ces deux groupes BaP+DahA et BbF+BkF sont tous les quatre constitués de 5 cycles contrairement aux autres HAP analysés. Une représentation de l'effet du δ^2 H et du δ^{13} C par rapport au nombre de cycles des HAP sélectionnés pour les échantillons été comme hiver est présentée dans la figure V.11.

Sur cette figure, une différence de position est bien visible entre les deux saisons pour les HAP à trois cycles et à quatre cycles. Il semble ne pas y avoir d'effet de saisonnalité pour les HAP à 5 cycles. Un test de Kruskal-Wallis a été réalisé afin de vérifier si une séparation peut être effectuée sur les différents groupes en fonction du δ^2 H et du δ^{13} C.

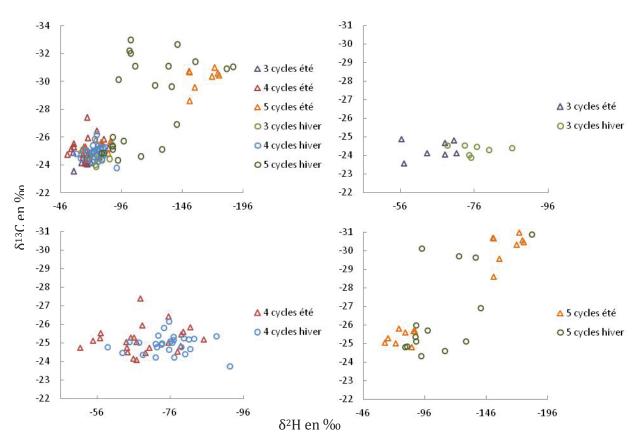


Figure V.11 Variabilité du $\delta^2 H$ et du $\delta^{13} C$ selon le nombre de cycle

Les résultats montrent que trois groupes peuvent être délimités à partir des valeurs du $\delta^{13}C$ (valeur p <0,0001 pour α =0,05) :

- Groupe A : Les HAP à 5 cycles hiver et été.
- Groupe B : Les HAP à 4 cycles hiver et été.
- Groupe C : Les HAP à 3 cycles hiver et été.

Ce résultat montre que l'effet de saisonnalité influence moins les valeurs en δ^{13} C que le nombre de cycles du composé considéré. Le même test a été réalisé dans le cas du δ^2 H et discrimine de même trois groupes pour le δ^2 H (valeur p <0,0001 pour α =0,05) :

- Groupe A : Les HAP à 5 cycles hiver et été.
- Groupe B: Les HAP à 3 cycles hiver et 4 cycles hiver.
- Groupe C : Les HAP à 3 cycles été et 4 cycles été.

Ce résultat montre que les HAP les plus lourds semblent moins influencés par l'effet de saisonnalité que les HAP les plus légers. Les HAP à trois et quatre cycles seraient donc de meilleurs marqueurs de saisonnalité que les HAP à 5 cycles. La grande variabilité des

rapports isotopiques obtenus pour les HAP à cinq cycles font que le rapport δ^{13} C/ δ^{2} H n'est pas un marqueur optimal de sources. Une tentative d'identification des sources par l'utilisation du rapport δ^{13} C/ δ^{2} H a cependant été effectuée au cours de ce travail.

2.3 Tentative d'identification des sources par le δ^{13} C $/\delta^{2}$ H

L'identification des sources potentielles de contamination a été réalisée à partir de l'ensemble des sites pour les prélèvements en été et en hiver. Ce choix est basé sur la grande homogénéité des valeurs en δ^{13} C et δ^{2} H entre chaque site, pour chaque saison.

Dans un premier temps, les résultats des échantillons ont été comparés aux sources issues d'une analyse globale et aux moyennes calculées dans la littérature (figure V.12). L'ensemble des sites se situe entre les sources d'hydrocarbures (moyenne), de charbons haute température et de combustion de matière organique en C3. Ils sont aussi présents dans le domaine d'existence du diesel. Cependant, faute de données en δ^2 H, il est impossible de placer précisément celui-ci. Sans grande surprise, l'ensemble des sites ne semble pas être influencé par des sources de combustion issues de tourbe ou de plantes en C4. Il est même peu probable qu'ils soient influencés par une combustion de charbon haute température. L'ensemble des sites hiver semble aussi être plus influencé par de la combustion de matière organique végétale fraîche ou sous forme de charbon.

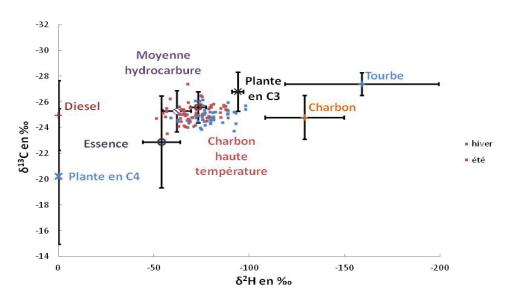


Figure V.12 Comparaison des valeurs en $\delta^{13}C$ et δ^2H des HAP mesurés en fonction de celles issues des sources de la littérature

Comme l'activité routière ne peut pas être considérée comme une source saisonnière, l'explication du changement de signal doit être trouvée en considérant d'autres sources comme :

- La mise en route des centrales de production électrique au charbon en saison froide constitue une hypothèse peu probable au vu des distances séparant le bassin versant de l'Orge et la plus proche centrale fonctionnant au charbon située au Havre.
- L'allumage des foyers au bois individuels ainsi que les nombreuses chaufferies collectives présentes en Ile-de-France.
- Le dernier point ne concerne pas l'apport d'une nouvelle source. En effet, l'augmentation de la demi-vie d'un HAP en hiver permettrait d'expliquer cette variation vers des valeurs en $\delta^2 H$ plus basses. Il faut pour cela considérer que la source influençant ce changement de signal proviendrait de la persistance plus grande des HAP émis par celle-ci dans son environnement. Parmi les sources potentielles il existe par exemple : 19 incinérateurs de déchets, et donc de matière organique présents en Ile-de-France pour une combustion de 4,27 millions de tonnes de déchets par an. Cette source non négligeable d'émission de particules et de HAP peut influencer le signal en $\delta^2 H$ à cause d'une plus grande persistance en hiver des HAP émis dans l'atmosphère et donc de leur capacité de transfert supérieure.

La considération des sources locales permet d'apporter quelques informations supplémentaires. Les échantillons analysés se situent principalement entre les sources de combustion du gaz de ville et d'un mélange pétrolier (source parking) (Figure V.13).

Aucun échantillons ne recoupent la source bois ni la signature de la combustion de fioul de chauffage individuel.

Ainsi, comme pour l'observation des sources issues de la littérature, les sites été semblent être plus influencés par la signature de combustion d'hydrocarbure comme l'essence ou le diesel sans pour autant pouvoir totalement se détacher de la signature de combustion de gaz de ville. L'hiver semble être principalement influencé par un triple mélange d'émission issues du chauffage au gaz, de la combustion de bois et du trafic automobile.

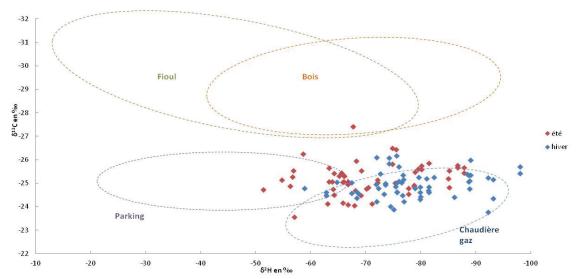


Figure V.13 Comparaison des valeurs en $\delta^{13}C$ et δ^2H des HAP mesurées en fonction de celles issues des sources locales mesurées pendant ce travail

Un calcul des distances entre les moyennes de la $\Sigma 12$ HAP des deux échantillons saisonniers et les trois principales sources potentielles de ce bassin versant a été effectué. Cette information permet de donner des indications plus précises sur les proportions des sources dans la contamination de l'Orge. Les critères de sélection se basent sur la proximité des données isotopiques entre les sources et les échantillons ainsi que la prédominance de certains types de combustion en Ile-de-France. Les trois sources retenues sont : la combustion de gaz (chauffage urbain et centrales thermiques), la combustion de biomasse (chauffages au bois et incinérateurs de déchets) et enfin la moyenne combustion d'hydrocarbures issue du trafic automobile. Pour chaque source, les moyennes en δ^{13} C et δ^2 H issues de la littérature et mesurées pendant ce travail sont utilisées. Les valeurs sont centrées réduites afin de pouvoir donner le même poids pour chaque source et échantillon et pouvoir ainsi calculer une distance géométrique à partir des deux rapports isotopiques. Les distances géométriques relatives sont données dans le tableau V.3.

Tableau V-3 Distance géométrique relative entre les moyennes en δ^{13} C et δ^{2} H saisonnières et celle des sources.

Source	été	hiver
hydrocarbure	0,98	1,53
biomasse	2,16	1,65
gaz	1,63	1,79

Une diminution de la distance géométrique relative traduit une augmentation de l'influence d'une source sur une série d'échantillons prélevés à une saison donnée. Sur ce tableau, la source gaz semble avoir la même influence sur les échantillons issus des deux saisons. La majorité des variations des signaux isotopiques peut être imputée à la source hydrocarbure et biomasse. En partant du principe que l'activité automobile ne faiblit pas entre les deux saisons, la modification du signal serait donc due à la combustion de biomasse. En effet, une augmentation de l'influence de la source biomasse est constatée entre l'été et l'hiver et cela au détriment de la source hydrocarbure.

Après avoir centrés et réduite les données, l'ensemble des moyennes de la $\Sigma 12$ HAP des échantillons et des sources est projeté sur un diagramme δ^{13} C sur δ^{2} H (figure V.14). Les points été et hiver sont compris dans un triangle dont les sommets correspondent aux sources gaz, biomasse et hydrocarbure.

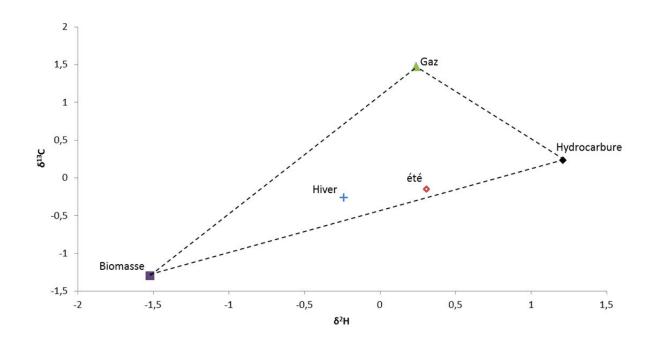
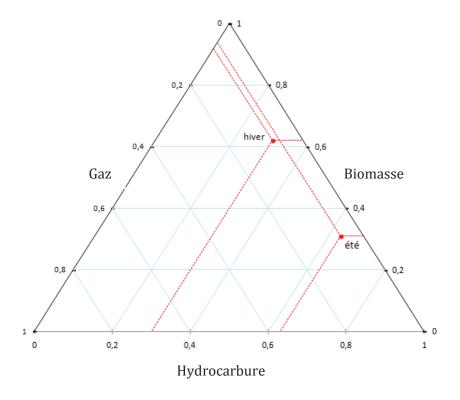


Figure V.14 Positionnement des échantillons de sédiments été et hiver par rapport aux 3 principales sources de contamination. (échelle abscisse et ordonnée en valeurs corrigées : centrées réduites)

Au vu des sources de contamination potentielle, celles-ci sont supposées représentatives de l'ensemble des sources du bassin versant. Avec un changement de référentiel, un

diagramme ternaire (triangle équilatéral) est obtenu afin de déterminer la proportion d'influence de chaque source sur chaque saison par utilisation du théorème de Morley. Le respect des proportions d'angle entre chaque sommet du triangle et chaque échantillon est important. Par exemple, si l'angle formé par les points hydrocarbure – gaz – été 50° mesure pour un angle total hydrocarbure -gaz – biomasse de 103° (48.5 % du total) alors le nouvel angle devra être de 16° pour le diagramme ternaire. Cette vérification permet de valider le bon placement des deux saisons selon les trois sommets. Le diagramme ternaire ainsi formé et les proportions trouvées sont affichées dans la figure V.15.



 $\textit{Figure V.15 Diagramme ternaire des principales sources de contamination de l'Orge pour deux saisons \\ thermiquement contrastées$

Les proportions sont déterminées par projection sur l'axe du diagramme ternaire. Le sommet A d'un axe AB représentant 100 % de la composition en A et 0 % en B. Ainsi, les hydrocarbures représentent la contamination majeure de l'Orge en été avec 63 % contre 30 % en hiver. Puis vient la source de combustion de biomasse, avec 31 % de part

d'explication du signal et enfin la source gaz qui représente 6 % de la contamination. Les parts d'explication des deux principales sources de contamination en été sont inversés en hiver avec 62 % pour la biomasse contre 30 % pour les hydrocarbures. La participation du gaz au signal augmente aussi légèrement avec 8 % d'explication. Ces observations sont cohérentes avec les variations de la distance géométrique calculée entre les sources et les échantillons.

3. Comparaison des résultats de l'isotopie avec ceux d'autres études sur Paris et sa banlieue

La recherche des sources et de leurs contributions constitue toujours un enjeu important pour la compréhension de la contamination des milieux environnementaux. Différents outils ont étés utilisés pour caractériser ces sources comme l'utilisation de traceurs chimiques, d'outils de modélisation voir leur couplage. Ces différents outils apportent des informations différentes et complémentaires. L'analyse de terrain permet de donner un état des lieux précis et réel mais ne permet pas de faire un suivi sur l'ensemble des molécules recherchées sur le long terme. De plus, l'analyse chimique ne permet pas d'élaborer une carte des contaminations de façon précise à cause du trop grand nombre d'échantillons à prélever et de la faible représentativité de ces échantillons à un niveau régional. La modélisation nécessite des analyses chimiques pour se caler. Les valeurs affichées en un point ne refléteront pas la réalité d'un état général mais celle d'une situation ponctuelle. La force du modèle réside dans sa capacité à rendre compte d'un événement de façon aussi précise qu'une mesure chimique. Un modèle ne peut pas être utilisé pour donner une valeur précise d'émission sur une année, mais son emploi permet d'analyser des tendances évolutives de contamination à travers le temps et/ou dans l'espace. Toutefois si ces outils sont puissants, ils demeurent difficiles à calibrer. Ainsi, il existe de grandes différences entre les niveaux de valeurs obtenus selon les modèles et les analyses de terrain.

Le centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA) est chargé d'effectuer des inventaires de polluants atmosphériques dans différents formats pour différentes échelles. Deux formats du CITEPA sont retenus dans

ce manuscrit: SECTEN et CEE-NU. Ces deux formats se basent sur une modélisation issue de sources potentielles ainsi que de différents paramètres comme la consommation énergétique de chacune des sources. Le premier format est axé sur les principaux secteurs d'activités et utilisations énergétiques au niveau national. Le second est axé sur une restitution relative à la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance de 1979 (CPATLD). Un réseau de mesures est mis en place dans le cadre du CPATLD: l'observatoire national de mesure et d'évaluation en zone rurale de la pollution atmosphérique à longue distance (MERA). Ce réseau fournit des données, des stratégies de surveillances ainsi que des modélisations de transfert de contaminants. Un troisième organisme de surveillance de l'Air est considéré: Airparif. Celui-ci utilise les mêmes outils que le MERA mais à l'échelle plus locale de l'Île-de-France. Différents inventaires régionaux d'émissions sont édités chaque année. Celui sur la pollution au Benzo(a)pyrène et autres hydrocarbures aromatiques polycycliques de 2013 a été utilisé. Il est basé sur un inventaire multi-contaminants de 2010.

Tous les rapports s'accordent pour dire que sur les dernières années, la part de la pollution émise par les industries lourdes, par le secteur de l'énergie et par le secteur résidentiel est en constante diminution. Les deux seuls secteurs encore stables ou émettant la plus grande part des HAP sont l'activité agricole et le trafic routier. Il existe actuellement une grande disparité sur les secteurs d'émission selon l'échelle considérée et le type de format sélectionné. Ainsi, selon le CITEPA, le secteur résidentiel serait le premier émetteur de HAP au niveau national avec 58,2 % format CEE-NU et 74 % pour le format SECTEN contre 59 % au niveau régional pour l'Île de France (inventaire Airparif) (tableau V.4) suivi par le secteur routier avec 14,9 %, 17 % et 39 % selon le CITEPA CEE-NU, SECTEN et Airparif respectivement. Les sources en Île-de-France sont essentiellement issues de ces deux secteurs avec un total de 98 % d'émission. Selon Airparif, plus de 95 % des émissions de HAP du chauffage urbain seraient issus de la combustion de bois et de déchets assimilés et de même que plus de 96 % du secteur automobile serait dus au diesel. Les émissions de combustion de biomasse sont donc responsable de 56 % des émissions et les véhicules diesel de 37 %. L'analyse isotopique montre des résultats analogues pour l'hiver avec une proportion d'émission par les chaudières au gaz plus importante et une part du secteur routier légèrement moins élevée. Un effet inverse est observé pour l'été avec une inversion des valeurs entre la combustion de biomasse et le secteur routier. La présence d'une signature forte en biomasse en été pourrait indiquer que la combustion de biomasse en hiver ne proviendrait pas seulement du chauffage urbain. D'autres sources pourraient en être la cause comme les incinérateurs de déchets, la combustion de déchets verts de jardins particuliers et communaux... Une étude plus approfondie devra être réalisée afin d'apporter une réponse à la question de la signature en biomasse des HAP de l'Orge.

Tableau V-4 Contribution de chaque source potentielle à la contamination des sédiments selon deux saisons contrastées selon les études.

	Cette	étude	CITEPA CEE-NU 2016	CITEPA SECTEN 2014	Inventaire Air Parif 2010
Zone étudié	Bassin (de l'Orge	France	France	lle de France
Source potentiel	été	hiver	Annuel	Annuel	Annuel
Hydrocarbure	63%	30%	-	-	-
Biomasse	31%	62%	-	-	-
Gaz	6%	8%	-	-	-
Résidentiel	-	-	58,2	74%	59%
Transport routier	-	-	14,9	17%	39%
Biomasse agricole	-	-	6,9	3%	<1
Incinérateur déchet	-	-	5,8	(+manufacture) 4%	<1
HAP considéré	Σ	12	Σ4	Σ4	Σ4

Ce chapitre montre le fort potentiel de l'outil isotopique pour la caractérisation des sources de combustion au sein des bassins versants. Cependant, une meilleure interprétation des résultats serait possible en disposant de la signature isotopique de toutes les sources potentielles présentes en France ou tout au moins dans la région d'étude. De plus, le signal de chaque source pourrait être affiné en disposant d'une plus grande quantité de données pour chacune d'entre elles. Enfin, comme chaque compartiment environnemental permet une observation d'effets différents, une mesure avec les deux rapports isotopiques utilisés pendant ce travail de thèse permettrait de mieux caractériser les sources locales et régionales de contamination du bassin versant comme de son réseau hydrographique.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Les HAP constituent toujours en France une des principales causes de déclassement des cours d'eau. Bien qu'en nette réduction d'émission ces dernières années, ils sont toujours omniprésents dans toutes les matrices environnementales. L'une des principales problématiques concernant les HAP au niveau national concerne la caractérisation de leurs sources d'émissions. Ainsi, l'évaluation de différentes méthodes de traçage utilisant les rapports moléculaires a pu être réalisée en parallèle de celle des isotopes 13 et 12 du carbone. Une autre approche novatrice réside dans l'utilisation du rapport isotopique stable du deutérium. Afin de permettre cette nouvelle possibilité, de nombreuses méthodes d'extraction, de purification et divers tests de faisabilité ont été effectués. Un protocole fonctionnel permettant l'analyse du δ^{13} C et du δ^{2} H sur onze HAP a aussi été créé puis testé avant d'être mis en application sur l'Orge un petit affluent de la Seine au sud de Paris. En parallèle, des tests visant à évaluer le potentiel de fractionnement du deutérium lors d'une biodégradation et/ou une photodégradation ont été réalisés. Le travail d'évaluation a été effectué en trois phases correspondant respectivement au trois chapitres III, IV et V.

Le bassin versant de l'Orge a été segmenté en tronçons d'intérêt puis des échantillons d'eau, de matières en suspension et de sédiments ont été prélevés durant deux saisons thermiquement et hydrologiquement contrastées, et selon un temps de pluie et un temps sec. L'absence de grandes variations de teneurs et concentrations selon les différents sites a été constatée pour le secteur situé en aval de la zone rurale de Roinville quelque soit la matrice prélevée. La concentration en MES et leur teneur en HAP présentent une corrélation négative révélant un apport principalement terrigène des particules en suspension. De légères variations de la teneur et de la concentration ont aussi été observées selon chaque molécule et en fonction des saisons, ce qui aboutit à conclure que l'homogénéisation des sources de contamination se réalise rapidement sur l'ensemble du bassin versant que ce soit en été comme en hiver.

Afin d'appuyer sur cette faible variation de teneur et de caractériser les sources de contamination du bassin versant, huit rapports moléculaires ont été utilisés. Le

développement de l'emploi des rapports moléculaires (chapitre IV) permet de mettre en évidence des écarts de valeur selon les sources pyrolytique et pétrogénique, le type de sources pyrolytiques et de mettre en évidence des effets environnementaux comme la photodégradation ou la biodégradation. La matrice sédimentaire présente les rapports les plus stables pour l'ensemble des sites de l'Orge. Il ressort de ces travaux que la plupart des rapports testés ne sont pas adaptés à l'usage pour lequel ils ont été définis. Une utilisation de ces rapports à des fins de discrimination entre sources pétrogéniques et sources pyrolytiques présente peu de risque d'erreurs contrairement à leurs utilisations pour différencier des sources pyrolytiques entre elles. L'utilisation des rapports moléculaires à cette dernière fin ne peut se faire que dans des situations très précises et seulement dans le cas où une source pyrolytique prédomine nettement sur les autres.

