

*Accumulation des Hydrocarbures
Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les
sédiments de la rivière Doubs
Rapport Final*



Rapport rédigé par Laurence BOURCEREAU
Sous la responsabilité scientifique de :
Philippe Binet
Geneviève Chiapusio
Myriam Euvrard
Daniel Gilbert

Table des illustrations

Figures

Fig. 1. : Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA	3
Fig. 2. : Trois groupes de HAP sont à considérer fonction de leurs propriétés physico-chimique 4	
Fig. 3. : Activation métabolique des HAP en agent mutagène	7
Fig. 4. : Transfert des HAP dans les compartiments atmosphère, sol et végétaux	15
Fig. 5. : Transfert des HAP dans les compartiments atmosphère, cours d'eau et sol	15
Fig. 6. : Carte géologique de Pontarlier	16
Fig. 7. : Teneurs Benzo(a)pyrène et Dibenzo(a,h)anthracène dans les sédiments du Doubs en 1997	18
Fig. 8. : Teneurs en benzo(a)pyrène et Dibenzo(a,h)anthracène dans les sédiments du Doubs en 2004	18
Fig. 9. : Teneurs en HAP jugés non cancérigènes dans les sédiments du Doubs en 1997	20
Fig. 10. : Teneurs en HAP jugés non cancérigènes dans les sédiments du Doubs en 2004	20
Fig. 11. : Présentation du sous bassin versant d'étude	25
Fig. 12. : Teneurs en Benzo(a)pyrène + Dibenzo(a,h)anthracène	26
Fig. 13. : Teneurs sommées en 14 HAP	27
Fig. 14. : Distribution massique des HAP de faible et forte masse molaire à La cluse et mijoux 28	
Fig. 15. : Distribution massique des HAP de faible et forte masse molaire à Arçon	28
Fig. 16. : Proportion entre les différents groupes de HAP marqueur d'origine à La cluse et mijoux	29
Fig. 17. : Proportion entre les différents groupes de HAP marqueur d'origine à Arçon	29
Fig. 18. : Variation du rapport Phénanthrène/Anthracène	30
Fig. 19. : Variation du rapport Fluoranthène/Pyrène	30
Fig. 20. : Variation du rapport Chrysène/Benzo(a)anthracène	31
Fig. 21. : Variation du rapport Fluoranthène / (Fluoranthène+Pyrène)	32
Fig. 22. : Variation du rapport Benzo(a)pyrène/(Chrysène+Benzo(a)pyrène)	33
Fig. 23. : Variation du rapport Indéno(1,2,3-cd)pyrène/(Indéno(123-cd)pyrène+Benzo(g,h,i)pérylène)	33
Fig. 24. : Répartition en pourcentages des différents modes de chauffage dans le Haut-Doubs 34	
Fig. 25. : Positionnement des industries du bassin de Pontarlier	35
Fig. 26. : Influence du vent dominant sur la dispersion des fumées d'incinération	36

Tableaux

Tab. 1. : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires	5
Tab. 2. : Taux d'absorption selon les voies de contamination et les HAP concernés	8
Tab. 3. : Réglementations applicables selon les compartiments environnementaux concernés ...	10
Tab. 4. : Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources naturelles	11
Tab. 5. : Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources anthropiques	12
Tab. 6. : Débits selon le lieu et la période de la mesure	17
Tab. 7. : Descriptif des stations de prélèvements	21
Tab. 8. : Bilan des indices	31

Sommaire

I. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	3
I.1. Généralités.....	3
I.1.1. Propriétés physico-chimiques	4
I.1.2. Toxicité et Ecotoxicité	6
I.1.3. Réglementations existantes et valeurs cibles	10
I.2. Identification des différentes sources de HAP	11
I.2.1. Naturelles	11
I.2.2. Anthropiques	11
I.3. Transfert des HAP dans l'environnement	13
I.3.1. Air	13
I.3.2. Sol	14
I.3.3. Eau.....	14
I.3.4. Bilan des cycles des HAP	15
II. Situation du Doubs.....	16
II.1. Présentation générale du bassin versant.....	16
II.1.1. Occupation des sols	16
II.1.2. Hydrologie	17
II.1.3. Niveau de contamination du Doubs.....	18
II.2. Méthodologie des dosages	21
II.2.1. Stations de prélèvements.....	21
II.2.2. Protocole de prélèvement des sédiments	22
II.2.3. Analyses réalisées	23
II.3. Sélection d'un bassin versant du Doubs pour étude	25
II.3.1. Analyse du bassin versant.....	26
II.3.2 Sources potentielles en HAP du bassin d'étude.....	31
III. Conclusion	38
IV. Bibliographie	40
ANNEXES	50
Annexe 1 : Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources naturelles dont ils peuvent être issus.....	51
Annexe 2 : Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources anthropiques ...	52
Annexe 3 : Liste des établissements industriels le plus susceptible d'émettre des HAP	54

I. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

I.1. Généralités

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres apolaires, constitués d'au moins deux cycles aromatiques ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste de 16 composés est généralement considérée pour les études environnementales (Fig.1). Ce sont les polluants qui ont été retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) dès 1976 (Wilson et Jones, 1993). Ces HAP, les plus étudiés, posent des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Désormais, ils font également partie des listes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2004) et de la communauté européenne (JOCE, 2004) relatives à la qualité des eaux.

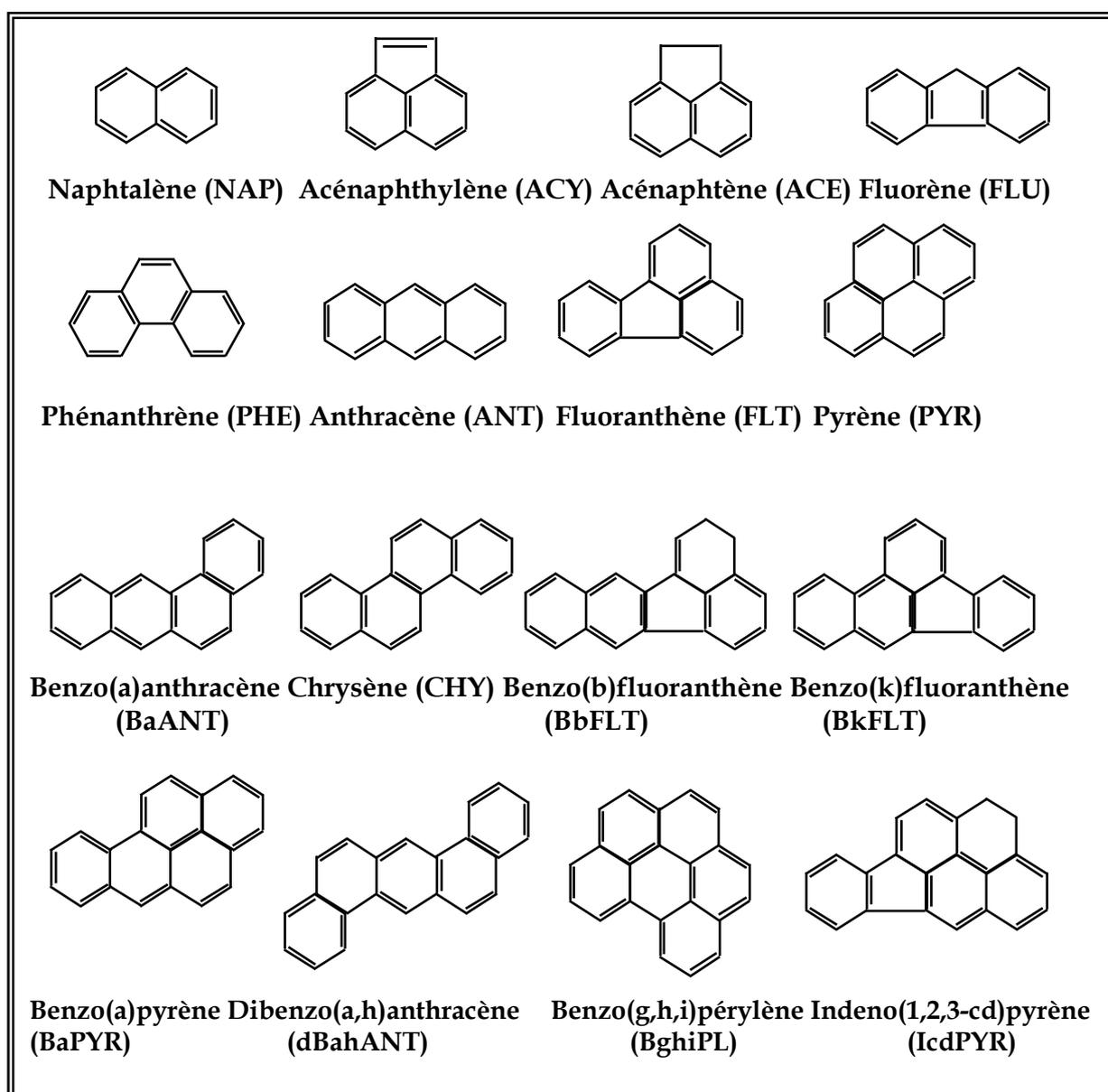


Fig. 1. : Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA

I.1.1. Propriétés physico-chimiques

Le transport et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent notamment de leurs propriétés physico-chimiques, à savoir la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique.