Enfin, le dernier chapitre démontre l'intérêt de l'utilisation de l'outil isotopique comme marqueur de sources de combustion. Les rapports en δ^{13} C et δ^2 H des HAP extraits de résidus de six sources pyrolytiques ont été mesurés afin de compléter les résultats obtenus par la littérature. Ces six sources ont été sélectionnées afin de représenter au mieux les principales sources d'émission au sein de l'Île-de-France. Toutefois en raison de la quantité de HAP nécessaire à l'analyse isotopique seuls les rapports issus de matrices sédimentaires ont pu être analysés. Une faible variabilité du signal en δ^{13} C entre l'été et l'hiver a été observée contrairement au δ^2 H qui présente un signal différent entre ces deux saisons. Une tentative de traçage a été effectuée par l'utilisation combinée des deux rapports isotopiques. Les HAP présents sur le bassin versant ont une signature proche de quatre types de source : combustion de biomasse, la combustion d'hydrocarbures, de gaz et aussi de charbon à haute température. En se basant sur les différents rapports d'organismes comme Air-p

arif ou le CITEPA, trois sources potentielles ont été sélectionnées pour réaliser une représentation graphique de l'abondance relative de ces sources. Cet essai révèle que la source gaz est relativement peu active en été comme hiver (moins de 10% du total). La majorité de la contamination de l'Orge peut donc être définie par le trafic routier en été ($\sim60\%$ du total) avec une forte contribution de la combustion de biomasse ($\sim30\%$), avec une inversion des proportions des deux sources en hiver.

Perspectives

Le travail réalisé au cours de cette thèse est novateur par son approche et ses résultats car il ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine du traçage des HAP. Cependant, de nombreuses questions soulevées pendant cette thèse restent encore sans réponse.

Ainsi, afin d'affiner les connaissances dans le domaine du traçage, un inventaire complet du signal en $\delta^2 H$ devrait être réalisé pour chaque molécule de HAP selon les différentes sources pétrogéniques et surtout pyrolytiques. Cette information permettrait de mieux définir les limites d'existence des différentes sources pour les rapports en $\delta^2 H$ et $\delta^{13} C$. L'augmentation du nombre d'espèces chimiques analysables en $\delta^2 H$ permettrait également d'affiner ces résultats et ceux obtenus sur les différentes matrices environnementales qui ont pu être considérées, et peut être de dégager des valeurs en $\delta^2 H$ et $\delta^{13} C$ sur certains HAP plus représentatifs que d'autres.

La quantité de HAP nécessaire à l'analyse isotopique a été et reste un verrou majeur. L'amélioration des rendements sur toutes les étapes du protocole de préparation des échantillons ainsi que l'optimisation du protocole de purification permettraient d'effectuer des analyses sur un plus grand nombre de HAP. De nouveaux tests avec une plus grande quantité d'échantillons par matrice prélevée permettraient d'obtenir des résultats plus complets sur un sédiment et d'explorer d'autres matrices. Ainsi l'unicité du rapport en δ^2 H pourrait être vérifiée pour toutes les matrices présentes dans un bassin versant : eau, MES, sédiment, sol, retombée humide, sèche et phases atmosphériques gazeuses et particulaire. Cette analyse apporterait une information sur les différentes sources d'émission mais surtout sur la caractérisation des processus de transfert.

L'application de l'outil isotopique pour la caractérisation des sources au niveau national peut être envisagée. Dans un premier temps, l'analyse de la variation du signal isotopique des HAP en Île-de-France serait un bon modèle pour réaliser ces tests. Une campagne de prélèvements au niveau régional permettrait de contrôler la variabilité du signal isotopique en Île-de-France afin d'identifier des sources locales qui pourraient

échapper aux autres méthodes de traçage. Dans un second temps, une comparaison du « bruit de fond » isotopique de Paris avec celui d'autres sites urbains, péri-urbains et ruraux en France pourrait être réalisée.

Enfin, cette technique doit être comparée voir couplée à d'autres en utilisant des marqueurs de sources pyrolytique ou pétrogénique comme : les sucres de combustion tels que le levoglucosan, sucre produit par la dégradation pyrolytique de la cellulose, les HAP substitués comme les alkylés permettant par ailleurs de différencier de façon précise des sources pétrogéniques d'une source pyrolytique.

Références bibliographiques

ACGIH (2005), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biologic exposure indices (BEI) Cincinnati, *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*, 2005.

Ahrens M.J. et Depree C. V. (2010), A source mixing model to apportion PAHs from coal tar and asphalt binders in street pavements and urban aquatic sediments, *Chemosphere*, 2010, pp. 1526 - 1535.

Amodio M., Gennaro G. De, Gilio A. Di et Tutino M. (2014), Monitoring of the deposition of PAHs and metals produced by a steel plant in Taranto (Italy), *Advances in Meteorology*, 2014.

Armstrong B., Hutchinson E. et Fletcher T. (2003), Cancer risk following exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a meta-analysis, *Health & Safety Executive Cancer*, 2003, pp. 72.

Armstrong B., Hutchinson E., Unwin J. et Fletcher T. (2004), Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review and meta-analysis, *Environmental Health Perspectives*, 2004, pp. 970 - 978.

Bae S.Y., Yi S.M. et Kim Y.P. (2002), Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea, *Atmospheric Environment*, 2002, pp. 5491 - 5500.

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

Behymer T.D. et Hites R.A. (1985), Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Simulated Atmospheric Particulates, *Environmental science & technology*, 1985, pp. 1004 - 1006.

Bittner J.D. et Howard J.B. (1981), Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, *Symposium (International) on Combustion*, 1981, pp. 1105 - 1116.

Boers D., Zeegers M.P. a, Swaen G.M., Kant I. et Brandt P. a van den (2005), The influence of occupational exposure to pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, diesel exhaust, metal dust, metal fumes, and mineral oil on prostate cancer: a prospective cohort study., *Occupational and environmental medicine*, 2005, pp. 531 - 537.

Boffetta P., Jourenkova N. et Gustavsson P. (1997), Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Cancer causes and Control*, 1997, pp. 444 - 472.

Boonyatumanond R., Murakami M., Wattayakorn G., Togo A. et Takada H. (2007), Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand, *Science of the Total Environment*, 2007, pp. 420 - 432.

Bosch C., Andersson A., Kruså M., Bandh C., Hovorková I., Klánová J., Knowles T.D.J., Pancost R.D., Evershed R.P. et Gustafsson Ö. (2015), Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Central European Soils with Compound-Specific Triple Isotopes (δ 13 C, Δ 14 C, and δ 2 H), Environmental Science & Technology, 2015, pp. 7657 - 7665.

Bouloubassi I. et Saliot a. (1991), Composition and sources of dissolved and particulate PAH in

surface waters from the Rhone delta (NW Mediterranean), *Marine Pollution Bulletin*, 1991, pp. 588 - 594.

Breault B.R.F., Smith K.P. et Sorenson J.R. (2005), Residential Street-Dirt Accumulation Rates and Chemical Composition , and Removal Efficiencies by Mechanical- and Vacuum-Type Sweepers , New Bedford, Massachusetts, 2003 – 04, 2005.

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Piérard C. et Garrigues P. (1997), Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry*, 1997, pp. 85 - 97.

Burns W. a, Mankiewicz P.J., Bence a E., Page D.S. et Parker K.R. (1997), A principal-component and least-squares method for allocating polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment to multiple sources, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, pp. 1119 - 1131.

Butler J.D. (1981), Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles, *Atmospheric Environment (1967)*, 1981, pp. 1783 - 1784.

Castaldi M.J., Marinov N.M., Melius C.F., Huang J., Senkan S.M., Pit W.J. et Westbrook C.K. (1996), Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, *Symposium* (*International*) on *Combustion*, 1996, pp. 693 - 702.

Chen B.H. et Chen Y.C. (2001), Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the smoke from heated model lipids and food lipids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, pp. 5238 - 5243.

Chen Y. et Sheng G. (2005), Emission Factors for Carbonaceous Particles and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Coal Combustion in China, *Environ. Sci. Techno*, 2005, pp. 1861 - 1867.

Chen Y., Jia R. et Yang S. (2015), Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water dissolved phase, suspended particulate matter and sediment from weihe river in Northwest China, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, pp. 14148 - 14163.

Chiffre A., Degiorgi F., Morin-Crini N., Bolard A., Chanez E. et Badot P.M. (2015), PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region (France). Pertinence of suspended particulate matter and sediment as matrices for river quality monitoring, *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, pp. 17486 - 17498.

Ciecierska M. et Obiedziński M.W. (2013), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain, *Food Chemistry*, 2013, pp. 1 - 9.

Clapp R.W., Jacobs M.M. et Loechler E.L. (2009), Environmental and occupational causes of cancer: new evidence 2005-2007., *Reviews on environmental health*, 2009, pp. 1 - 37.

Cleveland A.W.S., Kleiner B., Mcrae J.E. et Warner J.L. (1976), Photochemical Air Pollution: Transport from the New York City Area into Connecticut and Massachusetts Published by: American Association for the Advancement of Science Stable, *Science*, 1976, pp. 179 - 181.

D'Anna A., Mazzotti G. et Kent J. (2004), MODELING OF PARTICULATE FORMATION IN A COFLOWING DIFFUSION FLAME, *Combustion Science and Technology*, 1 mai 2004, pp. 753 - 767.

Dias V. et Vandooren J. (2004), Chimie de la combustion Flammes à base d'hydrocarbures, *Techniques de l'ingénieur*, 2004, pp. 0 - 17.

- Dickhut E. R.C., Gustafsson K., Lui K., Arzayus K., Walker S., Edgecombe G., Gaylor M. et MacDonald E. (2000), Automotive sources of PAH's associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region, *Environmental Science and Technology*, 2000, pp. 4635 4640.
- **Diggs D.L., Huderson A.C., Harris K.L., Myers J.N., Banks L.D., Rekhadevi P. V, Niaz M.S. et Ramesh A. (2011)**, Polycyclic aromatic hydrocarbons and digestive tract cancers: a perspective., *Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews*, 2011, pp. 324 357.
- **Dobbins R.A., Fletcher R.A., Benner B.A. et Hoeft S. (2006)**, Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions, *Combustion and Flame*, 2006, pp. 773 781.
- **Edokpayi J., Odiyo J., Popoola O. et Msagati T. (2016)**, Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers, Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, pp. 387.
- Elodie Moreau-Guigon, Labadie P., Gasperi J., Teil M.-J., Blanchard M., Alliot F., Cladière M., Surchamp A., Serre-Dargnat C., Simonnet-Laprade C., Annie Desportes C.B., Budzinski H. et Chevreuil M. (2017), Atmospheric bulk deposition of SVOCs: spatio-temporal trends in the Seine river basin., *Publication en cours*, 2017.
- **Esteve W., Budzinski H. et Villenave E. (2004)**, Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO 2 and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 ??m calibrated graphite particles, *Atmospheric Environment*, 2004, pp. 6063 6072.
- **Esteve W., Budzinski H. et Villenave E. (2006)**, Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO2 and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a, *Atmospheric Environment*, 2006, pp. 201 211.
- **Estrellan C.R. et lino F. (2010)**, Toxic emissions from open burning, *Chemosphere*, 2010, pp. 193 207.
- **Fabbri D., Vassura I., Sun C.-G., Snape C.E., McRae C. et Fallick A.E.** (2003), Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterisation, *Marine Chemistry*, 2003, pp. 123 135.
- **Fang M. Der, Lee C.L. et Yu C.S. (2003)**, Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan, *Marine Pollution Bulletin*, 2003, pp. 941 953.
- **Fasnacht M.P. et Blough N. V. (2002)**, Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 2002, pp. 4364 4369.
- Fdil F., Aaron J., Oturan N., Chaouch a. et Oturan M. (2003), Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoiques en milieux aqueux, *Revue des sciences de l'eau*, vol. 16, n°1, 123–142 p.
- Fisseha R., Saurer M., Jäggi M., Siegwolf R.T.W., Dommen J., Szidat S., Samburova V. et Baltensperger U. (2009), Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes, *Atmospheric Environment*, 2009, pp. 431 437.
- Freeman K.H., Boreham C.J., Summons R.E. et Hayes J.M. (1994), The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis., *Organic geochemistry*, janvier 1994,

pp. 1037 - 1049.

Frenklach M. (2002), Reaction mechanism of soot formation in flames, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, pp. 2028 - 2037.

Frenklach M. et Wang H.A.I. (1990), Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Twenty Third Symposium on Combustion*, 1990, pp. 1559 - 1566.

Galarneau E. (2008), Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment, *Atmospheric Environment*, novembre 2008, pp. 8139 - 8149.

Gao J. et Burchiel S.W. (2015), Genotoxic Mechanisms of PAH-Induced Immunotoxicity, *in Molecular Immunotoxicology*, pp. 245 - 261.

García-Suástegui W.A., Huerta-Chagoya A., Carrasco-Colín K.L., Pratt M.M., John K., Petrosyan P., Rubio J., Poirier M.C. et Gonsebatt M.E. (2011), Seasonal variations in the levels of PAH-DNA adducts in young adults living in Mexico City, *Mutagenesis*, 2011, pp. 385 - 391.

Gateuille D. (**2013**), *Rémanence et transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans le bassin amont de la Seine*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 285 p.

Gateuille D., Evrard O., Lefevre I., Moreau-Guigon E., Alliot F., Chevreuil M. et Mouchel J.M. (2014), Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments, *Environmental Pollution*, 2014, pp. 152 - 160.

Geller M.D., Ntziachristos L., Mamakos A., Samaras Z., Schmitz D.A., Froines J.R. et Sioutas C. (2006), Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars, *Atmospheric Environment*, 2006, pp. 6988 - 7004.

Gilgenast E., Boczkaj G., Przyjazny A. et Kamiński M. (2011), Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen., *Analytical and bioanalytical chemistry*, août 2011, pp. 1059 - 1069.

Glaser B. (2005), Compound-specific stable-isotope (δ 13C) analysis in soil science, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, octobre 2005, pp. 633 - 648.

Gleason J.D. et Kyser T.K. (1984), Stable isotope compositions of gases and vegetation near naturally burning coal, *Nature*, 1984, pp. 254 - 257.

Golomb D., Barry E., Fisher G., Varanusupakul P., Koleda M. et Rooney T. (2001), Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters, *Atmospheric Environment*, 2001, pp. 6245 - 6258.

Gonçalves C., Alves C., Evtyugina M., Mirante F., Pio C., Caseiro A., Schmidl C., Bauer H. et Carvalho F. (2010), Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal, *Atmospheric Environment*, 2010, pp. 4474 - 4480.

Gorka M., Jedrysek M.O., Maj J., Worobiec A., Buczynska A., Stefaniak E., Krata A., Grieken R. Van, Zwozdziak A., Sowka I., Zwozdziak J. et Lewicka-Szczebak D. (2009), Comparative assessment of air quality in two health resorts using carbon isotopes and palynological analyses, *Atmospheric Environment*, 2009, pp. 682 - 688.

Gschwend P.M. et Hites R.A. (1981), Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, pp.

2359 - 2367.

Guillon a., Ménach K. Le, Flaud P.-M., Marchand N., Budzinski H. et Villenave E. (2013), Chemical characterization and stable carbon isotopic composition of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons issued from combustion of 10 Mediterranean woods, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 mars 2013, pp. 2703 - 2719.

Guillon A. (**2011**), Étude de la composition isotopique moléculaire (δ 13C) comme traceur de source qualitatif et quantitatif des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) particulaires dans l'atmosphère, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux.

Gunter M.J., Divi R.L., Kulldorff M., Vermeulen R., Haverkos K.J., Kuo M.M., Strickland P., Poirier M.C., Rothman N. et Sinha R. (2007), Leukocyte polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adduct formation and colorectal adenoma, *Carcinogenesis*, 2007, pp. 1426 - 1429.

Guo Z., Lin T., Zhang G., Zheng M., Zhang Z., Hao Y. et Fang M. (2007), The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century, *Science of the Total Environment*, 2007, pp. 33 - 41.

Haussmann H.J. (2012), Use of hazard indices for a theoretical evaluation of cigarette smoke composition, *Chemical Research in Toxicology*, 2012, pp. 794 - 810.

Hays M.D., Smith N.D., Kinsey J., Dong Y. et Kariher P. (2003), Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption - GC/MS, *Journal of Aerosol Science*, 2003, pp. 1061 - 1084.

Hu J., Liu C.Q., Zhang G.P. et Zhang Y.L. (2012), Seasonal variation and source apportionment of PAHs in TSP in the atmosphere of Guiyang, Southwest China, *Atmospheric Research*, 2012, pp. 271 - 279.

Hwang H.M. et Foster G.D. (2006), Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA, *Environmental Pollution*, 2006, pp. 416 - 426.

Inomata Y., Kajino M., Sato K., Ohara T., Kurokawa J.I., Ueda H., Tang N., Hayakawa K., Ohizumi T. et Akimoto H. (2012), Emission and atmospheric transport of particulate PAHs in Northeast Asia, *Environmental Science and Technology*, 2012, pp. 4941 - 4949.

IPCS (**2010**), International programme on chemical Safety - Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non-heterocyclic.

Jedrysek M.O. et Skrzypek G. (2005), Hydrogen, carbon and sulphur isotope ratios in peat: The role of diagenessis and water regimes in reconstruction of past climates, *Environmental Chemistry Letters*, 2005, pp. 179 - 183.

Jiang B., Zheng H.L., Huang G.Q., Ding H., Li X.G., Suo H.T. et Li R. (2007), Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of Haihe River, Tianjin, China, *J Environ Sci (China)*, 2007, pp. 306 - 311.

John K., Ragavan N., Pratt M.M., Singh P.B., Al-Buheissi S., Matanhelia S.S., Phillips D.H., Poirier M.C. et Martin F.L. (2009), Quantification of phase I/II metabolizing enzyme gene expression and polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adduct levels in human prostate, *Prostate*, 2009, pp. 505 - 519.

Jouanneau Y., Meyer C., Jakoncic J., Stojanoff V. et Gaillard J. (2006), Characterization of a naphthalene dioxygenase endowed with an exceptionally broad substrate specificity toward

polycyclic aromatic hydrocarbons., Biochemistry, 10 octobre 2006, pp. 12380 - 12391.

Kanzari F., Syakti A.D., Asia L., Malleret L., Mille G., Jamoussi B., Abderrabba M. et Doumenq P. (2012), Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments from the Arc river and the Berre lagoon, France, *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, pp. 559 - 576.

Kaplan I.R., Galperin Y., Lu S.-T. et Lee R.-P. (1997), forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time., *Organic Geochemistry*, 1997, pp. 289 - 317.

Karlsson K. et Viklander M. (2008), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water and sediment from gully pots, *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, pp. 271 - 282.

Katsoyiannis A., Sweetman A.J. et 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 & technology*, 15 octobre 2011, pp. 8897 - 8906.

Khairy M.A., Kolb M., Mostafa A.R., EL-Fiky A. et Bahadir M. (2009), Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt), *Journal of Hazardous Materials*, 2009, pp. 389 - 397.

Kim D., Kumfer B.M., Anastasio C., Kennedy I.M. et Young T.M. (2009), Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification, *Chemosphere*, 2009, pp. 1075 - 1081.

Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E. et Brown R.J.C. (2013), A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environment international*, 2013, pp. 71 - 80.

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

Kim M., Kennicutt M.C. et Qian Y. (2005a), Polycyclic aromatic hydrocarbon purification procedures for compound specific isotope analysis., *Environmental science & technology*, 1 septembre 2005, pp. 6770 - 6776.

Kim Y.H., Freeman J.P., Moody J.D., Engesser K.H. et Cerniglia C.E. (2005b), Effects of pH on the degradation of phenanthrene and pyrene by Mycobacterium vanbaalenii PYR-1, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, pp. 275 - 285.

Kislov V. V, Sadovnikov A.I. et Mebel A.M. (2013), Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons beyond the second aromatic ring., *The journal of physical chemistry. A*, 2013, pp. 4794 - 4816.

Kocbach Bølling A., Pagels J., Yttri K.E., Barregard L., Sallsten G., Schwarze P.E. et Boman C. (2009), Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties., *Particle and fibre toxicology*, 2009, pp. 29.

La Torre-Roche R.J. De, Lee W.Y. et 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 region, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, pp. 946 - 958.

Laflamme R.E. et Hites R. a. (1978), The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, pp. 289 - 303.

- **Lake J., Norwood C., Dimock C. et Robert B. (1979)**, Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, pp. 1847 1854.
- Lannerö E., Wickman M., Hage M. van, Bergström A., Pershagen G. et Nordvall L. (2008), Exposure to environmental tobacco smoke and sensitisation in children., *Environmental exposure*, 2008, pp. 172 176.
- **Lee B.-K. et Tuan Vu Van (2010)**, Sources , Distribution and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter, *in Air Pollution*, pp. 99 122.
- **Li C.K. et Kamens R.M. (1993)**, The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 1993, pp. 523 532.
- **Lichtfouse E., Budzinski H., Garrigues P. et Eglinton T.** (1997), Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: 13 C, 14 C and biomarker evidence, *Organic Geochemistry*, 1997, pp. 353 359.
- **Lim M.C.H., Ayoko G.A., Morawska L., Ristovski Z.D. et Jayaratne E.R. (2007)**, Influence of fuel composition on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of in-service passenger cars, *Atmospheric Environment*, 2007, pp. 150 160.
- **Lindsey A.J.** (1960), The Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carbon Deposits from Normal and Reversed Diffusion Flames, *Combustion and Flame*, 1960, pp. 261 264.
- **Lippman S.M. et Hawk E.T. (2009)**, Cancer prevention: From 1727 to milestones of the past 100 years, *Cancer Research*, 2009, pp. 5269 5284.
- Liu J., Li J., Lin T., Liu D., Xu Y., Chaemfa C., Qi S., Liu F. et Zhang G. (2013a), Diurnal and nocturnal variations of PAHs in the Lhasa atmosphere, Tibetan Plateau: Implication for local sources and the impact of atmospheric degradation processing, *Atmospheric Research*, 2013, pp. 34 43.
- Liu M., Cheng S.B., Ou D.N., Hou L.J., Gao L., Wang L.L., Xie Y.S., Yang Y. et Xu S.Y. (2007), Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China, *Atmospheric Environment*, 2007, pp. 8785 8795.
- Liu Y., Beckingham B., Ruegner H., Li Z., Ma L., Schwientek M., Xie H., Zhao J. et Grathwohl P. (2013b), Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of ammer (Germany) and liangtan (China): Differences between early-and newly-industrialized countries, *Environmental Science and Technology*, 2013, pp. 701 709.
- **Luca G. De, Furesi A., Leardi R., Micera G., Panzanelli A., Piu P.C. et Sanna G. (2004)**, Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy), *Marine Chemistry*, 2004, pp. 15 32.
- **Luo X.-J., Chen S.-J., Mai B.-X., Yang Q.-S., Sheng G.-Y. et Fu J.-M.** (2006), Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China., *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 2006, pp. 9 20.
- Magi E., Bianco R., Ianni C. et Carro M. Di (2002), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea, *Environmental Pollution*, 2002, pp. 91 98.
- Mai B., Qi S., Zeng E.Y., Yang Q., Zhang G., Fu J., Sheng G., Peng P. et Wang Z. (2003), Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Coastal Region off Macao, China: Assessment of Input Sources and Transport Pathways Using Compositional Analysis, *Environmental Science and Technology*, 2003, pp. 4855 4863.

Maioli O.L.G., Rodrigues K.C., Knoppers B. a. et Azevedo D. a. (2011), Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems, *Continental Shelf Research*, 2011, pp. 1116 - 1127.

Malik A., Verma P., Singh A.K. et Singh K.P. (2011), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, pp. 529 - 545.

Mandalakis M., Gustafsson O., Alsberg T., Egeback A.-L., Reddy C.M., Xu L., Klanova J., Holoubek I. et Stephanou E.G. (2005), Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three European background sites., *Environmental science & technology*, mai 2005, pp. 2976 - 2982.

Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga A. et Stephanou E.G. (2002), Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmospheric Environment*, 2002, pp. 4023 - 4035.

Manoli E., Kouras A. et Samara C. (2004), Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece, *Chemosphere*, 2004, pp. 867 - 878.

Marinov N.M., CASTALDI M.J., MELIUS C.F. et TSANG W. (1997), Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame, *Combustion Science and Technology*, 1 octobre 1997, pp. 295 - 342.

Marr L.C., Kirchstetter T.W., Harley R.A., Miguel A.H., Hering S.V. et Hammond S.K. (1999), Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions, *Environmental Science and Technology*, 1999, pp. 3091 - 3099.

Mastalerz M. et Schimmelmann A. (2002), Isotopically exchangeable organic hydrogen in coal relates to thermal maturity and maceral composition, *Organic Geochemistry*, 2002, pp. 921 - 931.

Matsuzawa S., Nasser-Ali L. et Garrigues P. (2001), Photolytic beavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter depositied on the ground, *Environmental Science and Technology*, 2001, pp. 3139 - 3143.

Matthews D.E. et Hayes J.M. (1978), Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 1978, pp. 1465 - 1473.

McAuliffe C. (1969), Determination of dissolved hydrocarbons in subsurface brines, *Chemical Geology*, 1969, pp. 225 - 233.

McAuliffe C. (1966), Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin, and Aromatic Hydrocarbons, *The Journal of Physical Chemistry*, 1966, pp. 1267 - 1275.

Mcrae C., Snape C.E., Sun C.G., Fabbri D., Tartari D., Trombini C. et Fallick a. E. (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*, 2000, pp. 4684 - 4686.

McRae C., Sun C.G., McMillan C., Snape C.E. et Fallick A.E. (2000a), Sourcing of fossil fuel-derived PAH in the environment., *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2000, pp. 97 - 109.

McRae C., Love G.D., Murray I.P., Snape C.E. et Fallick A.E. (1996), Potential of gas chromatography isotope ratio mass spectrometry to source polycyclic aromatic hydrocarbon emissions, *Analytical*

Communications, 1996, pp. 331.

Mcrae C., Lovea G.D., Murraya I.P., Snapea C.E. et Fallickb A.E. (1996), Potential of Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry to Source Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions, *Analytical communications*, 1996, pp. 6 - 8.

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

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

McRae C., Sun C.G., Snape C.E., Fallick A.E. et Taylor D. (1999), δ 13C values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment, *Organic Geochemistry*, 1999, pp. 881 - 889.

McRae C., Sun C., McMillan C.F., Snape C.E. et Fallick A.E. (2000b), Sourcing of Fossil Fuel-Derived PAH in the Environment, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2000, pp. 97 - 109.

Melius C., Colvin M. et Marinov N. (1996), Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C 5 H 5 cyclopentadienyl moiety, *Symposium on combustion*, 1996, pp. 685 - 692.

Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R. et Hering S. V (1998), On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons\rand Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles, *Environmental Science and Technology*, 1998, pp. 450 - 455.

Mikolajczuk A., Przyk E.P., Geypens B., Berglund M. et Taylor P. (2010), Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons extracted from air particulate matter using a temperature programmable injector coupled to GC-C-IRMS., *Isotopes in environmental and health studies*, mars 2010, pp. 2 - 12.

Miller J.S. et Olejnik D. (2001), Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water., *Water research*, janvier 2001, pp. 233 - 243.

Morillo E., Romero a S., Maqueda C., Madrid L., Ajmone-Marsan F., Grcman H., Davidson C.M., Hursthouse a S. et Villaverde J. (2007), Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities, *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, pp. 1001.

Mostafa A.R., Hegazi A.H., El-Gayar M.S. et Andersson J.T. (2009), Source characterization and the environmental impact of urban street dusts from Egypt based on hydrocarbon distributions, *Fuel*, 2009, pp. 95 - 104.

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 deux bassins versants expérimentaux par, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 369 p.

Mu L., Peng L., Cao J., He Q., Li F., Zhang J., Liu X. et Bai H. (2013), Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from coking industries in China, *Particuology*, 2013, pp. 86 - 93.

Müller G. (1977), Pollution research on dated sediment cores from Lake Constance, *Naturforschung*, 913 - 991 p.

Musa Bandowe B.A., Sobocka J. et Wilcke W. (2011), Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution, *Environmental Pollution*, 2011, pp. 539 - 549.

- **Neff J.M., Stout S. a et Gunster D.G. (2005)**, Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard., *Integrated environmental assessment and management*, 2005, pp. 22 33.
- **Neff J., Ostazeski S., Macomber S., Roberts L., Gardiner W. et Word K. (1998)**, Weathering, chemical composition and toxicity of four Western Australian crude oils, Report to Apache Energy.
- **Net S., El-Osmani R., Prygiel E., Rabodonirina S., Dumoulin D. et Ouddane B. (2015)**, Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France, *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, pp. 181 188.
- **Nielsen T.** (1996), Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmospheric Environment*, octobre 1996, pp. 3481 3490.
- Norman a. L., Hopper J.F., Blanchard P., Ernst D., Brice K., Alexandrou N. et Klouda G. (1999), The stable carbon isotope composition of atmospheric PAHs, *Atmospheric Environment*, août 1999, pp. 2807 2814.
- **O'Malley V.P., Abrajano T.A.J. et Hellou J. (1996)**, Stable carbon isotopic appartionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland., *Environmental Science & Technology*, 1996, pp. 634 639.
- **O'Malley V.P., Abrajano T. et Hellou J.** (1994), Determination of the 13C12c ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned?, *Organic Geochemistry*, 1994, pp. 809 822.
- O'Malley V.P. et Burke R.A. (1997), Using GC \pm MS / Combustion / IRMS to determine the 13 C / 12 C ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials Dapplication to biomass burning, *Organic Geochemistry*, 1997, pp. 567 581.
- **Oanh N.T.K., Reutergårdh L.B. et Dung N.T. (1999)**, Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels, *Environmental Science and Technology*, 1999, pp. 2703 2709.
- **Okuda T., Kumata H., Naraoka H. et Takada H. (2004)**, Molecular composition and compound-specific stable carbon isotope ratio of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere in suburban areas, *Geochemical Journal*, 2004, pp. 89 100.
- **Okuda T., Naraoka H. et Ishiwatari R. (2000)**, Separation of PAHs in Environmental Samples by Use of Solid-Phase Extraction System for Carbon Isotope Analysis., *Journal of the Mass spectrometry*, 2000, pp. 387 394.
- Okuda T., Kumata H., Naraoka H., Ishiwatari R. et Takada H. (2002a), Vertical distributions and δ 13C isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan, *Organic Geochemistry*, 2002, pp. 843 848.
- Okuda T., Kumata H., Naraoka H. et Takada H. (2002b), Origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese cities solved by compound-specific stable carbon isotopic analyses, *Organic Geochemistry*, 2002, pp. 1737 1745.
- **Okuda T., Kumata H., Zakaria M.P., Naraoka H., Ishiwatari R. et Takada H. (2002c)**, Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions, *Atmospheric Environment*, février 2002, pp. 611 618.
- Okuda T., Takada H. et Naraoka H. (2003), Thermodynamic Behavior of Stable Carbon Isotopic

Compositions of Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from Automobiles, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1 janvier 2003, pp. 219 - 236.

Ollivon D., Blanchard M. et Garban B. (1999), Impact of Floods and Rainy Events, *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, pp. 429 - 444.

Ollivon D., Garban B. et Chesterikoff A. (1995), Analysis of the Distribution of Some Polycyclic, *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, pp. 135 - 152.

Oros D.R. et Simoneit B.R.T. (2000), Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel*, 2000, pp. 515 - 536.

Oros D.R., Abas M.R. bin, Omar N.Y.M.J., Rahman N.A. et Simoneit B.R.T. (2006), Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses, *Applied Geochemistry*, 2006, pp. 919 - 940.

Oros D.R. et Simoneit B.R.T. (2001), Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2 . Deciduous trees, *Applied Geochemistry*, 2001, pp. 1545 - 1565.

Ozaki N., Nitta K. et Fukushima T. (2006), Dispersion and dry and wet deposition of PAHs in an atmospheric environment, *Water Science and Technology*, 2006, pp. 215 - 224.

Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S., Bence A.E., Burns W.A. et Mankiewicz P.J. (1999), Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments Record Past Human Activity: A Case Study in Prince William Sound, Alaska, *Marine Pollution Bulletin*, 1999, pp. 247 - 260.

Patrolecco L., Ademollo N., Capri S., Pagnotta R. et Polesello S. (2010), Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (Anguilla anguilla) in the urban stretch of the River Tiber (Italy), *Chemosphere*, 2010, pp. 1386 - 1392.

Peng L., You Y., Bai Z., Zhu T., Xie K., Feng Y. et Li Z. (2006), Stable carbon isotope evidence for origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Zhengzhou and Urumchi, China, *Geochemical Journal*, 2006, pp. 219 - 226.

Perera F., Rederica et Herbstman J. (2011a), Prenatal environmental exposures, epigenetics, and disease, *Reproductive Toxicology*, 2011, pp. 363 - 373.

Perera F.P., Tang D., Wang S., Vishnevetsky J., Zhang B., Diaz D., Camann D. et Rauh V. (2012), Prenatal polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and child behavior at age 6-7 years, *Environmental Health Perspectives*, 2012, pp. 921 - 926.

Perera F.P., Wang S., Vishnevetsky J., Zhang B., Cole K.J., Tang D., Rauh V. et Phillips D.H. (2011b), Polycyclic aromatic hydrocarbons-aromatic DNA adducts in cord blood and behavior scores in New York city children, *Environmental Health Perspectives*, 2011, pp. 1176 - 1181.

Perera F., Tang D., Eliang, Whyatt R. et Lederman S.A. (2005), DNA Damage from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured by Benzo [a] pyrene-DNA Adducts in Mothers and Newborns from Northern Manhattan , The World Trade DNA Damage from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured by Benzo [a] pyrene-DNA Adducts in Mo, 2005.

Pistikopoulos P., Wortham H.M., Gomes L., Masclet-Beyne S., Nguyen Eb., Masclet P.A. et Mouvier G. (1990), Mechanisms of Formation of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Relation to the Particle Size Distribution: Effects on Meso-Scale Transport, *Atmospheric Environment*, 1990, pp. 2573.

Ramesh A, Archibong AE N.M. (2011), Ovarian susceptibility to benzo[a] pyrene: tissue burden of metabolites and DNA adducts in F-344 rats, *J Toxicol Environ Health*, 2011, pp. 1611 - 1625.

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

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

Redding C.E., Schoell M., Monin J.C. et Durand B. (1980), Hydrogen and carbon isotopic composition of coals and kerogens, *Physics and Chemistry of the Earth*, 1980, pp. 711 - 723.

Ricci M.P., Merritt D. a, Freeman K.H. et Hayes J.M. (1994), Acquisition and processing of data for isotope-ratio-monitoring mass spectrometry., *Organic geochemistry*, janvier 1994, pp. 561 - 571.

Riddle S.G., Jakober C.A., Robert M.A., Cahill T.M., Charles M.J. et Kleeman M.J. (2007), Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles, *Atmospheric Environment*, 2007, pp. 8658 - 8668.

Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., Eglinton G., Eakin P.A. et Fallick A.E. (1991), Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds, *Nature*, 1991, pp. 425 - 427.

Rogge, W; Hildemann, L; Glen C. (1997), Sources of Fine Organic Aerosol, Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion, *Environ. Sci. Techno*, 1997, pp. 13 - 22.

Rothermich M.M., Hayes L.A. et Lovley D.R. (2002), Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment, *Environmental Science and Technology*, 2002, pp. 4811 - 4817.

Saha M., Togo A., Mizukawa K., Murakami M., Takada H., Zakaria M.P., Chiem N.H., Tuyen B.C., Prudente M., Boonyatumanond R., Sarkar S.K., Bhattacharya B., Mishra P. et Tana T.S. (2009), Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance, *Marine Pollution Bulletin*, 2009, pp. 189 - 200.

Sahu S.K., Pandit G.G. et Puranik V.D. (2008), Dry Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Atmospheric Participate Matters in an Urban Site, Mumbai, India, *Aerosol and Air Quality Resarch*, 2008, pp. 437 - 446.

Shukla B., Miyoshi A. et Koshi M. (2010), Role of Methyl Radicals in the Growth of PAHs, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2010, pp. 534 - 544.

Shukla B., Susa A., Miyoshi A. et Koshi M. (2008), Role of phenyl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, pp. 2362 - 2369.

Sicre M. a., Marty J.C., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J. et Albaiges J. (1987), Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin, *Atmospheric Environment*, 1987, pp. 2247 - 2259.

Sicre M.A., Fernandes M.B. et Pont D. (2008), Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: Impact of floods, *Marine Pollution Bulletin*, 2008, pp. 1935 - 1942.

Simcik M.F., Eisenreich S.J. et Lioy P.J. (1999), Source apportionment and source/sink relationships

of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 1999, pp. 5071 - 5079.

Škrdlíková L., Landlová L., Klánová J. et Lammel G. (2011), Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site, *Atmospheric Environment*, 2011, pp. 4305 - 4312.

Skrzypek G., Paul D. et Wojtun B. (2008), Stable isotope composition of plants and peat from Arctic mire and geothermal area in Iceland, *Polish Polar Research*, 2008, pp. 365 - 376.

Socio H.H., Garrigues P. et Ewald M. (2000), Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas, *Marine Pollution Bulletin*, 2000, pp. 387 - 396.

Srogi K. (2007), Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 2007, pp. 169 - 195.

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

Stein S.E., Walker J.A., Suryan M.M. et Fahr A. (1990), A new path to benzene in flames, *Symposium (International) on Combustion*, 1990, pp. 85 - 90.

Stogiannidis E. et Laane R. (2015a), Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities, *in Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume*, pp. 49 - 133.

Stogiannidis E. et Laane R. (2015b), Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities, 49-133 p.

Stout S.A. et Emsbo-Mattingly S.D. (2008), Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank - Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal, *Organic Geochemistry*, 2008, pp. 801 - 819.

Stout S.A., Leather J.M. et Corl III W.E (2003), A User's Guide for Determining the Sources of Contaminants in Sediments, Technical report 1907, San Diego.

Stout S.A., Liu B., Millner G.C., Hamlin D. et Healey E. (2007), Use of chemical fingerprinting to establish the presence of spilled crude oil in a residential area following Hurricane Katrina, St. Bernard Parish, Louisiana, *Environmental Science and Technology*, 2007, pp. 7242 - 7251.

Sun C., Cooper M. et Snape C.E. (2003a), Use of compound-specific delta13C and deltaD stable isotope measurements as an aid in the source apportionment of polyaromatic hydrocarbons., *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, janvier 2003, pp. 2611 - 2613.

Sun C., Snape C.E., McRae C. et Fallick A.E. (2003b), Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints, *Fuel*, octobre 2003, pp. 2017 - 2023.

Sutton C. et Calder J. a. (1974), Solubility of higher-molecular-weight normal-paraffins in distilled water and sea water, *Environmental Science & Technology*, 1974, pp. 654 - 657.

Tasdemir Y. et Esen F. (2007), Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle

partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmospheric Research*, 2007, pp. 1 - 12.

Tavares M., Pinto J.P., Souza A.L., Scarmínio I.S. et Cristina Solci M. (2004), Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil, *Atmospheric Environment*, 2004, pp. 5039 - 5044.

Tobiszewski M. et Namieśnik J. (2012), PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources., *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, mars 2012, pp. 110 - 119.

Torben Seidel J., Orasche H.R., Schnelle-Kreis J. et Hans H. (2013), *Emissions of Organic and Inorganic Pollutants During the Combustion of Wood, Straw and Biogas*, 387-422 p.

Uhler A.D. et Emsbo-Mattingly S.D. (2006), Environmental stability of PAH source indices in pyrogenic tars, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, pp. 689 - 696.

Unwin J., Cocker J., Scobbie E. et Chambers H. (2006), An assessment of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK, *Annals of Occupational Hygiene*, 2006, pp. 395 - 403.

Usenko S. et Simonich S. (2010), Sources and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to western US national parks, *Environmental Science and Technology*, 2010, pp. 4512 - 4518.

Vaeck L. van et Cauwenberghe K. van (1978), Cascade impactor measurements of the size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter, *Atmospheric Environment* (1967), 1978, pp. 2229 - 2239.

Vasiliou V., Pappa A. et Petersen D.R. (2000), Role of aldehyde dehydrogenases in endogenous and xenobiotic metabolism, *Chemico-Biological Interactions*, 2000, pp. 1 - 19.

Venkataraman C., Negi G., Brata Sardar S. et Rastogi R. (2002), Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol emissions from biofuel combustion, *Journal of Aerosol Science*, 2002, pp. 503 - 518.

Venkataraman C., Thomas S. et Kulkarni P. (1999), Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—Gas/Particle Partitioning To Urban Aerosols, *Journal of Aerosol Science*, 1999, pp. 759 - 770.

Viñas L., Angeles Franco M., Antonio Soriano J., José González J., Pon J. et Albaigés J. (2010), Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends, *Environmental Pollution*, 2010, pp. 1551 - 1560.

Vitzthum von Eckstaedt C.D., Grice K., Ioppolo-Armanios M., Kelly D. et Gibberd M. (2012), Compound specific carbon and hydrogen stable isotope analyses of volatile organic compounds in various emissions of combustion processes, *Chemosphere*, 2012, pp. 1407 - 1413.

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

Walker S.E. et Dickhut R.M. (2001), Sources of PAHs to Sediments of the Elizabeth River, VA, *Soil and Sediment Contamination*, 2001, pp. 611 - 632.

Wang G., Xie M., Hu S., Gao S., Tachibana E. et Kawamura K. (2010a), Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China: Implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*,

2010, pp. 6087 - 6096.

Wang H. et Frenklach M. (1994), Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, pp. 11465 - 11489.

Wang X.C., Sun S., Ma H.Q. et Liu Y. (2006), Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China, *Marine Pollution Bulletin*, 2006, pp. 129 - 138.

Wang Y., Li P. hui, Li H. li, Liu X. huan et Wang W. xing (2010b), PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan. China. Identification of sources and meteorological influences, *Atmospheric Research*, 2010, pp. 1 - 7.

Wang Z., Fingas M., Shu Y.Y., Sigouin L., Landriault M., Lambert P., Turpin R., Campagna P. et Mullin J. (1999), Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAH1 from petrogenic PAHs - The 1994 mobile burn study, *Environmental Science and Technology*, 1999, pp. 3100 - 3109.

Westmoreland P.R., Dean A.M., Howard J.B. et Longwell J.P. (1989), Forming benzene in flames by chemically activated isomerization, *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, pp. 8171 - 8180.

Widory D. (2006), Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes, *Combustion Theory and Modelling*, 2006, pp. 831 - 841.

Wolska L., Galer K. et Namieśnik J. (2003), Transport and speciation of PAHs and PCBs in a river ecosystem, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, pp. 105 - 110.

Xu L., Zheng M., Ding X., Edgerton E.S. et Reddy C.M. (2012), Modern and fossil contributions to polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} from North Birmingham, Alabama in the southeastern U.S., *Environmental science & technology*, 7 février 2012, pp. 1422 - 1429.

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

Yan B., Abrajano T.A., Bopp R.F., Chaky D.A., Benedict L.A. et Chillrud S.N. (2005), Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City, *Environmental Science and Technology*, 2005, pp. 7012 - 7019.

Yebra-Pimentel I., Fernández-González R., Martínez-Carballo E. et Simal-Gándara J. (2015), A Critical Review about the Health Risk Assessment of PAHs and Their Metabolites in Foods., *Critical reviews in food science and nutrition*, 2015, pp. 1383 - 1405.

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

Zakaria M.P. 200. (2002), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia, *A widespread input of petrogenic PAHs*, 2002, pp. 1907 - 1918.

Zakaria M.P., Takada H., Tsutsumi S., Ohno K., Yamada J., Kouno E. et Kumata H. (2002), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs, *Environmental Science and Technology*, 2002, pp. 1907 - 1918.

Zhang L., Bai Z., You Y., Wu J., Feng Y. et Zhu T. (2009), Chemical and stable carbon isotopic characterization for PAHs in aerosol emitted from two indoor sources., *Chemosphere*, avril 2009, pp. 453 - 461.

Zhang X.L., Tao S., Liu W.X., Yang Y., Zuo Q. et Liu S.Z. (2005), Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach, *Environmental Science and Technology*, 2005, pp. 9109 - 9114.