La migration et l'évolution de ces substances sont aussi fonction des propriétés physico-chimiques et de l'activité biologique du milieu récepteur (INERIS, 2005).

Les HAP peuvent être classés en groupes basés sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires (Fig.2) :

- Les HAP de faibles masses molaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène.

- Les HAP de masses molaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène.

- Les HAP de masses molaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles) : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

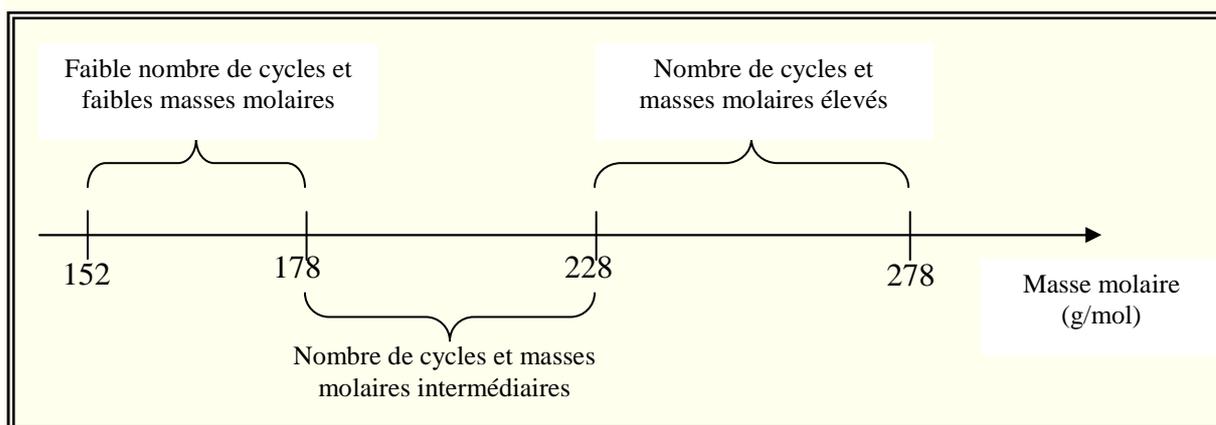


Fig. 2. : Trois groupes de HAP sont à considérer fonction de leurs propriétés physico-chimiques (Selon (INERIS, 2005)

Selon leurs principales caractéristiques la plupart des HAP classés prioritaires par l'US-EPA (Tab.1) sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau (INERIS, 2005). Etant hydrophobes, liposolubles et généralement peu volatils, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides et notamment les matières organiques (Chefetz *et al.*, 2000) ; (Accardi-Dey et Gschwend, 2002) ; (Zhou *et al.*, 2004). Ces substances sont stables chimiquement mais leur biodégradabilité varie fortement selon les conditions du milieu. La persistance des HAP sera également fonction de leur temps de demi-vie, lequel est plus important pour les HAP les plus lourds donc les moins solubles.

Les HAP sont caractérisés par deux constantes. La constante de Henry (K_H) qui est un coefficient qui exprime le ratio de la concentration dans l'air et dans l'eau à l'équilibre. Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), le plus souvent exprimé en $\log K_{ow}$, permet d'estimer la migration des HAP vers des lipides.

Le coefficient de partage du carbone organique (K_{oc}) est une variable qui indique la propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment. Il évolue selon les propriétés physico-chimiques du sol, notamment leurs teneurs en matière organique.

La tension de vapeur saturante des HAP diminue au fur et à mesure que leur masse molaire augmente tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire. En général, les HAP ont une faible solubilité, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et 10^{-4} mg/l pour les plus lourds (INERIS, 2005).

Ces différentes caractéristiques sont fortement corrélées à la masse molaire du HAP considéré.

Tab. 1. : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires (Selon (INERIS, 2005))

Nom	Masse molaire M (g/mol)	Constante de Henry K_H (Pa.m ³ /mol)	Solubilité dans l'eau S à 25°C (mg/l)	Coefficient de partage octanol-eau log K_{ow}	Demi-vie (j=jour, a=an)
Naphtalène	128,2	48,9	32	3,30	16 - 48j
Acénaphthylène	152,2		3,93	4,07	/
Acénaphtène	154,2	14,7	3,42	3,98	/
Fluorène	166,2	9,2	1,90	4,18	32 - 60j
Phénanthrène	178,2	2,9 (à 20°C)	1	4,45	16 - 200j
Anthracène	178,2	5,04	0,07	4,45	50j - 1,3a
Fluoranthène	202,3	1,5 (à 25°C)	0,27	4,90	140j - 1,2a
Pyrène	202,3	$1,1 \cdot 10^{-3}$ (à 25°C)	0,16	4,88	210j - 5,2a
Benzo(a)anthracène	228,3	/	0,0057	6,61	102j - 1,9a
Chrysène	228,3	0,1 (à 25°C)	0,002	6,16	1 - 2,7a
Benzo(b)fluoranthène	252,3	0,05 (à 25°C)	0,0010	6,57	360j - 1,7a
Benzo(k)fluoranthène	252,3	0,069 (à 25°C)	0,0008	6,8	2,5 - 5,9a
Benzo(a)pyrène	252,3	$4,0 \cdot 10^{-12}$	0,0038	6,06	57j - 1,5a
Dibenzo(ah)anthracène	278,3	$4,8 \cdot 10^{-3}$ (à 25°C)	0,0005	6,84	361j - 2,6a
Benzo(ghi)pérylène	276,3	$2,7 \cdot 10^{-2}$ (à 20°C)	0,002	6,50	0,25a - 1,8a
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	276,3	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,0008	6,58	1,6 - 2a

I.1.2. Toxicité et Ecotoxicité

L'accumulation et la persistance des HAP présentent un risque pour la santé humaine et l'environnement, d'une part à cause de leurs caractéristiques propres et d'autre part à cause des nombreuses sources d'exposition. Les HAP possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérigènes (Wild *et al.*, 1992).

Les propriétés cancérigènes des HAP n'ont été prouvées que pour le benzo(a)pyrène (Albert *et al.*, 1991), le chrysène (Horton et Christian, 1974), le dibenzo(a,h)anthracène (Platt *et al.*, 1990), le naphthalène (Ajoa *et al.*, 1988), le benzo(b)fluoranthène (Weyand *et al.*, 1990), le benzo(k) fluoranthène (LaVoie *et al.*, 1980), et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (Deutsch-Wenzel *et al.*, 1983).

Les autres HAP n'ont pas fait l'objet d'études, où ne sont pas classifiables quant à leur effet cancérigène pour l'homme.

Des effets mutagènes ont été prouvés pour le chrysène (JOCE, 2004); le benzo(a)pyrène (Cavalieri *et al.*, 1988), et le benzo(b)fluoranthène (Amin *et al.*, 1984) ; (Emura *et al.*, 1980) ; (Hermann, 1981).

La formation d'adduits* à l'ADN semble être le mécanisme principal de la cancérogenèse (Fig.3). Le pouvoir mutagène des HAP se manifeste suite à leur oxydation dans l'organisme par le cytochrome P-450, puis à la fixation du produit d'oxydation sur l'ADN et donc à la formation d'un adduit, provoquant une mutation et l'initiation d'un cancer (Glatt *et al.*, 1993). Les HAP associés aux sédiments peuvent également induire le développement d'adduits à l'ADN et éventuellement des lésions aux poissons (Hylland, 2006).

* Adduit : espèce chimique AB dont chaque entité moléculaire est formée par combinaison directe de deux entités moléculaires distinctes A et B. Dans le cas présent A = ADN et B = HAP oxydé.

Deux voies d'initiation d'un agent mutagène sont actuellement connues (Fig.3). L'une explique 10% des mutations provoquées par un HAP, la seconde 80% (Cavalieri et Rogan, 1992).

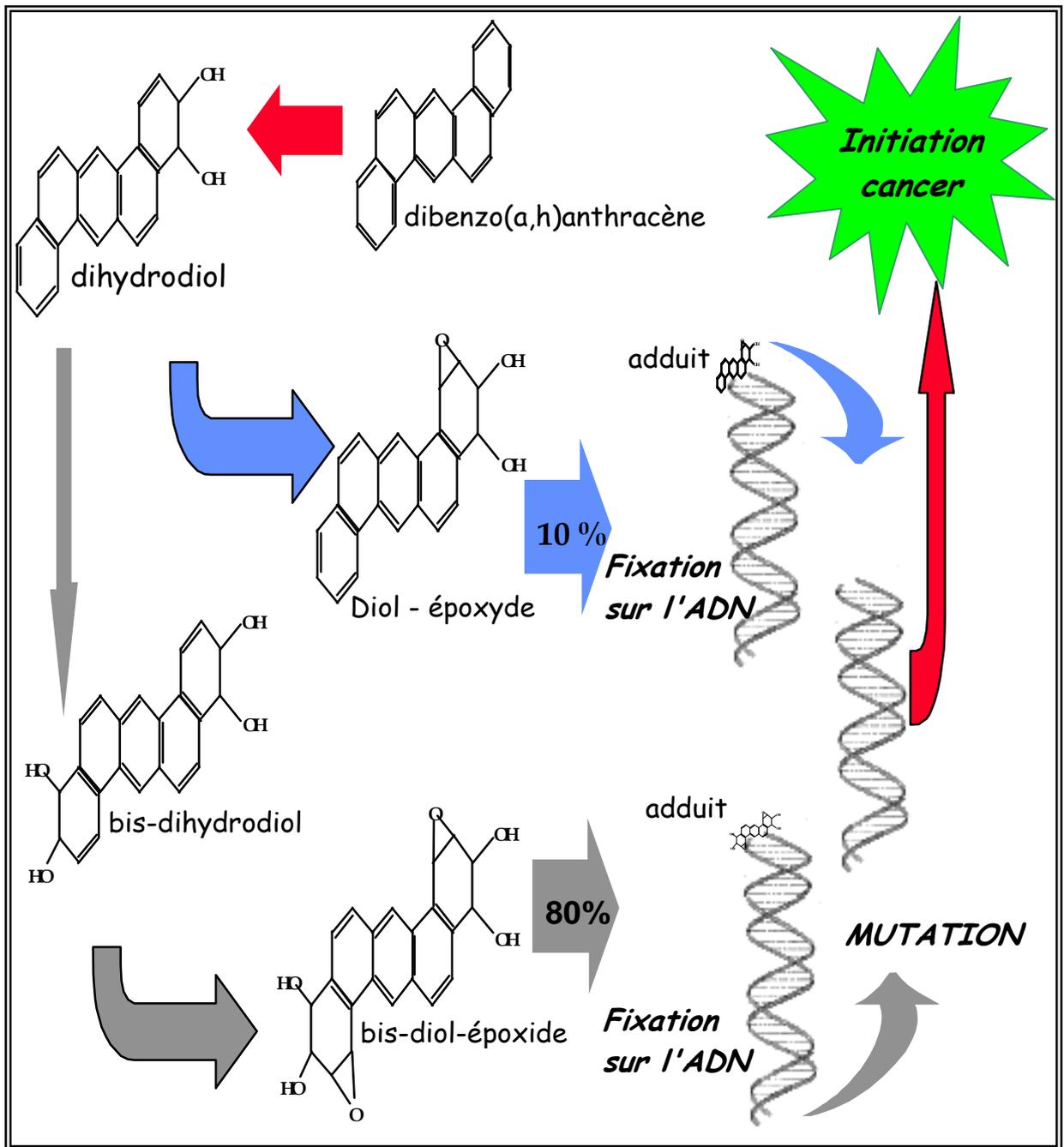


Fig. 3. : Activation métabolique des HAP en agent mutagène Selon (Lecoq, 1993)

Ainsi, les HAP sont considérés comme la première source de cancer en zone urbaine (Binkova *et al.*, 1996), soit par contact direct, soit par ingestion ou par inhalation (Nielsen *et al.*, 1996) ; (Petry *et al.*, 1996).

Même si les HAP sont connus pour leurs effets mutagènes, il n'existe que peu d'études ayant porté sur les taux d'absorption des HAP (Tab.2).

Tab. 2. : Taux d'absorption selon les voies de contamination et les HAP concernés

Substance chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption	
		Homme	Animal
Anthracène (INERIS, 2005)	Inhalation	ND	53 à 74%
	Ingestion	ND	53 à 74%
	Cutanée	ND	53 à 74%
Benzo(a)pyrène (INERIS, 2005)	Ingestion	ND	20%
	Cutanée	3%	ND
Phénanthrène (INERIS, 2005)	Cutanée	ND	80%

Légende : ND = Non déterminé

La biodisponibilité des HAP vis-à-vis des organismes benthiques est très inférieure à celle d'autres substances possédant des propriétés physico-chimiques similaires (Petry *et al.*, 1996) ; (Tracey et Hansen, 1996), tels que les pesticides. La séquestration des HAP dans la matière organique sédimentaire serait à l'origine de cette faible biodisponibilité (Kraaij *et al.*, 2001) ; (Van Hoof *et al.*, 2001).

Tous les HAP sont susceptibles de se bioaccumuler. Dans les sédiments, le taux d'accumulation des HAP dans les organismes dépend de plusieurs facteurs dont les propriétés physico-chimiques de la substance, le temps d'exposition, la nature du sédiment, le comportement de l'organisme durant la période d'exposition (alimentation, évitement, reproduction), les taux d'absorption et de désorption par les organismes (variant d'un individu à un autre).

Chez les organismes aquatiques dépourvus de systèmes enzymatiques hydrolases, notamment le phytoplancton, le zooplancton, les bivalves et les gastéropodes, l'accumulation des HAP est plus prononcée, et les facteurs de bioconcentration sont plus élevés. Plus les organismes aquatiques disposent d'un niveau d'évolution élevé dans la chaîne trophique et plus ils sont à même de dégrader par l'intermédiaire de leur système enzymatique, les molécules complexes telles que les HAP, qu'ils bioconcentrent donc moins (INERIS, 2005).

Pour les organismes aquatiques benthiques les facteurs de bioconcentration (BCF^{*}) sont de 720 pour un polychète[†] (*Neiris viorens*, contamination continue à 2,4µg/L de fluoranthène durant 4 jours suivie d'une décontamination de 14 jours; (McLeese et Burrige, 1987), et de 5055 pour un oligochète[†] (*Stylodrilus heringianus*, contamination continue à 200µg/L de phénanthrène durant 6 heures suivie d'une décontamination de 8 jours ; (Franck *et al.*, 1986).

*BCF (Facteur de BioConcentration) = $C_{\text{organisme}} / C_{\text{eau}}$

La bioconcentration signifie l'accumulation par l'organisme aquatique de substances à une concentration supérieure à celle mesurée dans l'eau. C'est ce qu'exprime le facteur de bioconcentration

† Polychète, oligochète : animaux constituant deux classes de l'embranchement des annélides (animaux à corps cylindrique segmenté, constitué d'anneaux tous identiques entre eux).

Si la bioaccumulation de plusieurs HAP est étudiée chez les daphnie ou puces d'eau (*Daphnia magna*) on obtient des BCF variant de 501 pour le fluorène à 13225 pour le benzo(k)fluoranthène (contamination durant 24 heures, BCF mesuré à l'équilibre entre les concentrations dans l'eau et les organismes atteint, (Newsted et Giesy, 1987).

Chez les organismes plus évolués, tels que les poissons en milieu aquatique, ou encore les vertébrés en milieu terrestre, les systèmes enzymatiques à hydrolases favorisent l'élimination des HAP (Santodonato *et al.*, 1981). Ainsi, chez la carpe (*Cyprinus carpio*) des BCF atteignant 168 (Naphtalène) ; 903 et 2820 (Anthracène) ; 254 et 1270 (Acénaphène) ; ont été mesurés par le (CITI, 1992) à des contaminations continues de 3 et 30µg/L durant 56 jours.