Annexe 1 : Purification sur cartouche de Florisil

• Présentation :

Les cartouches de Florisil (Supelco) sont des colonnes de purification de 6 mL et contenant 1 g de Florisil qui est un composé polaire (voir caractéristiques fournisseur).

Trois mélanges de solvants de polarité croissante sont utilisés (hexane/dichlorométhane (80/20); hexane/éther (80/20); dichlorométhane/méthanol (95/5)) qui vont permettre d'éluer 3 fractions (F1, F2, F3) contenant dans l'ordre les PBDE, les HAP et les PCB dans la F1, les phtalates dans la F2 et le BPA et le TBBPA dans la F3.

• Utilisation:

Les cartouches sont conditionnées par le passage successif des 2 mélanges de solvants : 10 mL de dichlorométhane/méthanol (95/5) puis 10 mL d'hexane/dichlorométhane (80/20) sans passage à sec.

Les échantillons reconcentrés sont déposés en totalité dans les cartouches

En utilisant un débit d'environ 3 mL/min la cartouche est éluée en trois fractions avec passage à sec à chaque changement de solvant

F1 avec 10mL d'hexane/dichlorométhane (80/20).

F2 avec 10 mL d'hexane/éther (80/20).

F3 avec 10 mL de dichlorométhane/méthanol (95/5).

Un blanc subit le même traitement que les échantillons.

Annexe 2 : Résumé du protocole de purification de la note TN-0042 de *Phénomenex* pour la cartouche *Strata* PAH

Cartouche: strata PAH

Capacité de la cartouche : 6mL

Poids de la phase solide : 1.5g

Conditionnement de la cartouche

- 20mL de dichlorométhane
- 20mL de méthanol
- 20mL d'eau déionisée (milli-Q dans notre cas)

Chargement de la cartouche

- 100mL d'une solution d'eau et d'acétonitrile (75/25)

Lavage de la cartouche

- 5mL de méthanol/eau déionisé (50/50)

Sécher la cartouche 15 secondes sous un vide poussé

Élution

- 6mL de dichlorométhane

Annexe 3 : Contrôle de la validité de l'analyse isotopique et des différentes corrections

Contrôle de la valeur vraie

Standards HAP

Standards HAP	Valeur vraie	Ecart type
Anthracène	-24,25	0,01
Pyrène	-24,77	0,04
Benz(a)anthracène	-26,1	0,03
Benzo(a)pyrène	-24,97	0,02
Benzo(g,h,i)pérylène	-29,31	0,01

Standards Alcane

Alcane	Valeurs vraies	Ecart type
C16	-9,1	0.02
C17	-117,9	0.01
C18	-52,0	0.03
C19	-56,3	0.02
C20	-89,7	0.04
C21	-177,8	0.06
C22	-81,3	0.05
C23	-67,2	0.02
C24	-29,7	0.01
C25	-263	0.05
C26	-45,9	0.02
C27	-172,8	0.05
C28	-36,8	0.01
C29	-177,8	0.05
C30	-213,6	0.06

Seuil limite de quantification pour une analyse du $\delta^{13}C$ et δ^2H en ng injecté pour obtenir un signal de 1V.

НАР	$\delta^{13}C$	$\delta^2 H$
Phénanthrène	88	402
Anthracène	-	-
Fluoranthène	42	411
Pyrène	47	317
Benzo(a)anthracène	68	401
Chrysène	50	610
Benzo(b)fluoranthène	80	543
Benzo(k)fluoranthène	65	533
Benzo(a)pyrène	65	413
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	53	392
Dibenzo(a,h)anthracène	68	382
Benzo(ghi)pérylène	64	-

Contrôle du facteur de formation de tritium dans le SMRI pendant l'analyse pour correction

	H3 factor	Calculé	Moyenne	Ecart type
	1	2,106	-0,523	0,377
0 . 0	2	2,109	0,697	0,363
Contrôle série sédiments	3	2,088	-0,423	0,344
seaments	4	2,029	1,095	0,556
	5	2,057	-0,024	0,188
	6	2,058	0,579	0,386
Contrôle série	1	2,104	0,577	0,321
source	2	2,090	-0,019	0,360
combustion	3	1,953	0,029	0,272

Annexe 4 : Variations des standards de contrôle lors de l'analyse isotopique du $\delta^{13}\mathrm{C}$

Les valeurs surlignées correspondent aux premiers résultats après oxydation du four de combustion. Ces valeurs ne sont pas prises en compte pour le calcul de correction de la variation du signal car le système n'est pas encore assez stable lors de cette analyse pour pouvoir l'utiliser de façon correcte.

0
é
'n
ét
ᆂ
Ĕ
⋣
έ
S
\mathcal{O}
-13
0
Ŀ
'n
S
g
pour
ă
Ö
ਚ
þ
౼
£,
a)
ŏ
ion de
.0
ರ
<u>e</u> .
\sqsubseteq

Standards HAP	Valeurs vraie	1	2	3	4	2	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Anthracène	-24,25	24,25 -24,39 -24,41 -24,19 -24,35 -24,35	-24,41	-24,19	-24,35	-24,35	-24,32	-24,26	-24,22	-24,70	-24,50	-24,51	-24,19	-23,22	-24,01	-24,09	-24,82	-24,59	-24,01
Pyrène	-24,77	-24,85	-24,85 -24,77 -24,79 -24,94	-24,79	-24,94	-24,94	-24,61	-24,74	-24,93	-25,33	-25,15	-25,17	-24,72	-23,73	-24,36	-24,60	-24,86	-24,87	-24,42
Benzo(a)anthracène	-26,1	-25,99	-26,04	-25,86	-26,20	26,96	-26,56	-26,18	-26,13	-26,56	-26,57	-26,66	-25,96	-25,00	-25,73	-25,86	-26,34	-26,15	-26,24
Benzo(a)pyrène	-24,97	-24,80	-24,80 -24,93 -24,65	-24,65	-25,26	-26,18	-26,43	-25,36	-25,59	-25,45	-25,31	-25,62	-24,75	-23,90	-24,35	-25,27	-25,58	-24,74	-24,77
Benzo(g,h,i)pérylène	-29,31	-29,00	-29,00 -29,60 -29,50 -29,12 -30,07	-29,50	-29,12	-30,07	-29,79	-30,52	-29,60	-29,28	-28,89	-29,99	-29,59	-28,10	-28,75	-27,87	-30,36	-29,43	-28,37

Injection de standard pour la série $\delta^{13} C$ sédiment hivers n°

23	-24,39	-24,86	-26,45	-25,28	-29,64
22	-24,43	-24,92	-26,42	-25,60	-29,54
21	-24,55	-25,46	-26,66	-25,62	-29,69
20	-24,72	-25,71	-26,94	-26,05	-30,15
19	-25,14	-25,89	-27,48	-26,33	-31,06
18	-24,57	-25,13	-26,93	-26,14	-30,22
17	-24,37	-25,05	-26,67	-26,43	-29,00
16	-24,60	-25,12	-26,44	-25,49	-29,17
15	-24,25	-24,68	-25,88	-24,68	-28,90
14	-24,14	-24,67	-25,89	-24,60	-28,75
13	-24,28	-24,78	-26,00	-24,79	-29,22
12	-24,04	-24,51	-25,78	-24,83	-29,05
11	-24,35	-24,75	-26,46	-25,31	-29,99
10	-24,45	-24,97	-26,58	-25,59	-29,35
6	-24,38	-25,09	-26,30	-25,41	-29,94
8	-24,46	-25,11	-26,37	-25,27	-30,24
7	-24,84	-24,85	-25,93	-25,22	-29,05
9	-24,17	-24,83	-26,54	-25,81	-29,16
2	-24,07	-24,47	-26,34	-25,22	-29,43
4	-24,07	-24,45	-26,11	-25,09	-28,94
3	-24,00	-24,42	-25,78	-24,82	-28,94
2	-24,01	-24,51	-25,79	-24,78	-28,68
1	-23,72	-24,08	-25,32	-23,83	-28,48
Valeurs vraie	-24,25 -23,72 -24,01	-24,77	-26,1	-24,97	-29,31
Standards HAP	Anthracène	Pyrène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a)pyrène	Benzo(g,h,i)pérylène

Injection de standard pour la série $\delta^{13}C$ sources de combustion n°

23	-24,43	-24,99	-26,75	-25,40	-30,03
22	-24,34	-24,99	-26,41 -	-25,51	- 29,79
21	-24,28 -	-24,92	- 86,38	-25,38	-30,01
20	-24,53 -	-25,01	- 76,27	-25,19	29,79
19	-23,75	-24,66	-25,52	-24,46	-28,33
18	-23,30	-24,13			-27,55
17	-24,81	-25,44			-29,53
16	-24,33	-25,15		-25,38	-29,91
15	-24,05	-24,57	-25,71	-24,52	-28,83
14	-24,09	-24,49	-25,84	-24,12	-28,82
13	-23,73	-24,00	-25,38	-24,21	-28,44
12	-24,81	-25,59	-26,61	-25,28	-28,46
11	-24,79	-25,54	-26,25	-25,09	-28,77
10	-24,69	-25,28	-26,42	-25,28	-29,36
6	-24,33	-25,04	-26,36	-25,50	-29,41
∞	-24,48	-25,03	-26,42	-25,42	29,58 -29,79 -29,41
7	-24,07	-24,85	-26,12	-25,21	-29,58
2 6					
4	-24,77	-24,89	-25,95	-24,58	-28,57
3	-24,65	-25,47	-26,40	-25,48	-28,88 -29,86 -28,57
2	-24,67 -24,65 -24,77	-25,48	-26,49	-25,10 -25,48	-28,88
1	-24,43	-25,11	-26,20	-25,28	-29,39
Valeurs vraie	-24,25	-24,77	-26,1	-24,97	-29,31
Standards HAP	Anthracène	Pyrène	Benzo(a)anthracène	Benzo(a) pyrène	Benzo(g,h,i)pérylène

Annexe 4 bis : Variations des standards de contrôle lors de l'analyse isotopique du $\delta^2 H$

					Injection d	e standarc	d pour la sé	rie 8 ² H sou	njection de standard pour la série δ^2 H sources de combustion n $^\circ$	ıbustion n°			
Alcane	Valeurs vraies	П	2	æ	4	2	9	7	∞	6	10	11	12
C16	-9,1	-29,4	-27,9	-31,7	-19,2	-24,0	-15,7	-26,4	-27,5	-29,0	11,2	9'08-	-10,2
C17	-117,9	-136,4	-132,2	-136,0	-123,6	-127,9	-122,3	-133,8	-134,0	-135,2	0'66-	-131,1	-116,6
C18	-52,0	-71,1	-64,0	-62,7	-55,8	-58,0	-56,2	-64,1	-64,9	-62,9	-29,9	-63,6	-54,2
C19	-56,3	-68,7	-66,0	-71,3	-62,9	-61,1	-61,3	-67,7	-67,3	-69,7	-38,9	-71,6	-54,7
C20	7'68-	-99,3	0′66-	-93,8	-88,9	-92,8	-91,6	6'26-	-98,2	-99,2	-70,9	9′26-	-87,0
C21	-177,8	-178,0	-179,7	-182,1	-171,9	-177,2	-171,0	-178,9	-181,8	-185,7	-155,6	-179,5	-171,2
C22	-81,3	-79,1	-85,9	-86,4	-79,9	-83,0	-75,0	-83,0	-87,7	-83,7	-64,2	-82,4	-78,7
C23	-67,2	-62,0	-68,5	-70,8	-64,0	-69,7	-59,2	-72,2	-76,5	-76,4	-51,2	-67,8	-61,3
C24	-29,7	-21,7	-29,5	-33,5	-23,5	-30,7	-21,4	-27,3	-38,3	-36,5	-17,6	-31,6	-23,5
C25	-263	-230,1	-235,8	-240,9	-233,0	-234,4	-225,3	-232,8	-241,9	-245,7	-223,3	-229,8	-227,2
C26	-45,9	-44,4	-47,4	-47,1	-37,6	-41,0	-32,5	-39,3	-45,8	-48,1	-29,1	-41,4	-32,4
C27	-172,8	-151,9	-161,0	-162,1	-153,3	-153,2	-143,6	-151,7	-157,8	-162,4	-145,9	-153,8	-147,6
C28	-36,8	-20,6	-28,2	-30,5	-19,8	-17,8	-14,2	-20,2	-25,3	-28,5	-16,7	-21,7	-22,0
C29	-177,8	-149,8	-154,1	-161,5	-145,7	-148,5	-144,4	-148,5	-152,7	-158,6	-141,0	-142,8	-151,0
C30	-213,6	-187,7	-192,7	-194,8	-184,0	-183,8	-173,8	-183,6	-188,2	-193,0	-181,1	-184,8	-181,4

-174,6 -81,1 -167,4 -71,2 -56,2 -217,0 -144,2 -139,1-21,3 -30,8 -17,7 117,1 -49,3 -54,1 25 125,9 -175,5 226,0 147,2 145,6 176,8 -58,9 9′99--25,0 -66,2 -91,4 -83,1 -28,2 -44,2 -23,3 24 -156,2 .217,0 144,6 144,2 178,4 -44,2 -67,6 -63,6 -18,5 -33,6 -32,8 -20,3 7'66-23 .185,0 4,4 .115,6 147,5 -24,6 -51,1 -127,7 -7,0 -112,5 -38,4 -32,0 7,0 -16,2 22 Injection de standard pour la série $\delta^2 H$ sources de combustion n° -115,3 112,9 150,9 183,2 -14,5 -34,9 -18,8 113,2 -70,0 -41,2 13,4 11,6 33,5 -6,7 -2,2 21 -194,9 121,8 129,4 .163,8 118,2 -36,3 -29,3 -15,3 -40,1 0,1 -7,4 1,9 20 -148,5 -219,5 149,4 -177,1 -53,0 -27,0 144,4 -16,7 -28,2 -66,0 -61,4 -42,8 -31,5 19 146,6 176,9 126,3 172,6 0′99--26,0 -228,8 149,7 -53,5 -63,7 -93,4 -80,2 -37,3 -22,7 -21,6 18 .229,6 -177,9 .151,0 149,3 178,5 129,2 -61,6 -67,5 -93,8 -67,7 -30,8 -38,7 -22,2 -85,1 17 -163,3 142,5 178,6 .221,1 144,4 -52,1 -77,6 -57,5 -21,5 3,2 106,4 -41,7 -67,7 -31,4 -19,1 16 -71,8 -102,5 -182,1 -85,6 -74,7 .159,5 161,4 241,1 188,2 -34,9 -37,0 139,1 9′0′--47,6 -26,2 15 182,3 231,5 155,5 150,9 185,2 134,7 -66,3 -67,2 -95,1 -84,6 -73,8 -37,0 -45,5 -27,5 -30,4 14 187,6 176,5 153,9 131,6 153,4 -64,9 -93,5 -64,9 -24,8 234,1 -81,4 -41,9 28,9 64,1 .22,7 13 Valeurs -177,8 -172,8 177,8 .213,6 vraies -117,9 -52,0 -56,3 7,68--81,3 -67,2 -29,7 -45,9 -36,8 -263 Alcane C18 C19 C20 C21 C22 C22 C24 C25 C26 C17 C27 C28 C29

219

Le four à pyrolyse a été changé avant l'injection n°26 ce qui justifie la variation importante du signal isotopique du δ^2 H. Il n'y a pas de différence significative des analyses isotopiques en tenant compte de la correction des résultats obtenus après changement de four.

	-				Inject	ion de stan	Injection de standard pour la série $\delta^2 H$ sources de combustion n $^\circ$	la série δ²H	sources de	combustic	วท ท°			
Vale vra	/aleurs vraies	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
'	-9,1	-43,0	-41,0	-52,4	-56,6	-32,0	-59,2	-43,0	-41,0	-52,4	9′95-	-32,0	-59,2	-49,7
`,'	-117,9	-143,4	-136,5	-156,6	-161,5	-134,6	-157,2	-143,4	-136,5	-156,6	-161,5	-134,6	-157,2	-147,0
'	-52,0	-65,8	-64,2	-79,1	-87,0	-64,6	-82,0	-65,8	-64,2	-79,1	-87,0	-64,6	-82,0	-78,5
·	-56,3	-68,0	-63,5	-80,5	-89,3	-65,3	-87,3	-68,0	-63,5	-80,5	-89,3	-65,3	-87,3	-82,6
	-89,7	-97,2	-93,4	-109,5	-114,5	-91,5	-111,8	-97,2	-93,4	-109,5	-114,5	-91,5	-111,8	-101,8
'	-177,8	-180,1	-176,2	-180,3	-194,3	-174,2	-184,2	-180,1	-176,2	-180,3	-194,3	-174,2	-184,2	-178,6
	-81,3	-72,5	-75,5	-87,0	-91,2	-73,4	-95,6	-72,5	-75,5	-87,0	-91,2	-73,4	9'26-	-85,2
	-67,2	-67,8	-63,8	-70,2	-75,9	-62,2	-74,1	-67,8	-63,8	-70,2	-75,9	-62,2	-74,1	-64,5
	-29,7	-20,6	-25,9	-31,2	-36,4	-22,9	-33,3	-20,6	-25,9	-31,2	-36,4	-22,9	-33,3	-32,3
	-263	-243,5	-238,7	-238,8	-248,4	-229,1	-239,2	-243,5	-238,7	-238,8	-248,4	-229,1	-239,2	-229,4
	-45,9	-35,0	-39,3	-41,5	-46,4	-37,2	-46,9	-35,0	-39,3	-41,5	-46,4	-37,2	-46,9	-38,3
	-172,8	-155,7	-156,2	-163,8	-163,5	-154,5	-159,3	-155,7	-156,2	-163,8	-163,5	-154,5	-159,3	-146,0
	-36,8	-22,6	-21,3	-27,0	-29,0	-21,5	-31,3	-22,6	-21,3	-27,0	-29,0	-21,5	-31,3	-23,4
	-177,8	-157,1	-150,4	-158,4	-162,2	-146,9	-151,6	-157,1	-150,4	-158,4	-162,2	-146,9	-151,6	-144,3
	-213,6	-194,2	-189,1	-198,0	-196,8	-181,6	-194,1	-194,2	-189,1	-198,0	-196,8	-181,6	-194,1	-179,1

Annexe 5 : Méthode d'extraction des sédiments

Les échantillons sont lyophilisés entre 2 à 4 jours dans leur contenant d'origine en remplaçant le bouchon par de l'aluminium troué puis ils sont homogénéisés et tamisé à 1 mm

Dans des tubes à centrifuger, les étalons internes sont ajoutés à 1 g de sédiment.

Les sédiments sont extrait en deux fois avec 10 mL d'hexane /acétone 50/50 et une troisième fois avec 5 mL de solvant.

L'extraction consiste en un bain à ultrasons pendant 20 minutes. Le solvant est récupéré après centrifugation pendant 2 minutes à 2500 tours/ minutes.

La solution regroupant les 3 extractions successives est concentrée jusqu'à 1 mL avant l'ajout de cuivre activé

Un blanc est réalisé en parallèle des échantillons avec uniquement les étalons internes.

Annexe 6: Milieu Mineral Salt Medium (pour 1L de solution)

Ajouter dans un erlen d'un litre les composés suivants :

Chlorure d'ammonium - NH₄Cl 1.2g

Dipotassium phosphate - K₂HPO₄ 1.6g

Monopotassium phosphate - KH₂PO₄ 0.4g

Chlorure de sodium - NaCl 0.1g

Ajouter une source de carbone au choix ^A:

Succinate 10mM - 1.2g

Glucose 10mM - 1.8g

Acétate 30mM - 0.6g

^A Ne pas ajouter cette source carbone si la préparation doit être utilisée pour la dégradation de HAP.

Ajuster le PH de la solution à 7.1 à l'aide de chlorure d'hydrogène (HCl). Autoclaver la solution puis ajouter 10mL de chacune des solutions stériles suivantes :

Sulfate de magnésium hydraté - MgSO4.7H2O 20g/L

Chlorure de calcium hydraté – CaCl2.2H2O 10g/L

Fe-EDTA* 1g/L

Extrait de levure 2g/L

Pour un test de dégradation de HAP, ajouter avant la culture une source de carbone dissous dans du Heptaméthylnonane ou de l'huile de silicone dans des proportions 5/1-4/1 (eau/huile – v/v) au choix :

Chrysène 5mM - 1.1g

Phénanthrène 5mM - 0.9g

Naphtalène 5mM - 0.64g

^{*}stérilisé par filtration

Annexe 7 : Limite de détection et de quantification pour l'analyse en GC-MS.

Les limites de détection et de quantification ont été calculées par la méthode de calcul du bruit de fond moyen. Un HAP est considéré comme détectable lorsque l'amplitude du pic mesuré est au moins 3 fois supérieure à l'amplitude moyenne du bruit de fond. La même méthode a été utilisée pour la limite de quantification mais avec un facteur 10.