Peu d'études sur la bioaccumulation dans les végétaux existent, mais pour le benzo(a)pyrène des essais ont été réalisés dans un sol contenant 20% de matière organique contaminé de 1 à 20mg/kg, les BCF trouvés varient de 10^{-5} (pommes de terre) à 10^{-3} (épinard), selon les végétaux cultivés (Fritz, 1983).

I.1.3. Réglementations existantes et valeurs cibles

Des effets néfastes sont observés sur les organismes. En fonction de la toxicité de chaque polluant, des valeurs cibles ont été réglementées (Tab.3). Ses valeurs cibles ont été définies pour quatre compartiments et déterminent leur niveau de qualité : les boues de station d'épuration (STEP), l'air ambiant, l'eau potable et les sédiments

Tab. 3. : Réglementations applicables selon les compartiments environnementaux concernés

Compartiment	HAP concernés	Valeurs cibles		Réglementation
Boues de STEP	Fluoranthène	<5mg/kg MS		Décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 (JORF, 1997)
	Benzo(b)fluoranthène	<2.5mg/kg MS		
	Benzo(a)pyrène	<2mg/kg MS		
Air ambiant	Benzo(a)pyrène	<1 ng/m ³		Directive n° 96-62-CE du 27 septembre 1996 (JOCE, 1996)
Eau potable	Fluoranthène + benzo(3,4)fluoranthène + benzo(11,12)fluoranthène + benzo(3,4)pyrène + benzo(1,12)pérylène + indéno(1,2, 3-cd)pyrène	<1 micro g/l		Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 (JORF, 2001)
Sédiments	Classe de qualité	Bonne (mg/kg)	Moyenne (mg/kg)	Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau (SEQ-Eau) – MEDD & Agence de l'eau, Grilles d'évaluation (version 2, 21 mars 2003)
	Benzo(a)pyrène			
	Dibenzo(a,h)anthracène			
	La Somme de ces 2 HAP doit être < à	0,05	0,75	
	Acénaphthène			
	Acénaphthylène			
	Anthracène			
	Benzo(a)anthracène			
	Benzo(b)fluoranthène			
	Chrysène			
	Fluoranthène			
	Fluorène			
	Indéno(1,2,3-cd)pyrène			
	Naphtalène			
	Phénanthrène			
Pyrène				
La somme de ces 14 HAP doit être < à	0,5	7,5		

I.2. Identification des différentes sources de HAP

Les sources sont soit naturelles, soit anthropiques.

I.2.1. Naturelles

Les HAP sont présent à l'état naturel dans les combustibles fossiles tels que pétrole, gaz, charbon.

Ils sont émis lors des incendies naturels, notamment les incendies de forêt.

Des HAP peuvent également être émis lors des éruptions volcaniques.

Certains peuvent être synthétisés de façon naturelle par les végétaux, les bactéries et les algues (Synthèse en Tab.4 et développement en Annexe 1)

Tab. 4. : Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources naturelles

SOURCES	HAP concernés
Combustibles fossiles	<i>Acénaphthène, Anthracène (12g/kg de charbon), Benzo(a)pyrène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène, Fluoréne, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène</i>
Incendies	<i>Acénaphthène, Benzo(a)pyrène, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène</i>
Eruptions Volcaniques	<i>Acénaphthène, Benzo(a)pyrène, Indéno(1,2,3-c,d)pyrène</i>
Synthèse naturelle	<i>Benzo(a)pyrène (plantes, bactéries et algues), Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (feuilles d'arbres 26 à 234µg/kg, feuilles de tabac 18 à 38 µg/kg (HSDB, 2000) , terreau 5µg/kg et fumier de cheval 50 µg/kg (Verschuere, 1996b))</i>

I.2.2. Anthropiques

Dans les sources anthropiques, ce sont les HAP provenant des combustions incomplètes qui dominent. Les combustions incomplètes comprennent les échappements des moteurs thermiques diesel et essence, les combustions de charbon, fioul, bois, et gaz (modes de chauffage résidentiels). Des HAP sont présents dans la fumée de cigarette. Certains sont émis de façon très anecdotique lors de la fabrication d'aliments fumés et/ou grillés.

Des HAP sont émis lors du raffinage du pétrole.

Lors de l'incinération des ordures ménagères, des HAP sont émis. Ils pourront se retrouver alors concentrés dans les boues de station d'épuration par lessivage, à partir des revêtements routiers, goudron ou asphalte (qui en libèrent lors de leur fabrication, mais qui également en contiennent).

Il y aura également émission de HAP lors de la cokéfaction, gazéification, distillation du charbon.

Enfin des HAP sont contenus dans les huiles d'imprégnation servant au traitement du bois et les huiles moteurs usagées (Synthèse en Tab.5 et développement en Annexe 2).

Tab. 5. : Récapitulatif des HAP émis par les différentes sources anthropiques

SOURCES	HAP concernés
Combustions incomplètes	<i>Acénaphène, Anthracène</i> (échappements d'automobiles (0,02 à 6,45 µg/m ³ (OMS, 1998)), <i>Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Chrysène, Dibenzo(a,h)anthracène</i> (quantité libérée dans l'atmosphère 8,3µg/km et de 0,33µg/km parcouru pour des automobiles munies et non munies d'un pot d'échappement catalytique (HSDB, 2001a)), <i>Fluorène, Naphtalène, Phénanthrène, Pyrène</i>
Raffinage du pétrole	<i>Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Fluorène</i> (2,4µg/m ³ en France (OMS, 1998), <i>Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i>
Incinérateurs	<i>Anthracène, Chrysène, Fluoranthène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i>
Revêtements routiers	<i>Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène</i> (10g/kg d'asphalte), <i>Dibenzo(a,h)anthracène, Fluorène, Indéno[1,2,3-c,d]pyrène</i> (8g/kg de goudron), <i>Pyrène</i>
Charbon	<i>Acénaphène, Anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Naphtalène</i>
Huiles	<i>Benzo(a)pyrène, Benzo(k)fluoranthène, Dibenzo(a,h)anthracène, Fluorène, Phénanthrène, Pyrène</i>

I.3. Transfert des HAP dans l'environnement

I.3.1. Air

De nombreux facteurs affectent le transfert des HAP entre l'air et la végétation, parmi ceux-ci sont inclus : des facteurs environnementaux (température, vitesse du vent, humidité, luminosité), et des caractéristiques spécifiques aux feuilles des plantes (surface foliaire, structure cuticulaire, longévité de la feuille) (Barber *et al.*, 2004). La capacité de transfert des HAP est étroitement liée aux capacités physico-chimiques de ces composés. Ainsi, plus le log K_{ow} des HAP sera élevé, plus le facteur de transfert des HAP va diminuer (Howsam *et al.*, 2001) ; (Lin *et al.*, 2006). Le phénanthrène et le naphthalène peuvent être prélevés par les parties aériennes des plantes à partir des phases gazeuses et particulaire (Kipopoulou *et al.*, 1999). Selon (Wild *et al.*, 2005a), le phénanthrène peut subir deux types de transport, soit apoplasmique (passage entre les cellules), soit symplasmique (passage dans les cellules) selon les espèces végétales étudiées. Selon (Piccardo *et al.*, 2005) les concentrations en HAP les plus volatils -ceux en phase gazeuse- sont plus importantes dans les organes foliaires que celles des HAP les moins volatils. La teneur en HAP augmente également en fonction de l'âge des feuilles. Des résultats obtenus par (Wild *et al.*, 2005b) montre que la photodégradation sur les feuilles semble être un mécanisme de perte importante en HAP contrairement à ce qu'il avait été précédemment reporté.

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

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

I.3.2. Sol

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

L'érosion, le lessivage des particules de sol et leur dispersion par le vent peuvent entraîner les HAP présents dans les sols vers les autres compartiments (Joner *et al.*, 2002). Les études portant sur l'adsorption des HAP sur les sols et les sédiments ont montré que la teneur en composés aromatiques de la matière organique naturelle est le facteur principal déterminant la liaison des HAP (Chefetz *et al.*, 2000). La caractérisation de cette matière organique suggère que les HAP sont préférentiellement liés aux débris végétaux fortement dégradés, d'où ils pourront être désorbés (Rockne *et al.*, 2002).

Dans un sol amendé par des boues de STEP contaminées, le transfert des HAP du sol à la végétation va permettre une forte décroissance de la concentration des HAP dans les sols au cours des six premiers mois. Plus des amendements contaminés sont apportés aux sols, et plus les facteurs de bioconcentration diminuent (Oleszczuk et Baran, 2005). Un transfert air/plantes/sols peut également exister (Priemer et Diamond, 2002). Ainsi, dans les régions boisées, la végétation va accumuler les HAP semi-volatils en phase gazeuse, et en phase particulaire de l'air, dans leurs feuilles. Plus tard elles les restitueront à la surface des sols (litière). Les sols serviront de réservoir et stockeront ces HAP, la majorité des HAP sont peu ou pas mobiles (INERIS, 2005). La concentration préférentielle des HAP prélevés dans le sol par les racines et les jeunes pousses des plantes sera liée à la teneur de ces organes végétaux en lipides (Calvelo-Pereira *et al.*, 2006).

I.3.3. Eau

Dans le milieu aquatique, la plupart des HAP se trouvent adsorbés sur les sédiments et la phase particulaire de la colonne d'eau. En effet, les HAP en phase dissoute sont en général en plus faible concentration qu'en phase particulaire (Fernandes *et al.*, 1997). Pour les composés hydrophobes, comme les HAP, un coefficient de distribution élevé entre eau et phase particulaire peut être corrélé avec le contenu en matière organique des sédiments (Loch *et al.*, 1996). Dans le milieu aquatique les HAP les plus mobiles vont subir une dégradation significative pendant leur transport dans la colonne d'eau de l'atmosphère à la surface des sédiments (Grimalt *et al.*, 2004). Le transport des HAP vers la couche sédimentaire sera contrôlé en partie par la teneur de la colonne d'eau en matière organique dissoute (Moon *et al.*, 2003). Les différentes associations existantes avec le carbone organique modulent l'efficacité du transport et du destin global des HAP d'origine pyrolytique ou pétrogénique (Bouloubassi *et al.*, 2006). Pour la végétation, le transfert des HAP de l'eau vers les plantes aquatiques est généralement au début rapide puis suivie d'une phase lente comme c'est le cas pour les bryophytes (Roy *et al.*, 1994). Pour visualiser le transfert des HAP dans les végétaux il existe différents modèles car chaque HAP réagit différemment. La majorité des études sont effectuées en laboratoire et le transfert des HAP dans les végétaux en conditions naturelles n'est pas connu.

I.3.4. Bilan des cycles des HAP

En conclusion, il est possible de synthétiser les transferts des HAP dans les milieux naturels via les figures suivantes : l'une concerne le transfert des HAP s'effectuant entre l'atmosphère, les végétaux et le sol (Fig.4), et l'autre le transfert s'effectuant entre l'atmosphère, le cours d'eau et le sol (Fig.5).

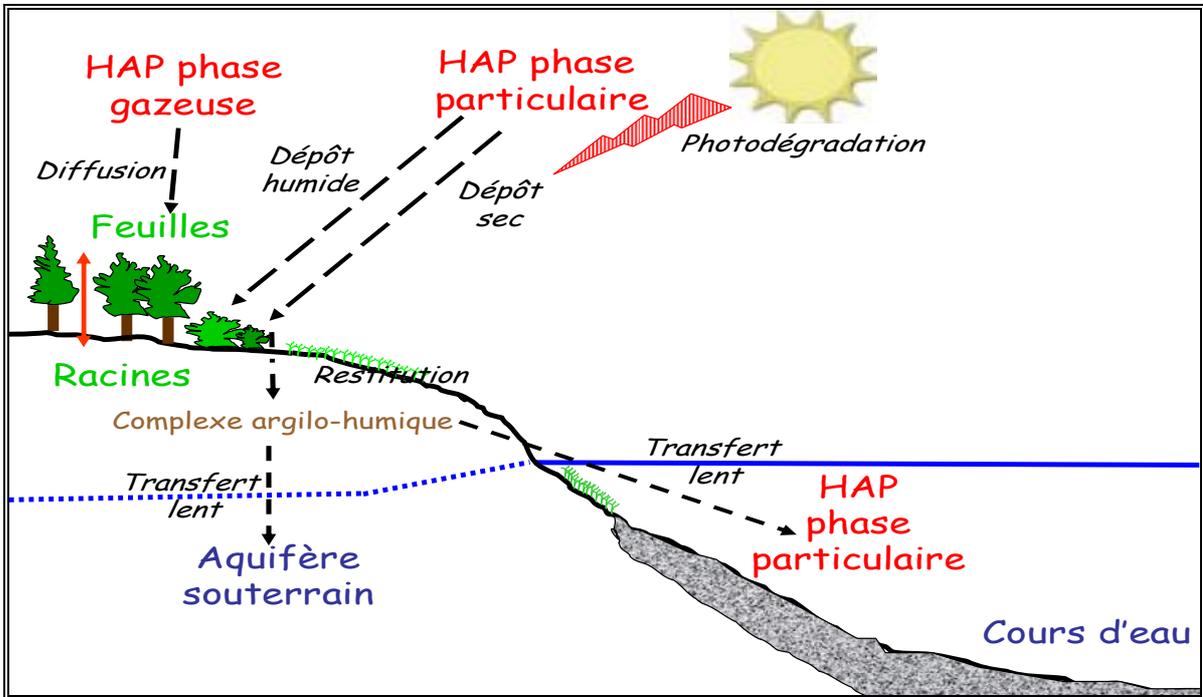


Fig. 4. : Transfert des HAP dans les compartiments atmosphère, sol et végétaux

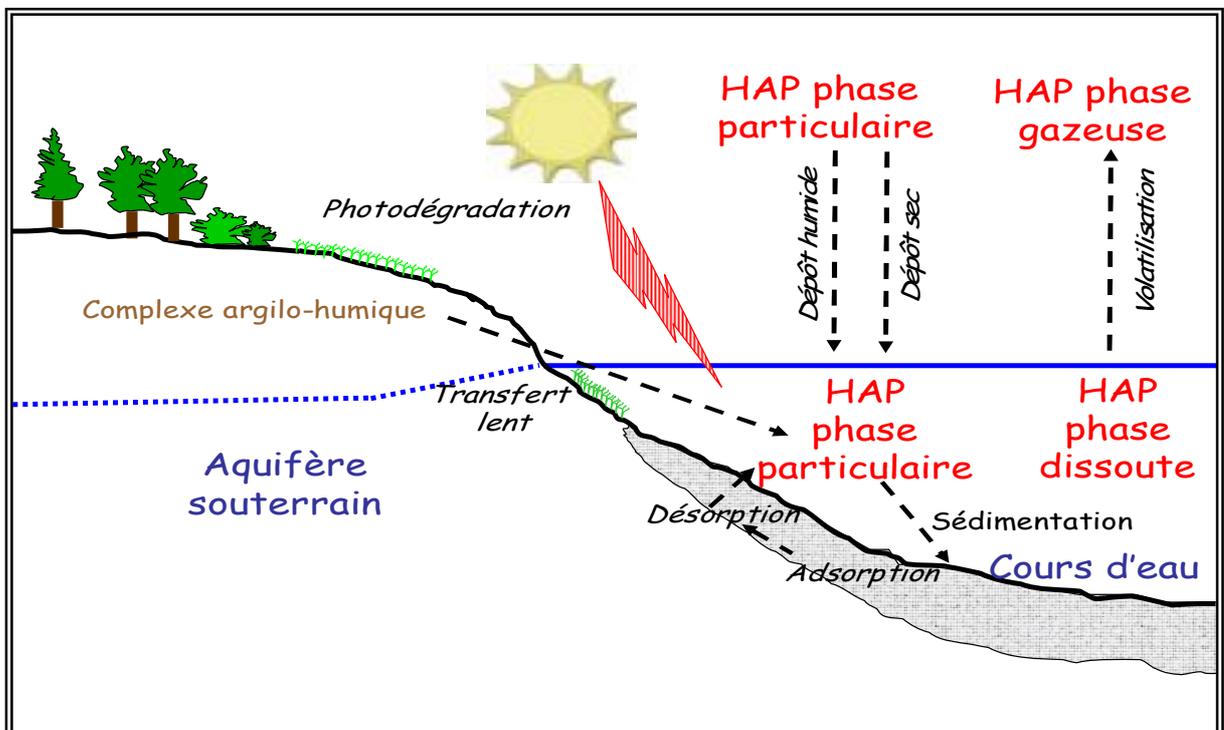


Fig. 5. : Transfert des HAP dans les compartiments atmosphère, cours d'eau et sol