Pour une matrice solide, résultat en ng/g :

HAP	Limite de détection	Limite de quantification
Naphtalène	0,23	0,75
Acénaphtène	0,24	0,81
Fluorène	0,21	0,69
Phénanthrène	0,22	0,72
Anthracène	0,08	0,26
Fluoranthène	0,10	0,35
Pyrène	0,18	0,61
Benzo(a)anthracène	0,20	0,66
Chrysène	0,15	0,50
Benzo(b)fluoranthène	0,26	0,87
Benzo(k)fluoranthène	0,09	0,28
Benzo(a)pyrène	0,28	0,95
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,07	0,24
Dibenzo(a,h)anthracène	0,16	0,54
Benzo(ghi)perylène	0,25	0,83
Naphtalène	0,76	2,54

Annexe 8 : Teneurs en HAP (en ng/g de sédiment) de la matrice sédimentaire selon les sites et les saisons

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

					période	période froide - Janvier 2015	ır 2015					
Site	Source (a	Source (autoroute)	Sourc	Source (bois)	"Gué c	Gué d'Orge"	Roir	Roinville	Sern	Sermaise	Eg Eg	Egly
Types de	Teneur (nø/ø)	HAP / Σ16HAP (en %)	Teneur (nø/ø)	HAP / Σ16HAP (en %)	Teneur (nø/ø)	HAP / Σ16HAP (en %)	Teneur (nø/ø)	HAP / Σ16HAP (en %)	Teneur (ng/ø)	HAP / Σ16HAP (en %)	Teneur (nø/ø)	HAP/Σ16HAP (en %)
Naphtalène	3.22	0.1%	(8/8:.)	(2:12)	(8/8:.)	(2: ::2)	90.9	0.1%	7.32	0.2%	7.94	0.2%
Acénaphtylène	4,01	0,2%	Ŋ	ı	Ŋ	ı	5,10	0,1%	4,97	0,1%	2,97	0,1%
Acénaphtène	3,29	0,1%	ď	1	ď	1	8,07	0,2%	5,57	0,1%	10,10	0,3%
Fluorène	6,53	0,3%	ď	1	ď	1	15,99	0,4%	12,45	0,3%	10,56	0,3%
Phénanthrène	107,35	4,2%	4,53	42,5%	34,91	%8	252,07	%0′9	198,98	4,7%	213,71	%9′9
Anthracène	19,17	0,7%	ď	ı	5,83	1%	51,86	1,2%	49,01	1,2%	33,05	1,0%
Fluoranthène	439,73	17,0%	3,07	28,9%	79,47	17%	813,85	19,5%	753,54	17,8%	644,11	19,9%
Pyrène	385,57	14,9%	3,04	28,6%	69'99	15%	98'679	15,1%	600,47	14,2%	522,84	16,1%
Benzo (A) anthracène	142,67	2,5%	Ŋ	I	20,36	4%	291,73	2,0%	288,54	%8′9	225,84	%0′2
Chrysène	270,32	10,5%	Ŋ	I	47,20	10%	447,10	10,7%	458,55	10,8%	372,48	11,5%
Benzo (b) fluoranthène	145,59	2,6%	ΓQ	ı	31,92	2%	229,16	5,5%	240,38	5,7%	189,09	5,8%
Benzo (k) fluoranthène	295,67	11,5%	Ŋ	ı	38,27	8%	453,66	10,9%	504,37	11,9%	314,33	%2′6
Benzo (A) pyrène	204,37	%6'L	ΓQ	ı	28,82	%9	303,77	7,3%	344,87	8,2%	233,55	7,2%
Indéno (cd) pyrène	259,17	10,0%	ΓQ	ı	41,11	%6	308,84	7,4%	351,81	8,3%	211,55	%2′9
Dibenzo (ah) anthracène	41,31	1,6%	Ŋ	ı	4,43	1%	28,66	1,4%	26'69	1,6%	23,07	%2′0
Benzo (ghi) pérylène	253,38	%8′6	ΓQ	ı	96'99	12%	297,76	7,1%	336,32	8,0%	223,15	%6′9
total	2581,36	100%	10,64	100%	455,90	100%	4173,53	100%	4226,71	100%	3238,33	100%

8.-2 Teneurs en HAP (en ng/g de sédiment) de la matrice sédimentaire selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

					période	période froide - Janvier 2015	er 2015					
č i i S	4.00	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	ojomolli/\	(05,0)		(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Sav	Savigny	, , oj, ni	(6.13)	Athis	Athis Mons
alic	or Germann	St Germann les Arpajon	VIIIeIIIOIS	VIIIeIIIOISSOII (OLBE)	Ершау	cpillay (rvette)	(aval co	(aval confluence)	anvisy (ex	Juvisy (exultion e sua)	(exutoire Nord)	e Nord)
Types de	Teneur	HAP / ∑16HAP	Teneur	HAP / ∑16HAP	Teneur	HAP /Σ16HAP	Teneur	HAP / ∑16HAP	Teneur	HAP / ∑16HAP	Teneur	HAP / Σ16HAP
données	(B/Bu)	(eu %)	(g/gu)	(eu %)	(B/Bu)	(eu %)	(B/Bu)	(eu %)	(B/Bu)	(eu %)	(g/gu)	(eu %)
Naphtalène	4,62	%0	5,37	0,1%	4,41	0,1%	ΓQ	ı	ΓQ	ı	ΓQ	ı
Acénaphtylène	4,00	%0	2,90	0,1%	4,34	0,1%	4,73	0,1%	3,73	0,1%	Ŋ	ı
Acénaphtène	5,12	%0	7,42	0,2%	8,73	0,2%	7,33	0,1%	3,87	0,1%	4,37	0,2%
Fluorène	9,41	%0	37,35	1,0%	21,09	0,5%	23,74	0,4%	12,34	0,2%	86′6	0,4%
Phénanthrène	179,44	2%	267,70	7,1%	303,21	%8′9	421,99	%8′9	196,80	3,3%	170,45	%9′9
Anthracène	31,74	1%	113,33	3,0%	80,93	1,8%	70,85	1,1%	29,20	0,5%	34,92	1,3%
Fluoranthène	634,00	18%	694,54	18,4%	851,86	19,0%	1200,84	19,3%	907,01	15,2%	541,51	20,9%
Pyrène	525,39	15%	544,43	14,4%	99,269	15,4%	952,93	15,3%	582,88	%8′6	429,48	16,6%
Benzo (A) anthracène	226,36	7%	267,54	7,1%	318,37	7,1%	451,42	7,2%	452,61	7,6%	192,04	7,4%
Chrysène	375,23	11%	406,63	10,8%	488,33	10,9%	654,50	10,5%	739,62	12,4%	287,39	11,1%
Benzo (b) fluoranthène	221,28	%9	221,97	2,9%	241,19	5,4%	335,82	5,4%	402,03	%2′9	142,64	2,5%
Benzo (k) fluoranthène	379,62	11%	355,67	9,4%	471,99	10,5%	693,29	11,1%	928,34	15,5%	226,96	8,8%
Benzo (A) pyrène	267,92	%8	275,08	7,3%	330,65	7,4%	476,19	2,6%	521,96	8,7%	176,65	%8′9
Indéno (cd) pyrène	277,02	%8	261,58	%6′9	279,35	6,2%	437,18	7,0%	535,27	%0′6	169,15	%5′9
Dibenzo (ah) anthracène	52,12	2%	54,94	1,5%	64,99	1,4%	91,90	1,5%	122,44	2,0%	37,99	1,5%
Benzo (ghi) pérylène	274,31	%8	251,62	6,7%	324,32	7,2%	405,94	%5′9	534,47	8,9%	164,30	6,3%
total	3462,59	100%	3768,07	100%	4486,41	100%	6228,66	100%	5972,58	100%	2587,83	100%

8-3 Teneurs en HAP (en ng/g de sédiment) de la matrice sédimentaire selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

	Egly	HAP / Σ16HAP (en %)	0,5%	0,1%	0,7%	3,3%	28,3%	21,6%	12,7%	7,8%	4,6%	4,4%	5,1%	2,6%	3,5%	2,3%	%8′0	1,8%	100%
	E	Teneur (ng/g)	573	75	797	3854	32954	25151	14765	9033	5299	5180	5917	3039	4131	2719	892	2039	116417,88
	aise	HAP / Σ16HAP (en %)	1	1,7%	1	0,4%	2,9%	1,2%	12,7%	%6′6	%6′9	8,7%	16,4%	%0′6	8,3%	8,5%	1,7%	8,6%	100%
	Sermaise	Teneur (ng/g)	LQ	84	Ŋ	20	299	09	646	505	351	444	832	460	423	432	88	438	5081,51
2	ville	HAP / Σ16HAP (en %)	ı	1,4%	0,4%	0,7%	11,0%	1,7%	13,1%	10,5%	7,3%	%0′6	14,3%	7,0%	7,8%	%9′2	1,5%	%6′9	100%
chaude - début octobre 2015	Roinville	Teneur (ng/g)	ΓQ	101	25	46	770	116	918	733	512	629	866	487	548	530	107	481	7002,40
e chaude - débu	"Gué d'Orge"	HAP / Σ16HAP (en %)	ı	ı	ı	1	37%	1	28%	19%	ı	ı	16%	1	1	1	ı		100%
période	"Gué (Teneur (ng/g)	ΓQ	ď	Ŋ	ď	09	ď	45	31	ď	Ŋ	27	Ŋ	ď	Ŋ	Ŋ	ď	163,59
	Source (bois)	HAP / Σ16HAP (en %)	1	1	1	1	100%	1	1	1	1	ı	ı	1	ı	1		1	100%
	Sourc	Teneur (ng/g)		1			29	1			1		ı	1	1	ı	1	1	28,98
	Source (autoroute)	HAP / Σ16HAP (en %)	ı	2,5%	ı	1	3,7%	%6′0	13,1%	10,2%	2,5%	9,2%	16,6%	7,7%	7,1%	11,5%	1,7%	10,3%	100%
	Source (a	Teneur (ng/g)	ΓQ	34	ΓQ	ď	51	12	179	139	75	125	226	104	96	156	23	141	1359,09
	Site	Types de données	Naphtalène	Acénaphtylène	Acénaphtène	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo (A) anthracène	Chrysène	Benzo (b) fluoranthène	Benzo (k) fluoranthène	Benzo (A) pyrène	Indéno (cd) pyrène	Dibenzo (ah) anthracène	Benzo (ghi) pérylène	total

8-4 Teneurs en HAP (en ng/g de sédiment) de la matrice sédimentaire selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

					berioge cu	perione cilanne - neput octobile zoto	CT07 2 100					
Site	St Germair	St Germain lès Arpajon	Villemois	Villemoisson (Orge)	Epinay	Epinay (Yvette)	Sav (aval co	Savigny (aval confluence)	Juvisy (ex	Juvisy (exutoire Sud)	Athis (exutoi	Athis Mons (exutoire Nord)
Types de	Teneur	HAP / Σ16HAP	Teneur	HAP / ∑16HAP	Teneur	HAP / ∑16HAP	Teneur	HAP / Σ16HAP	Teneur	HAP / Σ16HAP	Teneur	HAP / Σ16HAP
données	(g/gu)	(% ua)	(g/gu)	(% ua)	(g/gu)	(% ua)	(g/gu)	(% ua)	(g/gu)	(% ua)	(g/gu)	(e u %)
Naphtalène	ΓQ	1	Ŋ	1	ğ	ı	Δl	ı	Ŋ	1	ğ	1
Acénaphtylène	42	1,1%	63	1,2%	50,50	1,2%	45	%6′0	28	%6′0	73	1,0%
Acénaphtène	ď	1	ď	ı	ď	ı	28	%9′0	18	0,3%	ď	1
Fluorène	14	0,4%	20	0,4%	ΓQ	%0′0	37	%8′0	29	0,4%	25	0,4%
Phénanthrène	235	6,2%	349	%5′9	404,86	6,5%	416	8,8%	377	2,6%	512	7,2%
Anthracène	28	%8′0	43	%8′0	31,50	%2′0	42	%6′0	50	%2′0	64	%6′0
Fluoranthène	573	15,2%	855	16,0%	705,99	16,5%	289	14,6%	950	14,0%	1134	15,9%
Pyrène	468	12,4%	746	14,0%	530,38	12,4%	584	12,4%	736	10,9%	838	11,7%
Benzo (A) anthracène	281	7,5%	337	6,3%	299,89	2,0%	321	%8′9	522	%2′′	559	7,8%
Chrysène	328	8,7%	408	2,6%	403,91	9,4%	410	8,7%	288	8,7%	695	%2′6
Benzo (b) fluoranthène	547	14,5%	789	14,8%	574,87	13,4%	684	14,5%	1093	16,1%	1030	14,4%
Benzo (k) fluoranthène	310	8,2%	402	7,5%	321,47	7,5%	352	7,5%	292	8,4%	532	7,5%
Benzo (A) pyrène	285	7,6%	390	7,3%	277,17	%5'9	329	2,0%	266	8,4%	571	8,0%
Indéno (cd) pyrène	312	8,3%	467	8,7%	333,46	7,8%	367	7,8%	581	8,6%	529	7,4%
Dibenzo (ah) anthracène	64	1,7%	06	1,7%	67,11	1,6%	88	1,9%	124	1,8%	124	1,7%
Benzo (ghi) pérylène	280	7,4%	382	7,2%	283,04	%9′9	327	%6′9	512	%9′2	448	6,3%
total	3766,52	100%	5340,91	100%	3295,50	100%	4717,46	100%	6768,60	100%	7133,69	100%

Annexe 9 : Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

						þé	riode fro	période froide temps de pluie- Janvier 2015	s de pluie	Janvie	r 2015							
	Sour	Source (autoroute)	ute)	Ñ	Source (bois)	(;		"Gué d'Orge"	=	14	Roinville			Sermaise			Egly	
eau filtrée (L)		3			3,5			3,45			3,42			3,5			3,5	
MES (mg/L)		120			155			30			1			15			30	
MES / éch. (mg)		360,0			542,5			103,5			1			52,5			105,0	
composés	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
Naphtalène			%0	10,04	18,51	%0	8,24	79,57	1%	1	,		16,14	307,43	1%	7,87	74,95	1%
Acénaphtylène	1,53	4,25	%0	3,94	7,27	%0	2,46	23,73	%0	,	1	,	12,65	240,94	1%	5,84	25,66	1%
Acénaphtène	4,27	11,85	%0	4,81	8,87	%0	4,40	42,49	1%	,	1	,	92'9	128,80	%0	92'9	64,38	1%
Fluorène	20'5	14,04	%0	3,82	7,05	%0	3,39	32,73	%0	,	1	,	5,49	104,49	%0	3,49	33,22	%0
Phénanthrène	1156,02	3211,16	%9/	435,19	802,20	%92	418,08	4039,44	%79		1	1	701,76	13366,87	34%	181,47	1728,24	25%
Anthracène	00'00		%0	37,27	68,70	%0	42,90	414,52	%9		1	1	48,78	929,16	2%	24,57	234,03	3%
Fluoranthène	149,17	414,37	10%	73,13	134,80	10%	72,84	703,79	11%	1	,		240,48	4580,61	12%	94,33	898,36	13%
Pyrène	185,68	515,77	12%	93,23	171,85	12%	93,83	85'906	14%	1	,		262,28	4995,89	13%	105,42	1003,96	14%
Benzo (A) anthracène	1,76	4,89	%0	2,55	4,70	%0	2,81	27,17	%0	1	ı	ı	93,54	1781,67	2%	38,51	366,73	2%
Chrysène	1,43	3,98	%0	0,73	1,35	%0	2,22	21,48	%0	1	ı	ı	48,24	918,79	7%	27,47	261,62	4%
Benzo (b) fluoranthène	86'6	27,74	1%	ď	ď	1%	14,11	136,32	2%	ı	1	ı	314,86	5997,37	15%	131,35	1250,91	18%
Benzo (k) fluoranthène	ď	Ŋ	%0	ď	ď	%0	Ŋ	Ŋ	%0	1	1	1	40,18	765,28	7%	18,13	172,68	2%
Benzo (A) pyrène	98'0	2,40	%0	Ŋ	Ŋ	%0	Ŋ	ΓQ	%0	1	1	1	06'89	1312,35	3%	Ŋ	Ŋ	%0
Indéno (cd) pyrène	4,80	13,33	%0	1,31	2,41	%0	6,57	63,50	1%	ı		1	114,07	2172,74	%9	51,47	490,18	%/
Dibenzo (ah) anthracène	Ŋ	Ŋ	%0	0,22	0,41	%0	0,84	8,16	%0	1	1	1	ΓQ	Ŋ	%0	Ŋ	Ŋ	%0
Benzo (ghi) pérylène	4,58	12,73	%0	86'0	1,81	%0	4,92	47,52	1%	ı	1	ı	84,09	1601,63	4%	37,47	356,86	2%
Somme 16 HAP	1525,14	4236,51		667,23	1229,92	,	677,61	6546,98	ı		1	,	2058,21	39204,03		734,14	6991,78	1

Annexe 9-2: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

						pér	période froide	_	de pluie	temps de pluie- Janvier 2015	2015							
	St Gen	St Germain lès Arpajon	pajon	Villen	Villemoisson (Orge)	ge)	Epir	Epinay (Yvette)	(e)	Savigny (Savigny (aval confluence)	(aouar	Juvisy	Juvisy (exutoire Sud)	(png	Athis Mo	Athis Mons (exutoire Nord)	Nord)
eau filtrée (L)		3,5			3,5			3			3,5			3,5			3,5	
MES (mg/L)		250			625			720			650			280			135	
MES / éch. (mg)		875,0			2187,5			2160,0			2275,0			2030,0			472,5	
composés	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
Naphtalène	100,45	114,80	4%	5,14	2,35	%0	6,79	3,14	1%	37,38	16,43	2%	10,01	4,93	1%	11,87	25,11	1%
Acénaphtylène	49,21	56,24	2%	2,68	2,60	1%	4,96	2,30	%0	84,30	37,05	4%	9,18	4,52	1%	2,06	14,93	1%
Acénaphtène	6,11	86'9	%0	4,06	1,85	%0	5,04	2,33	%0	ď	ď	%0	5,61	2,76	%0	2,76	12,19	%0
Fluorène	12,87	14,71	1%	4,44	2,03	%0	4,10	1,90	%0	14,87	6,54	1%	5,44	2,68	%0	5,22	11,05	%0
Phénanthrène	1153,73	1318,55	48%	491,84	224,84	44%	495,44	229,37	43%	1374,05	86′809	61%	521,55	256,92	31%	446,15	944,23	37%
Anthracène	91,34	104,39	4%	35,02	16,01	3%	34,69	16,06	3%	77,67	34,14	3%	56,12	27,64	3%	41,06	86,91	3%
Fluoranthène	225,84	258,10	%6	127,82	58,43	11%	128,24	59,37	11%	168,03	73,86	7%	188,19	92,70	11%	117,73	249,16	10%
Pyrène	239,28	273,46	10%	147,84	62,79	13%	148,86	68,92	13%	202,40	88,97	%6	211,45	104,16	12%	134,63	284,94	11%
Benzo (A) anthracène	87,50	100,00	4%	38,78	17,73	3%	36,23	16,77	3%	33,35	14,66	1%	73,02	35,97	4%	44,94	95,11	4%
Chrysène	49,04	56,04	2%	23,03	10,53	2%	22,12	10,24	2%	20,99	9,23	1%	48,20	23,75	3%	31,17	65,97	3%
Benzo (b) fluoranthène	225,64	257,87	%6	119,76	54,75	11%	127,87	59,20	11%	123,05	54,09	2%	289,38	142,55	17%	181,31	383,73	15%
Benzo (k) fluoranthène	32,30	36,92	1%	15,10	06′9	1%	14,93	6,91	1%	15,16	99'9	1%	32,93	16,22	2%	21,76	46,06	2%
Benzo (A) pyrène	40,31	46,07	2%	28,39	12,98	3%	29,26	13,54	3%	27,43	12,06	1%	64,21	31,63	4%	38'98	78,01	3%
Indéno (cd) pyrène	65,47	74,82	3%	38,54	17,62	3%	44,25	20,48	4%	41,60	18,29	2%	107,05	52,73	%9	62,82	132,96	2%
Dibenzo (ah) anthracène	ď	ď	%0	LQ	ď	%0	ď	Ŋ	%0	Ŋ	Ŋ	%0	Ŋ	ď	%0	Ŋ	Ŋ	%0
Benzo (ghi) pérylène	49,38	56,44	2%	29,70	13,58	3%	36,66	16,97	3%	32,33	14,21	1%	81,41	40,11	2%	45,77	28'96	4%
Somme 16 HAP	2428,47	2775,39	-	1115,14	509,78		1139,43	527,51	-	2252,62	990,16	1	1703,75	839,29	-	1194,12	2527,23	

Annexe 9-3: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

						_	période 1	froide te	mps sec	période froide temps sec-Janvier 2015	2015							
	Sour	Source (autoroute)	ute)	S	Source (bois)		9.	"Gué d'Orge"	=		Roinville			Sermaise			Egly	
eau filtrée (L)		3,5									3,5			3,45			3,35	
MES (mg/L)		35									20			20			25	
MES / éch. (mg)		122,5									175,0			0′69			83,8	
composés	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
Naphtalène	5,09	41,58	1%				,	,		86,63	495,02	2%	74,46	1079,15	%9	7,47	89,25	1%
Acénaphtylène	4,68	38,16	1%	,	•	,	,	,	,	20,97	291,25	3%	36,28	525,82	3%	2,47	29,51	%0
Acénaphtène	5,15	42,08	1%	,	•	,	,	,	,	4,25	24,27	%0	3,17	45,92	%0	3,61	43,10	1%
Fluorène	1,62	13,24	%0	,	•	,	,	,	,	12,07	26'89	1%	8,26	119,68	1%	3,87	46,24	1%
Phénanthrène	152,34	1243,60	28%	,	•	,	,	,	,	932,85	5330,56	54%	699,37	10135,76	%95	387,01	4621,05	%89
Anthracène	12,45	101,66	2%	,	•		,	,	,	52,92	302,38	3%	40,13	581,66	3%	33,43	399,20	%9
Fluoranthène	29'62	486,96	11%	,	•		,	,	,	123,87	707,84	%/	86'28	1275,08	%/	48,50	579,11	%6
Pyrène	66,04	539,12	12%	,	•	,	,	,	,	139,56	797,47	%8	100,97	1463,30	%8	29,67	712,48	11%
Benzo (A) anthracène	28,37	231,61	2%		1	ı		ı		39,98	228,47	2%	23,00	333,38	7%	2,98	35,55	1%
Chrysène	14,87	121,37	3%	1			,	1	1	20,83	119,03	1%	13,31	192,92	1%	1,94	23,16	%0
Benzo (b) fluoranthène	93,87	766,27	17%	1	1	1	1	ı	1	135,33	773,30	%8	80,67	1169,10	%9	10,31	123,12	2%
Benzo (k) fluoranthène	11,00	89,79	7%	ı	1	1		ı		15,01	85,80	1%	8,62	124,98	1%	1,64	19,60	%0
Benzo (A) pyrène	22,40	182,86	4%			,	1	,		28,58	163,34	2%	15,75	228,25	1%	0,44	5,28	%0
Indéno (cd) pyrène	36,70	299,60	%/	1	1	1	1	ı	1	49,37	282,09	3%	28,21	408,81	7%	1,81	21,66	%0
Dibenzo (ah) anthracène	ď	Ŋ	%0		1	ı		ı		ΓQ	Ŋ	%0	Ŋ	Ŋ	%0	ΓΩ	Ŋ	%0
Benzo (ghi) pérylène	27,16	221,75	%9	1	1		,	1		37,23	212,72	%0	22,35	323,85	2%	0,63	7,51	%0
Somme 16 HAP	541,41	4419,66	541,41	1	1	1		1	1	1729,44	9882,50	1	1242,53	18007,67	1	565,80	6755,82	1