II. Situation du Doubs

II.1. Présentation générale du bassin versant

II.1.1. Occupation des sols

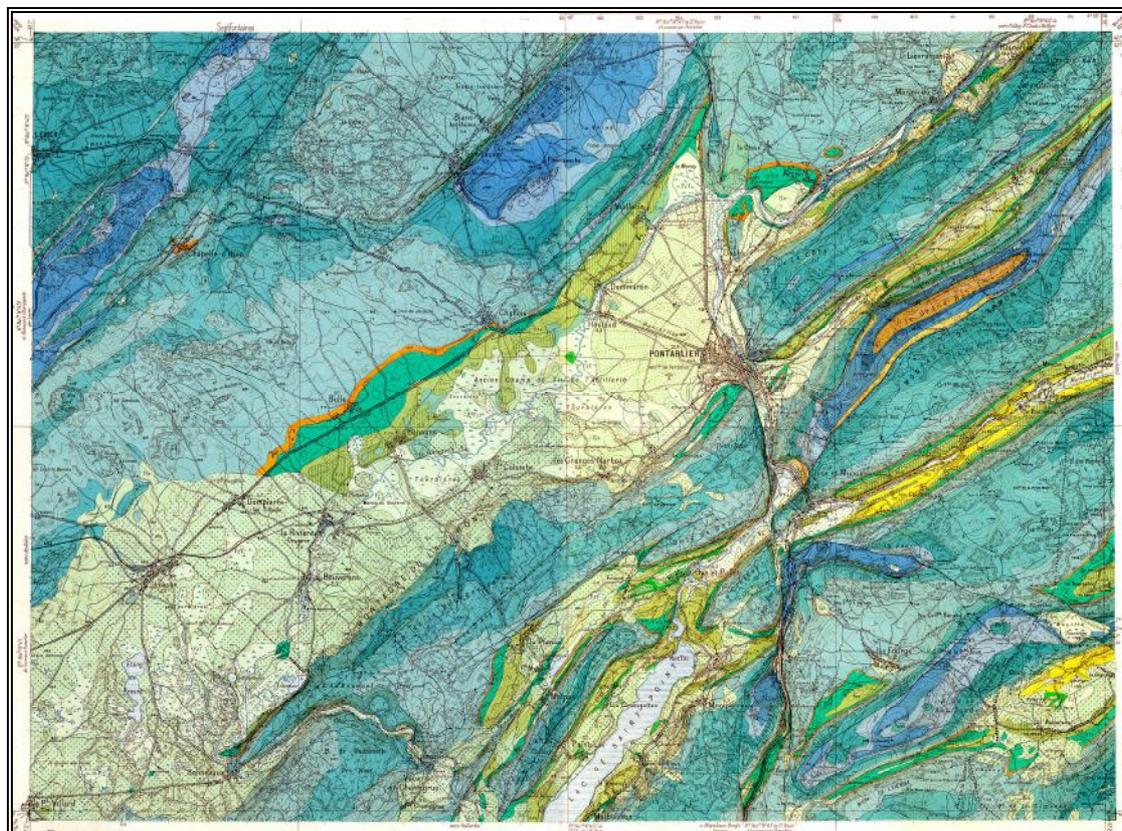


Fig. 6. : Carte géologique de Pontarlier (IGN, 2005)

Le Haut-Doubs est un ensemble de plateaux calcaires, étagés et fortement karstifiés, ce qui modifie profondément les écoulements d'eau, avec de nombreuses pertes et d'importantes résurgences (Fig.6). L'agriculture est essentiellement tournée vers la production laitière et fourragère mais la forêt occupe également une place importante. En ce qui concerne l'occupation des sols, la partie amont du Doubs a un habitat clairsemé, favorisant les pratiques agricoles. Les principales villes sont Pontarlier (20000 habitants) et Morteau (9000 habitants). Les activités industrielles se sont développées dans les domaines de la transformation du lait, l'outillage, le traitement de surface des métaux et de l'horlogerie (Agence de l'eau, 1999). Le tourisme se développe essentiellement au niveau du lac St Point et des stations de sport d'hiver. Les réseaux de communication sont peu denses (Girard, 2005).

Le Doubs aval est un territoire structuré par la rivière Doubs, le long de laquelle se sont implantées les axes de communications (routes, autoroute (A36), voie ferrée, canal Rhin-Rhône), les principales agglomérations du Doubs (Besançon, Montbéliard) et une importante activité industrielle. La partie aval présente un habitat centré sur les agglomérations que sont Dole (25000 habitants) et Besançon (118 000 habitants). Elle favorise des pratiques industrielles dans les domaines de l'automobile, des fabriques de meubles, de l'imprimerie, du caoutchouc et des plastiques (Girard, 2005).

II.1.2. Hydrologie

Le bassin du Doubs a une superficie de 7826 km², il traverse les départements du Doubs, du Jura et de la Saône et une petite partie du Canton du Jura Suisse. Il est drainé par un réseau hydrographique de 1000 km de long. Son débit moyen est de 175 m³/s alors que son débit maximal est de 2100 m³/s. Le cours très irrégulier est dû à la traversée des monts du Jura par un axe sud-ouest/nord-est au début et nord-ouest/sud-est à la fin, ce qui correspond à deux anticlinaux parallèles mais de sens inverse (Girard, 2005).

Le débit est très irrégulier avec un régime pluvial à pluvio-nival (Tab.6). Les étiages sont sévères en période estivale et la période des crues, très large, s'étale d'octobre à fin mai. En effet, les crues ont deux origines : soit des pluies longues qui saturent les sols, soit des pluies liées à un redoux et qui participent à la fonte du manteau neigeux.

Tab. 6. : Débits selon le lieu et la période de la mesure (Agence de l'eau, 2007)

Station	Débit moyen mensuel minimum (en m ³ /s)	Débit moyen mensuel maximum (en m ³ /s)	Débit moyen annuel 2006 (en m ³ /s)	Débit de crue historique (en m ³ /s)	Surface de bassin versant (en km ²)
Pontarlier	0,496 en août 1962	32,1 en mars 2001	7,93		350
Doubs	0,481 en septembre 1989	37,4 en mars 2001	8,25	180 le 15 février 1990.	396
Mathay	5,35 en août 2003	221 en novembre 2002	52,6	500 le 22 février 1999	2200
Besançon	8,04 en août 1964	470 en février 1970	97,5	1430 le 16 février 1990	4400

II.1.3. Niveau de contamination du Doubs

Afin de visualiser les niveaux de contamination des sédiments du Doubs par les HAP, des cartes des niveaux de qualité des sédiments par rapport au Benzo(a)pyrène et au Dibenzo(a,h)anthracène en 1997 et 2004 ont été réalisées (Fig.7 et 8). Ces deux HAP ont été spécifiquement considérés car leurs caractéristiques cancérogènes sont prouvées (MEDD & Agence de l'eau, 2003).

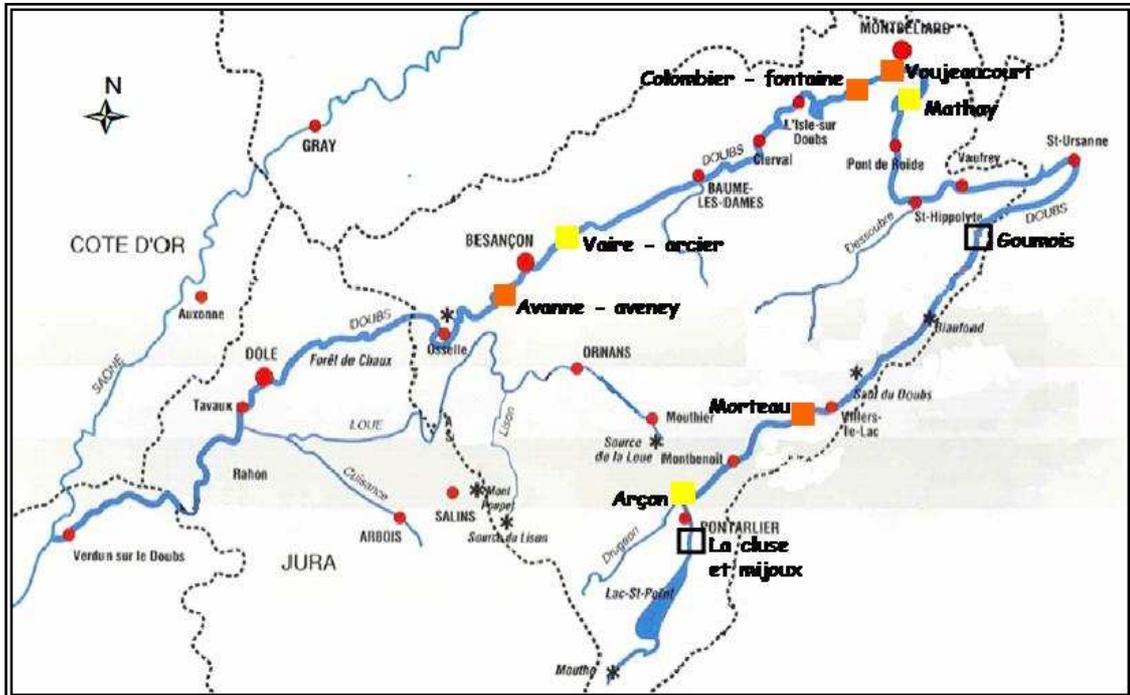


Fig. 7. : Teneurs Benzo(a)pyrène et Dibenzo(a,h)anthracène dans les sédiments du Doubs en 1997

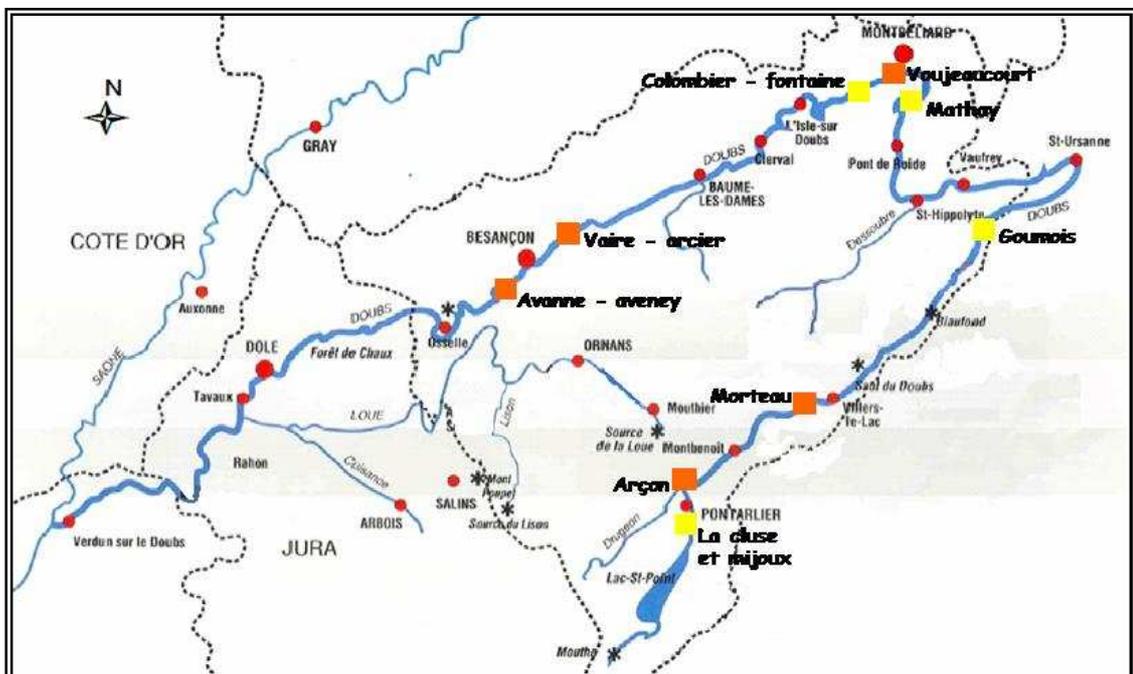


Fig. 8. : Teneurs en benzo(a)pyrène et Dibenzo(a,h)anthracène dans les sédiments du Doubs en 2004

Légende : Classes de qualités

- | | | | |
|---|--|---|--|
| ■ Bonne
< 0,05 mg.Kg ⁻¹ | ■ Moyenne
< 0,75 mg.Kg ⁻¹ | ■ Médiocre
> 0,75 mg.Kg ⁻¹ | Pas de mesures |
|---|--|---|--|

En 1997, les teneurs de ces deux HAP classent la moitié des prélèvements réalisés en qualité médiocre, l'autre moitié en qualité moyenne (Fig.7).

En 2004, les points de prélèvements de Morteau, Voujeaucourt et Avanne-aveney sont toujours en qualité médiocre, Arçon et Vaire-arcier ont vu leur qualité se dégrader de moyenne à médiocre, alors que Colombier-fontaine est passé d'une qualité médiocre à une qualité moyenne. Les deux nouveaux points de prélèvements sont comme Mathay, classés en en qualité moyenne (Fig.8).

En ce qui concerne l'évolution des niveaux de contamination du Doubs par les 14 HAP jugés non cancérigènes, les cartes de 1997 et 2004 marquant le classement des sédiments ont été réalisées (Fig. 9 et 10) (MEDD & Agence de l'eau, 2003).

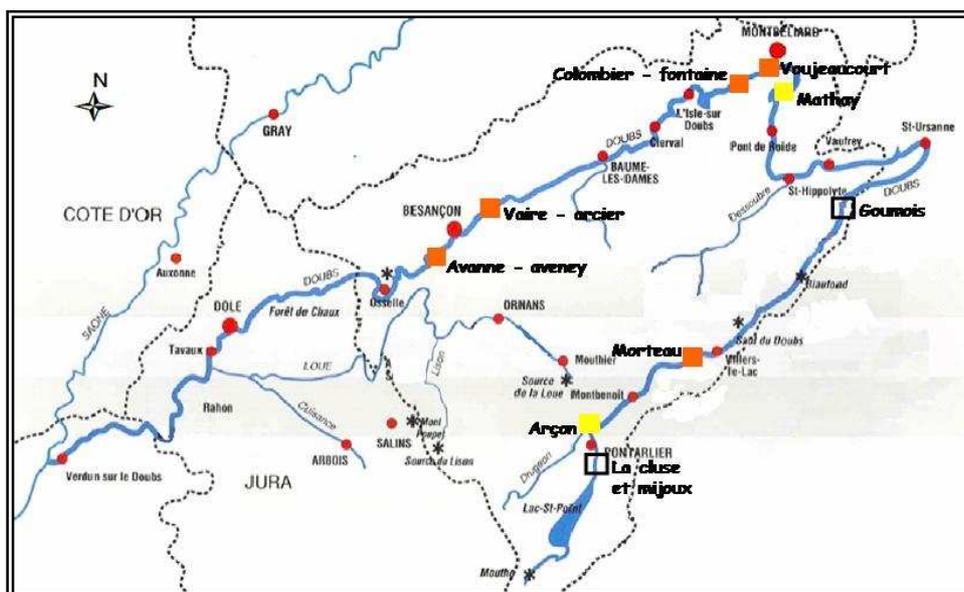


Fig. 9. : Teneurs en HAP jugés non cancérigènes dans les sédiments du Doubs en 1997

En 1997, les teneurs en HAP classent 5 prélèvements sur 7 en qualité médiocre (Fig.9).

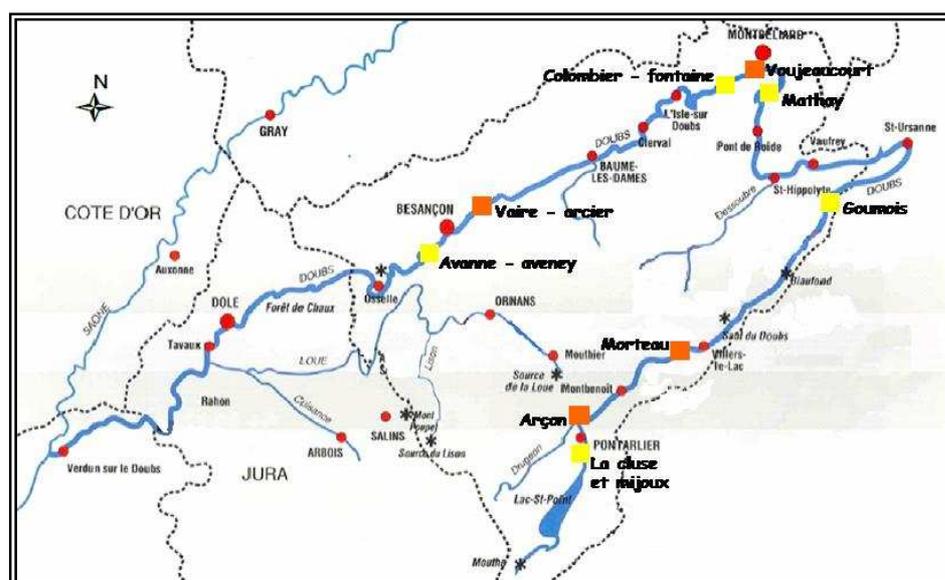


Fig. 10. : Teneurs en HAP jugés non cancérigènes dans les sédiments du Doubs en 2004

Légende : Classes de qualités

■ **Bonne** <math>< 0,50 \text{ mg.Kg}^{-1}</math>
 ■ **Moyenne** <math>< 7,50 \text{ mg.Kg}^{-1}</math>
 ■ **Médiocre** >7,50 mg.Kg⁻¹
 □ **Pas de mesures**

En 2004, il est possible de noter une amélioration de la qualité des prélèvements à Avanne-aveney et à Colombier-fontaine en classe moyenne. Mathay garde une qualité moyenne de ses sédiments. Les deux nouveaux points de prélèvements sont en qualité moyenne. Par contre, Morteau et Voujeaucourt restent en qualité médiocre alors qu'Arçon voit sa qualité se dégrader en médiocre (Fig.10).