Annexe 9-4: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

St Germain lès Arpaion Villemoisson (Orge)	Villemoisson (Or	moisson (Or	_ b		Epi	Epinav (Yvette)	os sec	periode froide temps sec-Janvier 2015 Epinav (Yvette) Savigny (aval	anvier 2015 Savienv (aval confluence)	lence)	Sivnf	Juvisv (exutoire Sud)	(pn	Athis Mo	Athis Mons (exutoire Nord)	Nord)
3,5	2	•	3,5	0	7	3,5		0441617	3,5	100100	2	3,5	60		3,5	5
			25			20			10			15			220	
			87,5			0,07			35,0			52,5			770,0	
Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
48,25	1%	15,86	181,22	1%	7,33	104,78	1%	7,38	210,81	1%	2,27	43,27	%0	40,98	53,22	2%
55,64	1%	8,90	101,75	1%	2,88	41,11	%0	4,49	128,29	1%	2,80	53,41	%0	21,38	27,76	1%
g	%0	1,73	19,82	%0	4,71	67,33	1%	5,18	147,91	1%	4,17	79,45	1%	5,38	6,99	%0
29,07	%0	4,06	46,39	%0	2,84	40,55	%0	2,93	83,63	%0	2,50	47,61	%0	11,32	14,70	%0
1723,23	3 22%	344,84	3941,06	78%	236,42	3377,43	37%	110,61	3160,31	15%	190,47	3628,01	25%	552,81	717,93	23%
245,98	3%	27,08	309,47	2%	23,52	335,99	4%	13,14	375,30	2%	18,92	360,37	2%	66,47	86,33	3%
849,41	11%	112,59	1286,77	10%	61,75	882,11	10%	79,74	2278,36	11%	91,06	1734,44	12%	253,48	329,19	10%
859,04	11%	125,73	1436,87	11%	72,54	1036,25	11%	84,79	2422,52	12%	105,38	2007,29	14%	252,96	328,52	10%
491,00	%9	62,80	717,70	%9	25,61	365,79	4%	52,08	1487,89	%2	49,90	950,51	%9	180,81	234,82	%2
310,07	4%	34,97	399,63	3%	17,00	242,87	3%	31,63	903,59	4%	31,33	596,75	4%	131,09	170,25	%9
1684,30	21%	216,14	2470,15	18%	93,38	1333,97	15%	170,48	4870,84	24%	164,08	3125,25	21%	474,35	616,04	19%
213,13	3%	26,89	307,36	2%	13,90	198,62	2%	23,22	663,35	3%	20,76	395,45	3%	70,03	90,95	3%
422,87	%9	51,58	589,44	4%	17,60	251,48	3%	34,74	992,68	2%	24,61	468,79	3%	112,02	145,49	%9
619,98	%8	78,79	900,45	%2	30,36	433,79	2%	53,78	1536,64	%8	30,69	584,62	4%	160,52	208,47	%2
g	%0	ΓO	ΓO	%0	ΓO	ΓO	%0	Δ	ΓO	%0	Z	ΓΟ	%0	ΓQ	Ŋ	%0
427,46	2%	57,24	654,17	24%	25,00	357,15	3%	40,07	1144,97	%8	33,66	641,17	4%	114,98	149,33	16%
7979,44	-	1169,20	13362,24		634,84	9069,21	,	714,25	20407,08	ı	772,61	14716,40	,	2448,58	3179,97	,

Annexe 9-5: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

						période	période chaude tem	emps de	pluie - d	ps de pluie - début octobre 2015	bre 2015							
	Sour	Source (autoroute)	ıte)	So	Source (bois)		9	"Gué d'Orge"			Roinville			Sermaise			Egly	
eau filtrée (L)		3,98			3,47			3			3,46			3,45			3,44	
MES (mg/L)		216			52			10			43			45			35	
MES / éch. (mg)		859,7			180,4			300,0			148,8			155,3			120,4	
composés	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
Naphtalène	4,59	5,34	1%	10,67	59,13	%0	28,76	95,87	4%	6,30	42,36	%0			1	3,26	27,04	1%
Acénaphtylène	5,83	6,78	1%	6,11	33,88	%0	4,05	13,50	1%	35,84	240,86	3%	,		,	1,78	14,80	1%
Acénaphtène	5,68	6,60	1%	4,50	24,97	%0	3,91	13,03	1%	Ŋ	00'0	%0	,		,	3,58	29,73	1%
Fluorène	4,52	5,25	%0	3,47	19,25	%0	3,63	12,10	%0	11,31	75,99	1%	,		,	1,59	13,17	1%
Phénanthrène	681,18	792,36	45%	369,16	2045,86	%09	415,96	1386,53	22%	997,59	6705,11	%02	,		,	89,68	744,81	37%
Anthracène	50,22	58,42	4%	35,41	196,25	4%	28,07	93,55	4%	61,65	414,35	4%	,	,	,	9,04	75,11	4%
Fluoranthène	166,22	193,35	13%	113,43	628,66	12%	104,33	347,76	14%	98,52	662,21	%2	,		,	28,52	236,88	12%
Pyrène	217,67	253,20	17%	149,39	827,93	16%	140,75	469,17	19%	117,92	792,59	%8	,		,	31,93	265,21	13%
Benzo (A) anthracène	24,96	29,04	2%	15,69	86,94	2%	3,39	11,31	%0	11,05	74,29	1%		1	ı	8,89	73,85	4%
Chrysène	15,49	18,01	1%	11,92	66,07	1%	2,09	6,972	%0	6,95	46,73	%0	,		,	5,95	49,45	2%
Benzo (b) fluoranthène	93,21	108,43	%8	73,61	407,97	%2	10,72	35,73	1%	38,73	260,32	3%		ı	ı	31,98	265,64	13%
Benzo (k) fluoranthène	11,40	13,26	1%	8,29	45,96	1%	1,72	5,73	%0	5,10	34,31	%0	,	1		4,72	39,21	2%
Benzo (A) pyrène	22,06	25,66	2%	13,95	77,30	2%	Ζ	ΓO	%0	g	ΓO	%0		ı		3,02	25,11	1%
Indéno (cd) pyrène	34,99	40,70	4%	34,20	189,55	3%	3,55	11,83	%0	15,30	102,82	1%		ı	ı	9,33	77,48	4%
Dibenzo (ah) anthracène	Ŋ	ΓO	%0	ΓO	ΓO	%0	Ζ	ΓO	%0	Q	ΓO	%0		ı		ΓΟ	Ŋ	%0
Benzo (ghi) pérylène	27,69	32,21	3%	24,00	132,99	2%	2,89	9,62	%0	11,30	75,93	1%		ı	ı	6,61	54,87	3%
Somme 16 HAP	873,81	1588,62	1	1365,70	4842,68		753,83	95,87	ı	1417,56	9527,88		ı	ı	1	239,88	1992,36	1

Annexe 9-6: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

						périod	periode chaude tem	temps d	e pluie -	début oc	ps de pluie - début octobre 2015	2			:			
	St Gern	St Germain lès Arpajon	rpajon	Viller	Villemoisson (Orge)	rge)	Epi	Epinay (Yvette)	(i)	Savigny (Savigny (aval confluence)	nence)	Juvisy	Juvisy (exutoire Sud)	(pn	Athis Moi	Athis Mons (exutoire Nord)	Nord)
eau filtrée (L)		3,4			3,48			3,16			3,5			3,49			3,415	
MES (mg/L)		94			75			45			20			75			99	
MES / éch. (mg)		319,0			261,0			142,2			175,0			261,8			225,4	
composés	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
Naphtalène	2,33	7,31	1%	2,79	10,67	1%	3,72	26,19	1%	6,63	37,91	1%	32,09	122,61	7%	4,25	18,87	%0
Acénaphtylène	2,57	8,06	1%	2,82	10,81	1%	4,28	30,07	1%	5,25	30,01	%0	13,93	53,20	1%	5,62	24,94	1%
Acénaphtène	3,10	9,71	1%	3,58	13,72	1%	3,24	22,76	1%	5,55	31,69	1%	ď	ď	%0	3,42	15,20	%0
Fluorène	2,23	86′9	1%	2,11	8,09	1%	2,80	19,71	1%	3,87	22,13	%0	6,10	23,30	%0	3,77	16,73	%0
Phénanthrène	103,23	323,60	33%	89,34	342,30	73%	321,08	2257,98	74%	541,81	3096,04	51%	738,71	2822,19	42%	429,93	1907,48	39%
Anthracène	10,14	31,80	3%	86'8	34,41	3%	ď	ď	%0	55,32	316,12	2%	74,62	285,08	4%	39,70	176,13	4%
Fluoranthène	35,81	112,25	12%	32,91	126,09	11%	39,54	278,07	%6	136,87	782,09	13%	189,42	723,67	11%	136,37	605,02	12%
Pyrène	40,81	127,94	13%	34,10	130,64	11%	49,84	350,51	12%	160,53	917,31	15%	243,94	931,96	14%	180,83	802,30	16%
Benzo (A) anthracène	12,05	37,77	4%	14,30	54,77	2%	1,01	7,13	%0	16,52	94,37	2%	51,94	198,43	3%	28,28	125,46	3%
Chrysène	7,49	23,47	7%	10,10	38,71	3%	0,67	4,71	%0	10,84	61,92	1%	30,65	117,09	7%	18,52	82,18	7%
Benzo (b) fluoranthène	44,58	139,76	14%	52,37	200,64	17%	3,26	22,89	1%	67,94	388,25	%9	182,05	695,52	10%	123,68	548,72	11%
Benzo (k) fluoranthène	5,77	18,08	7%	7,39	28,31	7%	0,87	6,12	%0	9,64	55,08	1%	22,74	86,88	1%	15,48	99'89	1%
Benzo (A) pyrène	10,18	31,91	3%	11,45	43,87	4%	ď	ď	%0	ď	ď	%0	43,43	165,92	2%	27,71	122,95	3%
Indéno (cd) pyrène	16,24	50,92	2%	20,01	76,67	%/	1,42	6,97	%0	25,21	144,05	7%	72,89	278,47	4%	50,54	224,24	2%
Dibenzo (ah) anthracène	ΓQ	ΓQ	%0	Ŋ	ď	%0	Ŋ	Ŋ	%0	Ŋ	Ŋ	%0	ΓQ	Ŋ	%0	Ŋ	ΓQ	%0
Benzo (ghi) pérylène	12,60	39,51	4%	15,07	57,76	2%	1,58	11,14	%0	17,07	97,57	2%	52,01	198,72	3%	36,84	163,46	3%
Somme 16 HAP	309,14	80'696	1	307,31	1177,45	1	433,32	3047,25	-	1063,04	6074,54	•	1754,52	6703,05	1	1104,94	4902,35	1

Annexe 9-7: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

2,025 4 8,3 8,3 1907,18 339,16 557,66 557,66 208,16 32590,88 2619,14 8307,54 11287,64 1005,76 641,74 3570,82	e) prop. Quantité massique (ng) 3% 21,66 1% 2,75 1% 8,38 0% 2,88 43% 286,52 4% 37,35 14% 85.03	Source (bois) 2 15 29,1 tité Teneur MES (ng/g) 56 745,24 5 94,46 8 288,27 8 288,27 8 98,95 52 9856,60		-	"Gué d'Orge"		R	Roinville		6	Sermaise			Egly	
2,025 4 8,3 Quantité Teneur MES (ng) (ng/g) 15,88 1907,18 2,82 339,16 4,64 557,66 1,73 208,16 213,09 25590,88 213,09 25590,88 213,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82					2										
8,3 Quantité Teneur MES (ng) (ng/g) 15,88 1907,18 2,82 339,16 4,64 557,66 1,73 208,16 213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74					7			1			ı			2	
8,3 Quantité Teneur MES (ng) (ng/g) 15,88 1907,18 2,82 339,16 4,64 557,66 1,73 208,16 213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82					3			1			,			17	
Quantité Teneur MES (ng) (ng) (ng) (ng) (15,88 1907,18 2,82 339,16 4,64 557,66 1,73 208,16 213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82					6'9			,			1			33,1	
15,88 1907,18 2,82 339,16 4,64 557,66 1,73 208,16 213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82			prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g) r	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
2,82 339,16 4,64 557,66 1,73 208,16 213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82			4%	6,02	875,44	4%		1	,	,			11,86	358,80	2%
4,64557,661,73208,16213,0925590,8821,812619,1469,188307,5493,9911287,648,371005,765,34641,7429,733570,82			%0	0,95	138,51	1%		1	1		,	,	4,88	147,45	1%
1,73 208,16 213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82			1%	3,67	534,38	2%		1	1		,	,	4,74	143,37	1%
213,09 25590,88 21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82			%0	1,45	211,58	1%		1	1		,	,	2,96	95'68	%0
21,81 2619,14 69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82			49%	80,08	11651,37	23%	,	1	1		,	,	256,77	7765,71	37%
69,18 8307,54 93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82		35 1284,91	%9	5,75	837,21	4%	,	1	1		,	,	24,01	726,16	3%
93,99 11287,64 8,37 1005,76 5,34 641,74 29,73 3570,82		3 2925,07	14%	16,58	2412,97	11%		1	1		,	,	66,29	2004,91	10%
8,37 5,34 29,73	19% 116,10	10 3994,05	70%	19,38	2820,17	13%		1	,	,	,		74,71	2259,45	11%
5,34	2% 2,79	90'96 6	%0	1,60	232,96	1%	ı	1	ı	1	1		28,70	868,11	4%
29,73	1% 2,36	6 81,34	%0	1,12	163,16	1%	,	1	1	1	1		17,40	526,35	3%
	6% 11,81	31 406,14	2%	96'9	1013,17	2%	ı		ı	1		1	100,69	3045,18	15%
fluoranthène 4,53 544,42	1% 2,34	4 80,59	%0	1,04	151,45	1%	ı			ı		ı	13,05	394,54	2%
Benzo (A) 2,85 341,92 pyrène	1% 2,08	8 71,61	%0	0,68	06'86	%0	ı		ı	ı		ı	21,28	643,70	3%
Indéno (cd) 12,10 1452,88 pyrène	2% 2,67	7 91,69	%0	2,76	402,26	2%	1		1	1		1	38,87	1175,50	%9
Dibenzo (ah) LQ LQ anthracène	%0 FG	Z LQ	%0	ď	Ŋ	%0	ı			ı			ΓQ	ď	%0
Benzo (ghi) 7,46 895,84 pérylène	1,96	6 67,40	%0	1,81	263,65	1%	1	ı	ı	ı	,	,	27,76	839,51	4%
Somme 16 HAP 493,54 59270,75	- 586,68	68 20182,39	-	149,87	21807,17	-	-	1	1	ı	-	-	96'869	20988,31	,

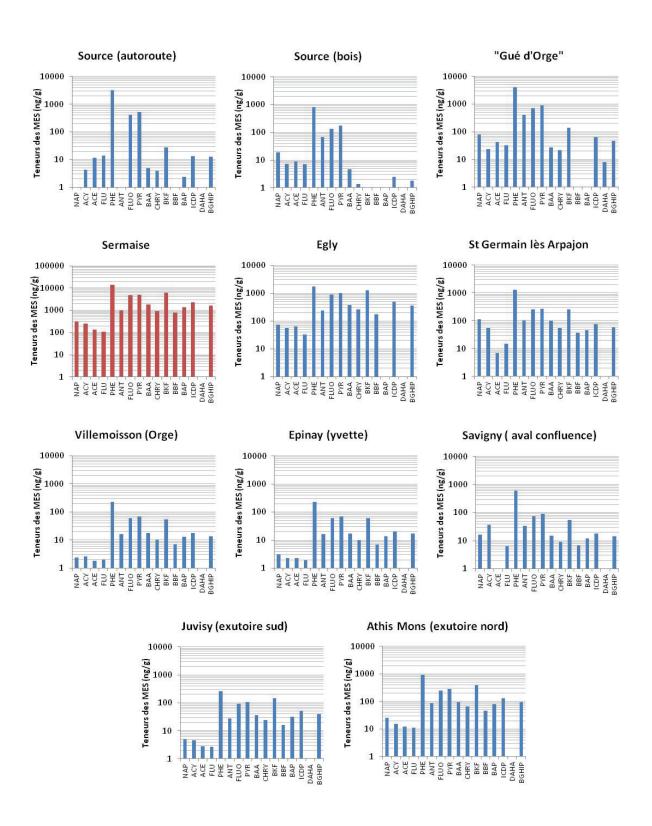
Annexe 9-8: Teneurs en HAP des matières en suspension selon les sites et les saisons.

LQ et LD correspondent aux teneurs situées respectivement en dessous des limites de quantification et de détection de notre méthode.

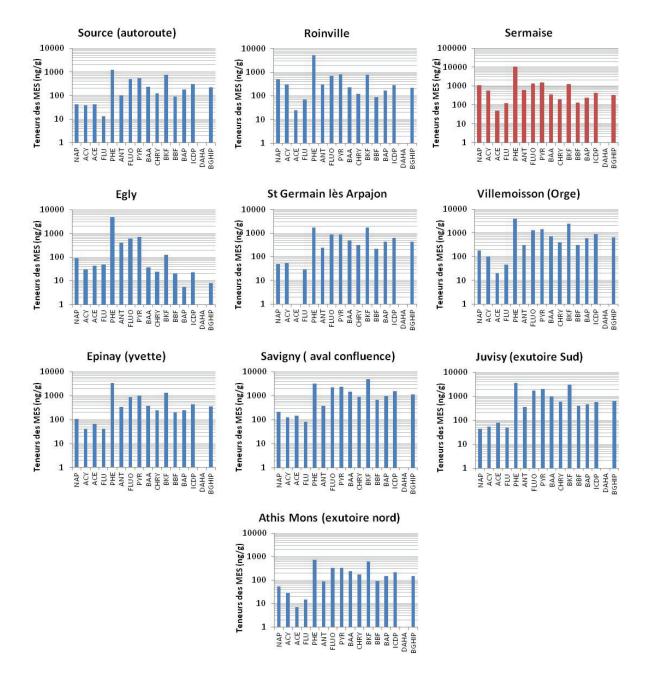
							période (période chaude sec - début octobre 2015	c - débu	t octobre	, 2015							
	St Ger	St Germain lès Arpajon	pajon	Ville	Villemoisson (Orge)	ge)	Ep	Epinay (Yvette)	(1)	Savigny	Savigny (aval confluence)	ence)	Juvis	Juvisy (exutoire Sud)	(pn	Athis Mo	Athis Mons (exutoire Nord)	Nord)
eau filtrée (L)		2			2			2			2			2			2	
MES (mg/L)		25			∞			7			10			17			13	
MES / éch. (mg)		6′05			15,4			13,8			20,0			33,6			26,8	
composés	Quantité (ng)	Teneur MES(ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique	Quantité (ng)	Teneur MES (ng/g)	prop. massique
Naphtalène	ΓQ	ΓQ	%0	Ŋ	ΓQ	%0	5,95	431,11	1%	0,92	45,96	%0	3,47	103,26	%0		00'0	%0
Acénaphtylène	2,76	54,23	1%	1,88	122,49	1%	3,64	263,94	%0	1,80	89,91	%0	2,70	80,23	%0	3,22	119,97	%0
Acénaphtène	3,70	72,61	1%	3,46	224,69	1%	ď	ď	%0	4,54	227,22	1%	4,05	120,54	%0	4,85	180,96	1%
Fluorène	1,60	31,39	%0	2,13	138,17	1%	2,94	213,19	%0	1,90	94,77	%0	3,37	100,33	%0	2,65	99,02	%0
Phénanthrène	189,33	3720,20	39%	107,65	6988,29	45%	398,48	28859,34	25%	190,98	9548,86	39%	478,43	14238,91	51%	254,61	9498,86	34%
Anthracène	18,81	369,65	4%	8,91	579,07	4%	34,01	2462,92	4%	17,60	880,07	4%	43,05	1281,22	2%	22,77	849,31	3%
Fluoranthène	77,35	1519,81	16%	30,10	1957,06	13%	107,13	7758,61	14%	79,20	3959,84	16%	131,84	3923,67	14%	101,72	3794,85	14%
Pyrène	97,26	1911,06	70%	35,08	2280,89	15%	139,21	10081,95	18%	100,68	5033,84	21%	171,95	5117,41	18%	137,57	5132,21	19%
Benzo (A) anthracène	12,82	252,00	3%	6,00	390,28	7%	9,36	678,02	1%	11,12	555,90	2%	12,51	372,33	1%	22,82	851,40	3%
Chrysène	7,92	155,53	2%	4,33	281,80	2%	6,51	471,51	1%	7,18	359,22	1%	8,17	243,23	1%	15,67	584,49	2%
Benzo (b) fluoranthène	41,60	817,48	%6	21,38	1390,23	%6	32,27	2337,08	4%	34,22	1711,21	%/	39,89	1187,30	4%	87,05	3247,69	12%
Benzo (k) fluoranthène	5,20	102,19	1%	3,08	200,22	1%	4,31	311,90	1%	4,70	234,96	1%	5,82	173,14	1%	12,22	455,84	2%
Benzo (A) pyrène	ď	ď	%0	2,48	161,02	1%	ΓQ	Ŋ	%0	6,41	320,64	1%	Ŋ	Ŋ	%0	19,83	739,67	3%
Indéno (cd) pyrène	14,65	287,92	3%	8,25	536,20	3%	12,08	874,79	2%	12,56	628,25	3%	15,37	457,41	2%	30,30	1130,54	4%
Dibenzo (ah) anthracène	ď	ď	%0	ΓQ	ď	%0	ΓQ	Ŋ	%0	Ŋ	ď	%0	Ŋ	Ŋ	%0	Ŋ	Ŋ	%0
Benzo (ghi) pérylène	11,45	225,06	7%	5,77	375,34	7%	9,44	683,53	1%	08'6	490,23	2%	11,28	335,74	1%	25,61	955,32	3%
Somme 16 HAP	484,45	9519,14		240,51	15636,05		765,33	55427,89		483,62	24180,89		931,89	27734,74		740,88	27640,15	

Annexe 10 : Teneurs en HAP de MES en ng/g en fonction des sites et des saisons

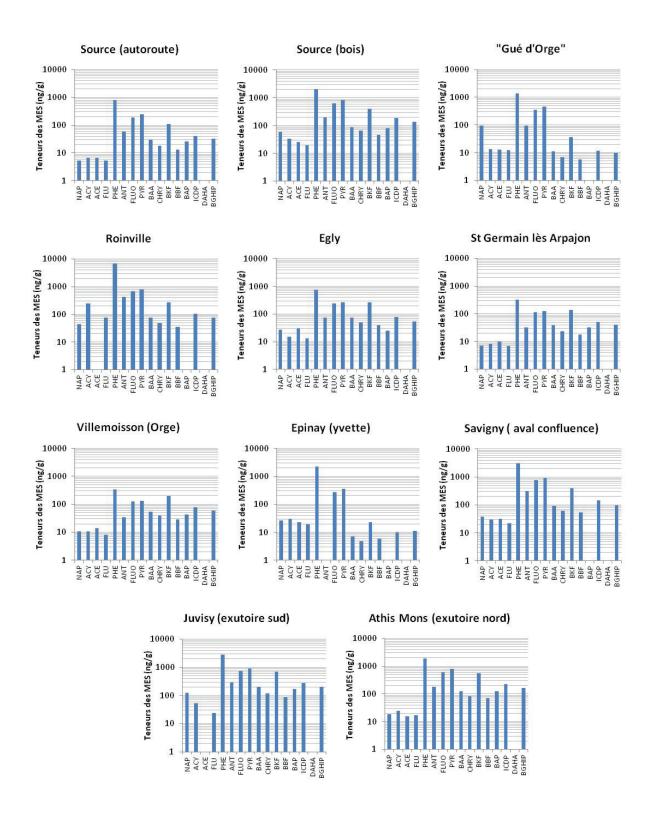
Annexe 10-1: Hiver temps pluie



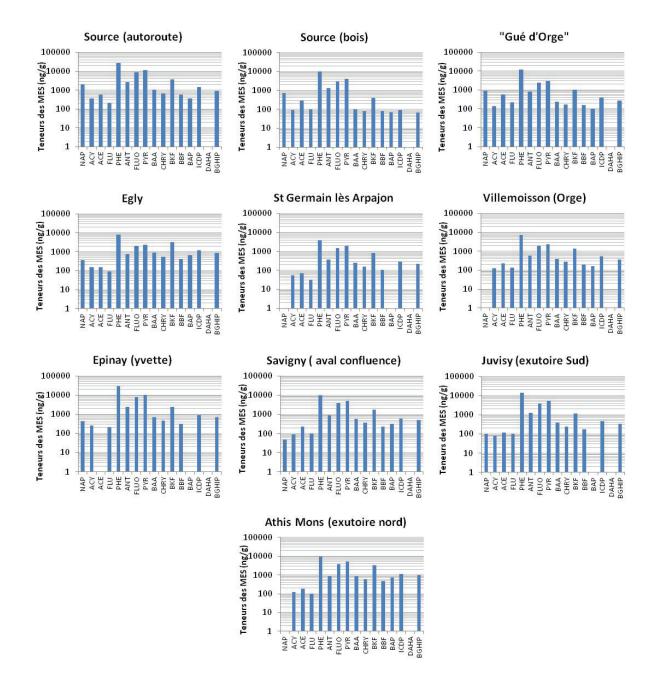
Annexe 10-2: Hiver temps sec



Annexe10-3: Eté temps pluie

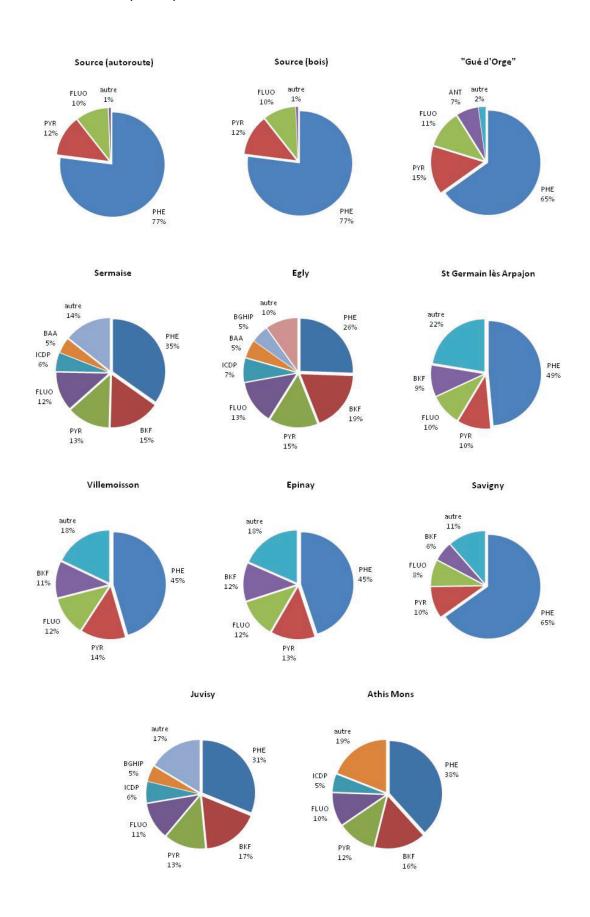


Annexe 10-4: Eté temps sec

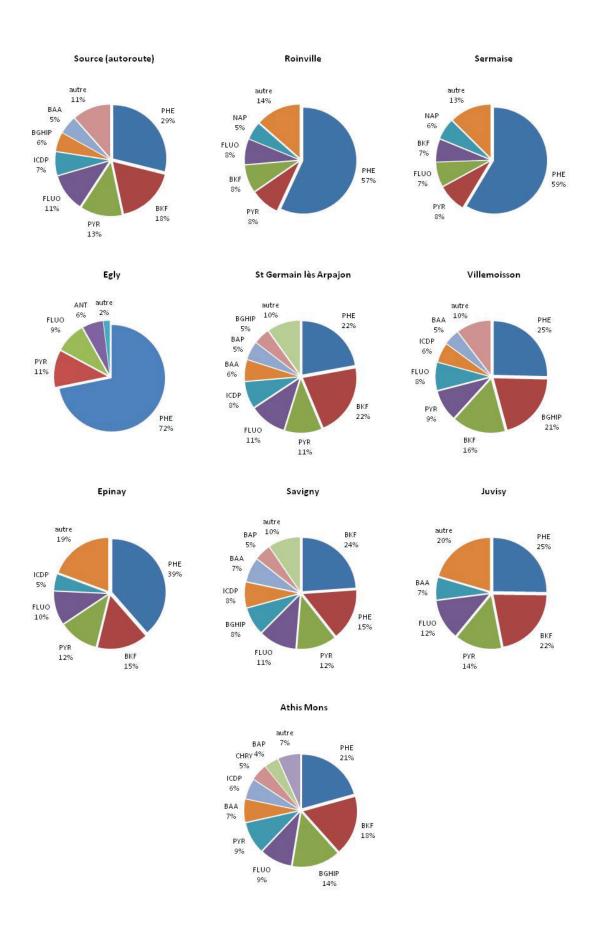


Annexe 11: Proportion massique des HAP pour chaque site :

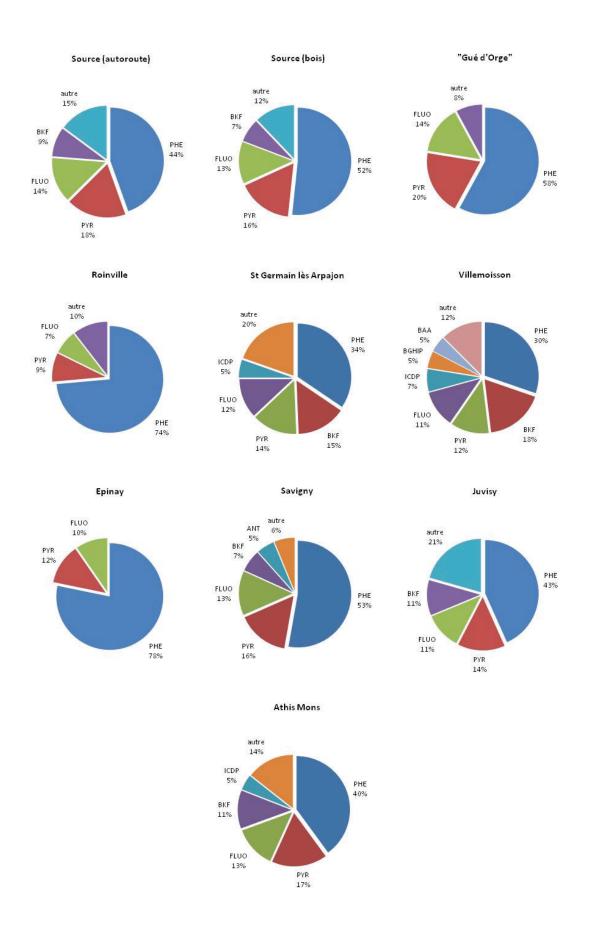
11-1: Hiver temps de pluie



Annexe 11-2:Proportion massique des HAP pour chaque site : hiver temps sec



Annexe 11-3 : Proportion massique des HAP pour chaque site : été temps de pluie



Annexe 11-4 : Proportion massique des HAP pour chaque site : été temps sec



243

Annexe 12 : Quantités et concentrations en HAP dans les retombées totales

2016	Concentration (ng / L)	2,68	0,56	0,52	2,29	28,88	2,01	23,17	25,98	2,43	2,66	8,69	1,26	1,11	1,35	0,33	1,76	9,75 L
13 mai 2016	Quantité (ng)	26,09	5,50	5,11	22,35	281,62	19,59	225,89	253,26	23,74	25,96	84,73	12,27	10,81	13,15	3,21	17,12	1030,3 ng
1 2016	Concentration (ng / L)	1,01	0,24	0,39	0,49	5,12	0,76	12,97	9,97	2,95	3,58	12,50	1,44	1,27	2,20	ı	2,24	11,5 L
18 avril 2016	Quantité (ng)	11,59	2,79	4,48	5,59	58,90	8,76	149,19	114,63	33,92	41,17	143,73	16,52	14,61	25,35	1	25,71	656,94 ng
1 avril 2016	Concentration (ng / L)	0,18	0,73	0,52	1,65	20,03	1,16	13,92	12,46	2,53	2,92	9,43	ı	0,89	1,37	ı	1,68	10,1 L
1 avril	Quantité (ng)	1,81	7,41	5,23	16,64	202,31	11,70	140,58	125,86	25,54	29,51	95,26	ı	8,99	13,81	ı	16,97	701,6 ng
s 2016	Concentration (ng / L)	1,81	0,39	0,21	1,07	23,20	1,97	16,64	13,49	9,18	7,45	24,76	3,44	2,87	3,63	1	3,31	13,4 L
29 mars 2016	Quantité (ng)	24,22	5,23	2,86	14,31	310,92	26,40	222,93	180,75	122,97	99,80	331,84	46,06	38,40	48,63	ı	44,39	1519,72 ng
s 2016	Concentration (ng / L)	0,07	0,11	0,20	0,49	11,60	0,84	10,56	12,77	0,59	9,76	1,86	ı	0,34	0,25	60'0	0,35	9,5 L
23 mars 2016	Quantité (ng)	0,70	1,06	1,90	4,70	110,23	7,93	100,36	121,32	5,64	7,25	17,65	ı	3,25	2,36	0,88	3,37	388,58 ng
date début prélèvement : 21 mars 2016	Composé	Naphtalène	Acénaphtylène	Acénaphtène	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo (A) anthracène	Chrysène	Benzo (b) fluoranthène	Benzo (k) fluoranthène	Benzo (A) pyrène	Indéno (cd) pyrène	Dibenzo (ah) anthracène	Benzo (ghi) pérylène	Σ 16 HAP / volume récolté

Annexe 13: Rabborts moléculaires pour les différentes sources de combustions et les retombées atmosphériques.

Annexe 13. Napports indicedial es pour les anneientes sources de combastions et les recombees atmosphien que	ווחוברמושוו בז) car inod	ווועועועועו	Sources d		של ובא ובנחוו	וחבבי שנוו	iospilai idad
8012	FLU	ВаА	BbF	ВаР	BaA	FLH	IcdP	PHE
	$\overline{(FLU + PYR)}$	\overline{BaP}	BkF	BghiP	$\overline{(BaA + CHR)}$	(BaA + CHR) $(FLH + PYR)$	BghiP	\overline{ANT}
Poussière de chaudière à gaz	6,42E-04	2,93	2,48	0,71	0,43	0,58	1,15	3,54
Suie de combustion bois	1,31E-02	1,97	2,20	0,55	0,43	0,44	1,41	2,66
Poussière de parking	1,40E-03	15,51	2,21	0,84	0,42	0,57	2,61	5,64
Suie de combustion essence	1,05E-01	6,38	4,77	0,25	0,56	0,27	0,35	6,68
Suie de combustion diesel	3,94E-02	1,60	0,10	99,37	0,76	0,54		4,66

	FLU	BaA	BbF	BaP	BaA	FLH	IcdP	PHE
	$\overline{(FLU + PYR)}$	BaP	BKF	BghiP	$\overline{(BaA + CHR)}$	$\overline{(FLH + PYR)}$	BghiP	ANT
23-mars	0,04	1,74	ı	96'0	0,44	0,45	0,70	13,89
29-mars	0,07	3,20	7,20	0,87	0,55	0,55	1,10	11,78
01-avr	0,12	2,84	ı	0,53	0,46	0,53	0,81	17,30
18-avr	0,05	2,32	8,70	0,57	0,45	0,57	66,0	6,72
13-mai	80'0	2,20	06'9	0,63	0,48	0,47	0,77	14,38
Σ ret. totales	0,07	2,78	8,99	0,71	0,51	0,51	96,0	12,96
Sommes retombées Humides	0,10	1	10,19	0,07	0,46	0,53	1,04	14,54
Sommes retombées secs	0,13	ı	ı	0,14	0,49	0,53	1,17	9,76

Annexe 14: Rapports moléculaires pour les sédiments

	-	-							
	₹ :0	FLU	BaA	BbF	BaP	BaA	FLH	IcdP	PHE
Campagne	SIIG	$\overline{(FLU + PYR)}$	BaP	BkF	BghiP	$\overline{(BaA + CHR)}$	$\overline{(FLH + PYR)}$	BghiP	\overline{ANT}
	Source (autoroute)	ı	0,78	2,17	0,68	0,38	0,56	1,11	1
	Source (bois)	1	ı	1	ı	1		ı	ı
	"Gué d'Orge"	1	,	ı	ı	•	0,59	1	1
	Roinville	90'0	0,93	2,05	1,14	0,45	0,56	1,10	6,64
:	Sermaise	0,04	0,83	1,81	0,97	0,44	0,56	66'0	5,00
Sediment	Egly	0,30	1,28	1,95	2,03	0,51	0,62	1,33	1,31
23 10 2014	St Germain-lès-Arpajon	ı	0,98	1,77	1,02	0,46	0,55	1,11	8,28
200	Villemoisson (Orge)	0,03	0,86	1,96	1,02	0,45	0,53	1,22	8,19
	Epinay (Yvette)	1	1,08	1,79	0,98	0,43	0,57	1,18	12,85
	Savigny (aval confluence)	90'0	0,98	1,94	1,01	0,44	0,54	1,12	06'6
	Juvisy (exutoire Sud)	0,04	0,92	1,93	1,11	0,47	0,56	1,14	7,56
	Athis Mons (exutoire Nord)	0,03	86'0	1,94	1,27	0,45	0,58	1,18	7,99
	Source (autoroute)	0,02	0,70	0,49	0,81	0,35	0,53	1,02	5,60
	Source (bois)	0,03	0,80	0,54	0,76	0,28	0,50	0,83	10,55
	"Gué d'Orge"	0,02	0,71	0,83	0,51	0,30	0,54	0,72	5,98
	Roinville	0,02	96'0	0,51	1,02	0,39	0,56	1,04	4,86
	Sermaise	0,02	0,84	0,48	1,03	0,39	0,56	1,05	4,06
Sédiment	Egly	0,02	0,97	09'0	1,05	0,38	0,55	0,95	6,47
hiver	St Germain-lès-Arpajon	0,02	0,86	0,58	96'0	0,38	0,55	1,01	5,65
12/01/2015	Villemoisson (Orge)	90'0	0,97	0,62	1,09	0,40	0,56	1,04	2,36
	Epinay (Yvette)	0,03	96'0	0,51	1,02	0,39	0,55	98'0	3,75
	Savigny (aval confluence)	0,02	0,95	0,48	1,17	0,41	0,56	1,08	5,96
	Juvisy (exutoire Sud)	0,02	0,87	0,43	0,98	0,38	0,61	1,00	6,74
	Athis Mons (exutoire Nord)	0,02	0,54	0,31	1,08	0,40	0,56	1,03	4,88

Annexe 15: Rapports moléculaires pour les matières en suspension

		FLU BaA	BaA	BbF	ВаР	ВаА	FLH	IcdP	PHE
campagne	Site	(FLU + PYR)	BaP	BkF	BghiP	$\overline{(BaA + CHR)}$	$\overline{(FLH + PYR)}$	BghiP	ANT
	Source (autoroute)	0,03	2,04	ı	0,19	0,55	0,45	1,05	
	Source (bois)	0,04	ı	1	ı	0,78	0,44	1,33	11,68
	"Gué d'Orge"	0,03	,	1	ı	0,56	0,44	1,34	9,74
	Roinville	1	ı	1	ı	•	1	1	1
	Sermaise	0,02	1,36	7,84	0,82	99'0	0,48	1,36	14,39
	Egly	0,03	,	7,24	ı	0,58	0,47	1,37	7,38
Hiver pluie	St Germain-lès-Arpajon	0,05	2,17	66,9	0,82	0,64	0,49	1,33	12,63
	Villemoisson (Orge)	0,03	1,37	7,93	96'0	0,63	0,46	1,30	14,05
	Epinay (Yvette)	0,03	1,24	8,57	0,80	0,62	0,46	1,21	14,28
	Savigny (aval confluence)	0,07	1,22	8,12	0,85	0,61	0,45	1,29	17,69
	Juvisy (exutoire Sud)	0,03	1,14	8,79	0,79	09'0	0,47	1,31	9,29
	Athis Mons (exutoire Nord)	0,04	1,22	8,33	0,81	0,59	0,47	1,37	10,86
	Source (autoroute)	0,02	1,27	8,53	0,82	0,66	0,47	1,35	12,23
	Source (bois)	1	1	1	1	1	1	1	1
	"Gué d'Orge"	1	,	ı	ı	ı	ı	ı	ı
	Roinville	80'0	1,40	9,01	0,77	99'0	0,47	1,33	17,63
	Sermaise	0,08	1,46	9,35	0,70	0,63	0,47	1,26	17,43
	Egly	90'0	6,74	6,28	0,70	0,61	0,45	2,88	11,58
Hiver sec	St Germain-lès-Arpajon	0,03	1,16	7,90	0,99	0,61	0,50	1,45	7,01
	Villemoisson (Orge)	0,03	1,22	8,04	06'0	0,64	0,47	1,38	12,73
	Epinay (Yvette)	0,04	1,45	6,72	0,70	09'0	0,46	1,21	10,05
	Savigny (aval confluence)	0,03	1,50	7,34	0,87	0,62	0,48	1,34	8,42
	Juvisy (exutoire Sud)	0,02	2,03	7,90	0,73	0,61	0,46	0,91	10,01
	Athis Mons (exutoire Nord)	0,04	1,61	6,77	26'0	0,58	0,50	1,40	8,32

o a b c a a c c	S tis	FLU	BaA	BbF	BaP	BaA	FLH	IcdP	PHE
campagne		$\overline{(FLU + PYR)}$	BaP	BkF	BghiP	$\overline{(BaA + CHR)}$	$\overline{(FLH + PYR)}$	BghiP	\overline{ANT}
	Source (autoroute)	0,02	1,12	8,88	0,58	0,57	0,43	1,43	10,42
	Source (bois)	0,02	1,13	8,17	0,80	0,62	0,43	1,26	13,56
	"Gué d'Orge"	0,03	1	6,23	ı	0,62	0,43	1,23	14,82
	Roinville	60'0	,	7,59		0,61	0,46	1,35	16,18
	Sermaise	ı	ı	ı	1	1	ı	1	1
	Egly	0,05	2,94	6,78	0,46	09'0	0,47	1,41	9,92
Eté pluie	St Germain-lès-Arpajon	0,05	1,18	7,73	0,81	0,62	0,47	1,29	10,18
	Villemoisson (Orge)	90'0	1,25	7,09	0,76	0,59	0,49	1,33	9,95
	Epinay (Yvette)	0,05		3,74	ı	09'0	0,44	0,89	•
	Savigny (aval confluence)	0,02	1	7,05	ı	0,60	0,46	1,48	9,79
	Juvisy (exutoire Sud)	0,02	1,20	8,01	0,83	0,63	0,44	1,40	9,90
	Athis Mons (exutoire Nord)	0,02	1,02	7,99	0,75	09'0	0,43	1,37	10,83
	Source (autoroute)	0,02	2,94	6,56	0,38	0,61	0,42	1,62	9,77
	Source (bois)	0,02	1,34	5,04	1,06	0,54	0,42	1,36	7,67
	"Gué d'Orge"	0,07	2,36	69'9	0,38	0,59	0,46	1,53	13,92
	Roinville	ı	,	ı	ı	•	ı	ı	ı
	Sermaise	ı	•	ı	ı	1	ı	ı	ı
	Egly	0,04	1,35	7,72	0,77	0,62	0,47	1,40	10,69
Eté sec	St Germain-lès-Arpajon	0,02	,	8,00	ı	0,62	0,44	1,28	10,06
	Villemoisson (Orge)	90'0	2,42	6,94	0,43	0,58	0,46	1,43	12,09
	Epinay (Yvette)	0,02	,	7,49	I	0,59	0,43	1,28	11,72
	Savigny (aval confluence)	0,02	1,73	7,28	0,65	0,61	0,44	1,28	10,85
	Juvisy (exutoire Sud)	0,02	ı	98'9	1	09'0	0,43	1,36	11,11
	Athis Mons (exutoire Nord)	0,02	1,15	7,12	0,77	0,59	0,43	1,18	11,18

Annexe 16 : Résumé des analyses issues de différents articles. Lorsque cela est possible, l'écart type des échantillons a été calculé. La moyenne récapitulative a été calculée à partir des moyennes fournies par chaque auteur.

Source			813C (%)			82H(%)		
Biomasse végétale	composé	moyenne	Ecart type	min-max	moyenne	Ecart type	min-max	Référence
Plante en C3	HAP	-28,5	1	-28,8 à -28,2	ı		ı	1
Peuplier à 900ºC	mélange	1	ı	-36,6 à -31,9	ı	ı	ı	2
Pin	NAP	-25,6	0,1	ı	-94	ĸ	ı	8
Plante en C3	mélange	-26,3	ı	-26,4 à -26,1	ı	1	ı	1
Plante en C4	HAP	-16,5	1	-17,1 à -15,9	1	ı	ı	1
Plante en C4	mélange	-23,95	1	-25,0 à -22,9		I		4
Plante en C4	mélange	-20,22	5,26	ı	•	•	-	
Plante en C3	mélange	-26,8	1,51	1	-94	3	1	
Essence et Diesel	composé	moyenne	Ecart type	min-max	moyenne	Ecart type	min-max	Référence
Essence	HAP	-21,05	ı	-23,5 à -18,6	ı	1	ı	5
Essence	HAP	-28,05	ı	-29,6 à -26,5	-54	68'6	-61,5 à -47	9
Essence	HAP	-22,4	1	-23,0 à 21,8	1	ı	ı	7
Essence	HAP	-20,05	ı	-26,8 à -13,3	1	1	ı	8
Diesel	HAP	-24	ı	-26,3 à -21,7	1	1	ı	8
Diesel	HAP	-23,25	1	-23,8 à -22,7	ı	1	ı	7
Diesel	HAP	-23,6	1	-24,2 à -23,0	ı	1	ı	5
Diesel	HAP	-29,05	1	-30,0 à -28,1	1	ı	ı	2
Diesel	NAP	-22,4	1	ı	-76	4	ı	8
Essence	НАР	-22,9	3,57	ı	-54	68'6	ı	
Diesel	HAP*	-24,95	2,7	1	-26	4	1	
Autre	composé	moyenne	Ecart type	min-max	moyenne	Ecart type	min-max	Référence
Gaz naturel biogénique	mélange	1	1	-62,0 à -31,0	ı	ı	ı	17
Industrie chimique indifférencié UK	mélange	-71	ı	-73,0 à -69,0	ı	ı	ı	18
Cokerie Birmingham (Alabama)	НАР	-24	ı	ı	ı		ı	19
* sans l'échantillon Diesel Nanhtalène	Diesel Nanhtalè	90						

* sans l'échantillon Diesel Naphtalène

			813C (%)			62H(%)		
Matière organique fossile	composé	moyenne	Ecart type	min-max	moyenne	Ecart type	min-max	Référence
Charbon Hydropyrolisé 650ºC, UK	HAP	-24	ı	-25,0 à -23,0	,	,	1	6
Charbon 640 ºC, UK	HAP	-24,5	1	-25,0 à -24,0	1	1	1	10
Résidu de combustion de charbon (goudron), UK	НАР	-25,7	1	-26,6 à -24,8	-73,2	ı	-81,1 à -65,3	9
Charbon, Chine	HAP	-26	•	-27,0 à -25,0	,	1	1	10
Pyrolyse de lignite et bitumineux à 900 ⁰C	HAP	-26,8	ı	-29,4 à -24,2		1	•	2
Charbon gazéification (lit de sable fluidisé)	НАР	-27	1	-29,0 à -25,0		ı	•	6
Charbon industriel indifférencié	HAP	-26,8	,	-31,2 à -22,4	ı	1	1	7
Charbon domestique indifférencié	HAP	-25	ı	-30,0 à -20,0	ı	ı	1	7
Charbon, Loch- Winnoch, UK	mélange	-27,5	ı	-30,0 à -25,0	ı	ı	1	11
Charbon Bitumineux, UK	mélange	-24,5		-25,0 à -24,0	1	1	1	10
Lignite, UK	mélange	-23,8		ı	1	1	1	2
Anthracite, Pologne	mélange	-22,9	ı	1	-89	1	1	12
Lignite, Pologne	mélange	-23,2	ı	-23,1 à -23,2	-111	1	-135 à -87	12
Charbon, Australie	mélange	1	1	-25,4 à -24,2	-152,5	1	-170 à -135	13
Charbon, USA	mélange	1	1	-24,9 à -21,0	ı	1	ı	14
Tourbe, Pologne	mélange	-26,9	1	-28,3 à -25,5	-94	1	-109,2 à -78,7	15
Tourbe, Island	mélange	-28,6	ı	-29,2 à -28,0	-93,9	ı	-107 à -80,8	16
Charbon haute température	HAP	25,6	1,2	ı	-73,2	4	ı	
Charbon	mélange	-24,8	1,7	1	-129	20,8	1	
Tourbe	mélange	-27,4	6′0	1	-159	40,3	1	

Références

- 1 (O'Malley et Burke, 1997)
- 2 (McRae et al., 1996)
- 3 (Vitzthum von Eckstaedt et al., 2012)
- 4 (Ballentine et al., 1996)
- 5 (Okuda et al., 2002c)
- 6 (Sun et al., 2003a)
- 7 (Peng et al., 2006)
- 8 (Okuda et al., 2003)
- 9 (McRae et al., 1998a)
- 10 (McRae et al., 1999)
- 11 (McRae et al., 2000a)
- 12 (Mastalerz et Schimmelmann, 2002)
- 13 (Redding et al., 1980)
- (Gleason et Kyser, 1984)
- 15 (Jedrysek et Skrzypek, 2005)
- 16 (Skrzypek et al., 2008)
- 17 (Mcrae et al., 2000)
- 18 (Fabbri et al., 2003)
- 19 (Xu et al., 2012)

Annexe 17 : Rapport isotopiques δ^{13} C des HAP dans les sédiments

été

N° site	Site	PHE		FLUO		PYR		BAA		CHRY		BBF	μ	BKF		BAP	0	DAHA	4	ICDP		BGHIP	Ч
1	Autoroute	-24,48 ± 0,20	0,20	$-25,12 \pm 0,51$	ļ '	.24,74 ± 0,54		-22,54 ± 0,69	69′0	-24,18 ±	96'0	+1	,	-29,90 ±	0,79	-25,18 ±	0,62	-25,66 ±	0,53	-23,15 ±	0,53	-25,74 ±	0,51
4	Roinville	$-24,13 \pm 0,61$	0,61	$-25,01 \pm 0,26$	Ċ	-24,75 ± (0,56	$-24,15 \pm 0,98$	86'0	-25,05 ±	0,24	-31,00 ±	0,62	-30,45 ±	0,80	-25,66 ±	0,45	-25,44 ±	0,26	-24,55 ±	0,79	-25,59 ±	E 0,67
2	Sermaise	-24,04 ±	0,91	$-25,85 \pm 0,24$.25,14 ± (0,91	-24,54 ± 0,44	0,44	-24,78 ±	0,54	-30,34 ±	0,63	-30,59 ±	06′0 ∓	-25,81 ±	1,03		0,80	-25,53 ±	0,38	-25,82 ±	0,49
7	St Germain	-24,87 ±	0,57	$-25,53 \pm 0,45$	•	.25,27 ± (0,59	-24,49 ±	0,79	-25,42 ±	0,45	-29,56 ±	0,94	-30,71 ±	1,15	-25,66 ±	0,62		0,32	-25,88 ±	0,65	-24,95 ±	1,36
∞	Villemoisson	-23,56 ±	0,88	$-25,31 \pm 0,16$		-25,05 ± (0,12	$-27,40 \pm 0,89$	0,89	-26,24 ±	0,54	+1	,	+1	,	$-25,06 \pm 1,27$	1,27	-25,65 ± (0,64	-25,92 ±	0,91	$-27,09 \pm 0,08$	0,08
6	Epinay	-24,13 ±	0,26	$-25,19 \pm 0,$	0,26 -2	25,31 ± (0,36	-24,85 ±	0,82	-24,91 ±	0,34	+1	,	+1	,	-25,30 ±	0,39		0,15	-27,43 ±	0,83	-25,96 ±	0,28
10	Savigny	-24,68 ±	0,62	$-25,60 \pm 0,$	0,39 -2	24,47 ± (0,37	-24,08 ±	0,91	-25,04 ±	0,94	+1		+1	,	-25,59 ±	0,98		0,87	-26,64 ±	0,44	-26,68 ±	0,44
11	Juvisy	-24,81 ±	0,63	$-26,43 \pm 0,93$		24,72 ± (0,67	-25,05 ±	1,07	-24,95 ±	0,41	-28,59 ±	0,11	-30,67 ±	1,34	-24,82 ±	0,96		0,62	-25,84 ±	0,61	-26,43 ±	06'0
12	Athis Mons	-24.04 ±	0.15	-25.46 ± 0.57		24 74 ± (0.21	-25.95 ± 0.89	0.89	-25.44 +	1.03	+	,	+	,	-25.03 +	0.61	-25.14 +	0.63	-24.96 +	0.60	-25.08 + 0.99	0.99

hiver

N° site	Site	PHE		FLUO		PYR		BAA		CHRY		BBF		BKF		BAP		DAHA	_	ICDP		BGHIP	_
1	autoroute	-24,233 ±	0,26	$0,26$ $-24,982 \pm 0,24$ $-24,937 \pm$	0,24	-24,937 ±	0,49	0,49 -24,631 ±	0,18	0,18 -24,617 ±	0,30	-31,067 ±	02'0	-32,018 ±	89′0	-25,122 ±	0,40	-24,848 ±	0,19	-25,596 ±	0,43	-26,803 ±	65'0
33	gué orge	-22,673 ±	0,47	-25,156 ±	60'0	$-22,673 \pm 0,47 -25,156 \pm 0,09 -24,76 \pm 0,40$		-28,677 ±	0,29	-24,081 ±	69′0	$-31,419 \pm 0$	- 74,C	-31,249 ±	0,38	-24,879 ±	90'0	-25,065 ±	0,71	-26,82 ±	0,39	-27,511 ±	0,38
4	Roinville	-24,542 ±	0,18	$-24,542 \pm 0,18 -25,239 \pm 0,66$	99'0	-24,769 ± 0,33	0,33	$-25,085 \pm 0,59$	0,59	-25,699 ±	0,63	-30,885 ±	0,53	-31,055 ±	0,11	-25,349 ±	0,27	-25,054 ±	0,43	-25,215 ±	0,97	-26,237 ±	0,50
2	Sermaise	-24,405 ±	0,30	-25,372 ±	0,43	$-24,405 \pm 0,30$ $-25,372 \pm 0,43$ $-25,334 \pm 0,50$ $-23,754 \pm$	0,50	-23,754 ±	0,87	-25,222 ±	0,50	-31,382 ±	1,27	-31,068 ±	0,70	-25,976 ±	0,67	-25,344 ±	0,65	-25,758 ±	0,45	-26,573 ±	0,56
9	Egly	-24,614 ±	0,12	-25,347 ±	90'0	$-24,614 \pm 0,12$ $-25,347 \pm 0,06$ $-25,064 \pm 0,17$ $-27,7 \pm 0,08$	0,17	-27,7 ±	0,36	-25,592 ±	0,35	-31,518 ± (- 06'0	-31,938 ±	0,94	-25,405 ±	0,59	-24,898 ±	0,50	-25,078 ±	0,94	-27,453 ±	1,12
7	St Germain	-24,531 ±	0,18	-25,017 ±	0,24	$-24,919 \pm 0,55$	0,55	-25,019 ±	0,31	-24,564 ±	99'0	-29,71 ± (- 80′0	-32,369 ±	26'0	-24,824 ±	0,31	-24,601 ±	0,33	-25,267 ±	0,33	-26,205 ±	0,78
8	Villemoisson	-24,536 ±	0,18	-25,191 ±	0,44	-25,401 ±	0,94	-24,211 ±	0,23	-26,094 ±	0,53	-26,905 ±	0,51 -	-32,976 ±	0,33	-25,701 ±	0,23	-25,414 ±	0,11	-25,551 ±	0,32	-25,37 ±	0,83
6	Epinay	-24,468 ±	0,12	-25,242 ±	0,15	-25,035 ±	0,05	-26,169 ±	0,95	-25,007 ±	0,15	+1		+1	,	-25,106 ±	0,31	-24,759 ±	0,40	-25,788 ±	0,33	-26,135 ±	0,54
10	Savigny	-24,31 ±	0,39	-24,78 ±	0,47	-25,16 ±	0,41	-24,372 ±	0,92	-24,624 ±	0,73	$-30,121 \pm 0$	- 98'0	-32,201 ±	0,79	-24,34 ±	0,22	-25,157 ±	0,95	-24,935 ±	0,97	-25,989 ±	0,91
11	Juvisy	-24,012 ±	0,32		0,43	$-24,676 \pm 0,43 -24,775 \pm$	0,64	0,64 -24,481 ±	0,17	-24,609 ±	0,62	-29,625 ±	- 96'0	-32,653 ±	99'0	-24,836 ±	0,71	-24,598 ±	0,61	-24,684 ±	0,85	-24,916 ±	0,84
12	Athis Mons	-23,878 ±	0,11	$-23,878 \pm 0,11$ $-24,411 \pm 0,21$ $-24,213 \pm$	0,21	-24,213 ±	0,20	0,20 -25,825 ±	0,11	0,11 -26,077 ±	0,52	+1	,	+1	,	-24,6 ±	0,85	-24,859 ±	0,03	-24,265 ±	0,64	-25,426 ±	99'0

Annexe 18 : Rapport isotopiques $\delta^2 H$ résultats des HAP dans les sédiments

été

BAA et CHRY analysés ensemble sauf pour les valeurs en gras

N° site	Site	PHE		ANT	<u></u>		FLUO	0	_	γR		BAA	⋖	Ü	CHRY		BBF		BKF	F	BAP	BAP +DAHA		ICDP
4	Roinville	$-63,15 \pm 6,62$	6,62	+1		-75,4	42 ±	75,42 ± 3,18	-70,21	+ 3,	49	$-65,89 \pm 12,58$	12,58	+ 68,29-	± 12,58	l	-172,81 ± 8,96	8,96	-176,35 ±	1,43	∓ 06′28-	± 2,47	-69,26	+1
2	Sermaise	+1	,	+1		-81,5	52 ±	$31,52 \pm 3,11$	-54,80	+ 1,	. 11	± 98'LL	13,00	± 98′LL-	± 13,00		$-170,70 \pm 6,58$	6,58	$-175,48 \pm 0,61$: 0,61	-74,92 ±	± 0,56	•	± 7,88
7	St Germain	$-56,32 \pm 2,48$	2,48	+1	1	-56,5	31 ±	$-56,91 \pm 13,34$	-56,75	+ 3,	3,71 -	-64,33 ±	4,10	$-64,33 \pm 4,10$	± 4,1		-156,55 ±	2,73	-151,35 ±	± 13,42	-86,77 ±	± 2,25	1	+1
∞	Villemoisson	-57,04 ±	10,10	$-74,87 \pm 5,16$	5,16		12 ±	5,27	-63,93	+ 1,	1,31	-67,77 ± 3,68	3,68	-58,67 ± 5,46	+ 5,4		-164,54 ± 8,22		-141,92	5,14	$-63,39 \pm 10,43$	± 10,4	1	+1
6	Epinay	$-71,18 \pm 2,24$	2,24	+1	1		∓ 9C	$-85,06 \pm 6,48$		+ 3,		-78,82 ±	12,39		± 12,39		+1		$-96,95 \pm 14,13$	14,13		± 8,50	•	+1
10	Savigny	-68,12 ±	2,39	+1	1	-79,5	79,59 ±	2,00	•	+ 4,	4,82	± 62,99		÷ 62′99-		·	-143,21 ±		-91,59	F 9,07		± 8,91	•	+1
11	Juvisy	-70,52 ±	14,94	+1	1	-75,5	$-75,57 \pm 8,92$	8,92	-51,41	+ 9,	9,33	± 82,99		-66,78 ±	± 8,86	·	-152,08 ±	2,79	-152,16 ±	E 8,28	-85,20 ±	± 8,31	-250,36 ±	± 5,61
12	Athis Mons	$-67,99 \pm 5,04$	5,04	+1	1	-79,0	$79,03 \pm 1,14$	1,14	-64,09	+ 1,	1,90	68,36 ± 5,28	5,28	-65,60	-65,60 ± 7,55		-115,56 ±	3,75	-136,39 ±	£ 2,46	-72.24	-72.24 ± 1.59	-148.04 ±	

hiver

				0			
Ь	1	1	1	275,32 ± 9,40	1	1	1
ICDP	+1	+1	+1	12 ±	+1	+1	+1
	1	1	1	-275,3	1	1	1
۷НА	7,79	9,05	6,75	0,74	2,77	5,95	3,45
BAP + DAHA	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
BAP	-88,74 ±	-89,10	-79,91	$-98,14 \pm 0,74$	-88,96	-93,25	-81,56 ±
	4,91	2,60	ı		2,96	7,11	5,56
BKF		+1	+1	+1	+1	+1	+1
	-187,78 ±	-107,42 ±	1	$-103,76 \pm 5,34$	-99,35 ±	-102,91 ±	-141,92 ±
	6,55	6,35	8,17	8,89	,	3,57	8,73
BBF	+	+1	+1	+1	+1	+1	+I ~
	-182,87 ±	-156,85 ±	-123,65 ±	$-141,70 \pm 8,89$	ı	-93,74 ±	-137,28 ±
HRY	₹ 3,03	5,76	$-67,46 \pm 3,60$	$-72,00 \pm 7,39$	7,40	6,88	2,06
BAA + CHRY	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
BA	-76,07 ±	-92,33 ±	-67,46	-72,00	-75,69	-68,44	-62,89 ±
γR	10,06	2,08	7,33	10,05	2,60	4,38	1,33
PYR	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	-72,36	-76,87	-73,62	-72,71	-64,82	-76,94	-58,92
	3,48	6,63	2,76	6,79	3,98	4,67	4,21
FLUO	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	-82,46 ± 3,48	-88,55 ±	-76,58 ±	$-81,12 \pm 6,79$	-79,67	-79,01 ±	$-81,41 \pm 4,21$
	$-68,76 \pm 4,63$	2,45	ı	6,28	8,28	10,54	74,55 ± 4,81
PHE	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
	-68,76	$-86,20 \pm 2,45$	ı	$-73,34 \pm 6,28$	-76,77 ±	± 79,97 ±	-74,55
Site	Roinville	Sermaise	St Germain	Villemoisson	Epinay	Savigny	Juvisy
N° si te	4	2	7	∞	6	10	11

Résumé

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sont des molécules toxiques, voire cancérigènes principalement issues de la combustion incomplète de matière carbonée. De nombreux outils ont été développés afin d'identifier leurs origines et leur devenir. Cependant, ces derniers ne permettent pas toujours de parvenir à une identification précise des sources d'émissions.

Une méthode prenant en compte les variations des rapports isotopiques δ^{13} C et δ^{2} H dans 16 composés a été développée et comparée à celle des rapports moléculaires. Le développement du protocole a consisté en la préparation puis la validation d'une méthode d'extraction sélective par type de matrice (eau/sédiment) et d'une méthode de purification permettant d'obtenir pour chaque molécule une résolution adaptée à leur analyse isotopique. Cette méthode a été appliquée sur divers produits de combustion franciliens ainsi sur des échantillons de dépôts atmosphériques, d'eau et de sédiments de rivière. La mesure du δ^{13} C et du δ^{2} H a permis de confirmer la présence de sources locales et de caractériser les variations saisonnières de ratios.

L'originalité de ce travail de recherche réside dans l'utilisation du $\delta^2 H$ spécifique à chaque molécule et non sur un mélange de composés. Les résultats permettent d'envisager de nouvelles perspectives sur l'utilisation des mesures isotopiques. Cette thèse représente un premier élément de réponse sur la problématique de l'emploi d'outils de traçage de molécules dans des environnements complexes.

Abstract

Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of toxic and carcinogenic organic compounds formed by petrogenic and incomplete pyrolytic processes. Although emission reductions were observed over the past 20 years, PAH contamination is still an environmental concern as these compounds are the main contaminants in the Seine watershed. Many tools were developed to identify their origins and fate. However, these methods do not always allow accurate identification of emission sources.

A method integrating the variations of the isotopic ratios of $\delta 13C$ and $\delta 2H$ among 16 compounds was developed and compared to those of the molecular diagnostic ratio techniques.

The development of the protocol consisted of the preparation and the validation of a selective extraction method by matrix type (water / sediment) and a purification step to obtain for each molecule, a resolution adapted to its isotopic analysis. That method applied to various combustion products in the Ile-de-France region, such as samples of atmospheric deposition, water and river sediments. The measurement of $\delta 13C$ and $\delta 2H$ signatures confirmed the presence of local sources and helped to characterize the seasonal variations of the ratios.

The originality of this research work is the use of δ2H on individual PAH instead of bulk compounds. The results allow considering new perspectives for the use of isotopic measurements.

Mots Clés

HAP, analyse isotopique, $\delta 13C$, $\delta 2H$, Environnement, ...

Keywords

PAH, isotopic analysis, δ 13C, δ 2H, environmental research, ...