L'ensemble des analyses montre globalement, sur une période comprise entre 1997 et 2004, une qualité moyenne à médiocre des sédiments du Doubs, en ce qui concerne la contamination en HAP

II.2. Méthodologie des dosages

II.2.1. Stations de prélèvements

L'agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse dispose de 46 points de prélèvements le long du Doubs. Seuls neuf d'entre eux sont suivis régulièrement dans le département du Doubs et font l'objet d'analyses concernant les micropolluants organiques, dont les HAP (Tab.7).

Tab. 7. : Descriptif des stations de prélèvements (Agence de l'eau, 2007)

Station	Localisation	Altitude	Surface du Bassin Versant	Données disponibles
La cluse et mijoux	Pont N437	842m	/	2001 2003-2005
Arçon	Pont N437	795m	645 km ²	1995-1997 1999-2001 2003-2005
Morteau	Pont SNCF	757m	/	1997 1999-2001 2003-2005
Goumois	Pont N437	493m	/	2000 2003-2004
Mathay	Pont N437	336m	/	1995-1997 1999-2001 2003-2005
Voujeaucourt	Passerelle de Voujeaucourt	/	/	1997 1999-2001 2003-2005
Colombier Fontaine	Pont D126	300m	3000 km ²	1995-1997 1999-2001 2003-2005
Vaire Arcier	Pont D245	255m	4246 km ²	1997 1999-2001 2003-2005
Avanne Aveney	Pont CV04	237m	4450 km ²	1995-1997 1999-2001 2003-2005

II.2.2. Protocole de prélèvement des sédiments (DIREN, 2006)

Les prélèvements ont été effectués dans les zones du cours d'eau où la vitesse est inférieure à $10\text{cm}^3/\text{s}$ car sinon les particules fines sont transportées et érodées. Dans le cas où la rivière présente des méandres, l'échantillonnage a été réalisé dans les zones de concavités qui sont les zones de dépôts alluviaux. Les risques de contamination induits par le ruissellement routier ont conduit à un prélèvement en amont des ponts, sauf en cas d'estimation de cette pollution (DIREN, 2004).

Les prélèvements ont été effectués en période d'étiage (août - septembre). Aucun prélèvement n'a été réalisé en période de crue ou de forts débits car l'érosion des particules et leur remise en suspension aurait conduit à sous estimer le degré de pollution.

Trois échantillons par site ont été prélevés (rive gauche, rive droite et milieu du cours d'eau). Seuls les premiers centimètres (5 à 7 cm) ont été prélevés, ce qui correspond à la couche de bioturbation où est concentrée la faune (DIREN, 2004). Le volume prélevé doit être au moins deux fois égal au volume minimal nécessaire pour l'analyse chimique. Il faut prélever 250 g de sédiments et le volume de l'eau surnageante doit être inférieur à 50% du flacon de 500 ml. Le prélèvement se fait à l'aide d'une pelle ou d'un bac à glace coupé en deux dans le sens de la largeur.

Le conditionnement doit être en verre brun pour limiter les risques de photooxydation. La face inférieure du couvercle ne doit pas avoir été en contact avec une source potentielle de contamination. Pour éviter tout risque, une feuille d'aluminium est intercalée entre le bouchon et le corps du flacon. Le remplissage des flacons doit se faire en dehors de toute source de contamination (fumée de cigarette, d'échappement de moteurs) et par étape pour éliminer l'eau surnageante.

Les échantillons sont transportés à l'obscurité, dans une glacière réfrigérée à 4°C . Le transfert au laboratoire doit avoir lieu dans un délai de 48h. Les échantillons sont ensuite homogénéisés, tamisés à 2 mm et lyophilisés au laboratoire CARSO (Lyon).

Limite de la méthode d'échantillonnage

Le protocole de prélèvement actuel entraîne un léger lavage des couches superficielles au moment de l'échantillonnage, ce qui peut conduire à une sous-estimation de la pollution (Périer et Degiorgi, 2003).

Lors du prélèvement, la texture du sédiment n'est pas connue précisément. Il a été observé que la texture des sédiments joue un rôle dans les concentrations mesurées. Les HAP légers se fixent préférentiellement sur le sable et les HAP lourds sur les limons tandis que les sédiments de nature argileuse contiennent des teneurs en HAP plus faibles (Krein et Schorer, 2000).

II.2.3. Analyses réalisées (CARSO, 2007)

Sur chacune des stations répertoriées (Tab.7) sont réalisées des analyses concernant Les micropolluants sur les sédiments, dont les HAP. Toutes ses analyses sont réalisées par le laboratoire CARSO.

La procédure d'analyse se décompose en deux étapes :

- une première phase d'extraction des polluants de la matrice grâce à un appareil de Soxhlet
- une deuxième phrase de quantification-identification des polluants par HPLC

II.2.3.1. Extraction au Soxhlet

C'est la méthode de référence concernant les HAP. Elle est appliquée pour l'extraction des HAP de sols fortement contaminés (Norme XP X 33 – 012 de mars 2000, JORF, 2000).

Le principe est basé sur l'extraction à chaud par un solvant organique (le dichlorométhane) dans un circuit en continu qui permet le recyclage du solvant.

Protocole

Les prélèvements ont été réduits en poudre fine afin de favoriser la mise en solution dans le solvant des éléments à analyser (augmentation de la surface spécifique du matériau). 2 g d'échantillon ont été placés dans une cartouche d'extraction en cellulose et cette dernière a été placée dans l'extracteur. Dans le ballon il a été versé 30 ml de dichlorométhane. L'extraction dure 30 minutes. Après extraction, le volume de dichlorométhane contenant les composés à doser recueilli est d'environ 1ml.

Limite de la méthode d'extraction

Un échantillonnage de 2 g pour réaliser l'extraction des HAP au Soxhlet peut induire l'obtention de valeurs variables, si les 2 g prélevés sont plus concentrés que le reste de l'échantillon la teneur en HAP pourra être surévaluée ponctuellement, mais l'effet inverse est également possible.

Cette forte différence entre valeurs peut éventuellement s'expliquer de part l'hétérogénéité de la présence de HAP dans les sédiments (Cornelissen *et al.*, 1998). Cette hétérogénéité peut induire des variations dans plusieurs situations :

- si le prélèvement n'a pas été réalisé exactement au même endroit que les années précédentes
- si l'échantillon total n'a pas subi une homogénéisation suffisante

II.2.3.2. Détermination par chromatographie liquide haute performance (HPLC) munie d'un détecteur par fluorescence et d'un détecteur UV

Cette méthode a été établie à partir de la norme NF ISO 13-877 d'avril 1999 (JORF, 1999). La norme impose une détection par fluorimétrie, or cette détection ne permet de doser que 15 HAP du fait que l'acénaphthylène n'est pas fluorescent (Belkessam *et al.*, 1998).

Principe

La HPLC est une technique de séparation analytique et préparative des molécules d'un composé, ou un mélange de composés. En effet, le mélange à séparer est poussé par un fluide à haute pression appelé phase mobile, dans une colonne remplie d'une phase stationnaire.

Dans cette phase les constituants du mélange se déplacent moins vite que la phase mobile, ils seront donc séparés par leur vitesse d'éluion.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé de pics appelé chromatogramme. L'amplitude de ces pics et leur aire permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

Protocole

L'appareil (Agilente) est équipé d'une pré-colonne, d'une colonne HPLC C18 et d'une boucle d'injection de 20µl.

La gamme d'étalonnage est enregistrée dans le logiciel en cinq points. Dans le cas d'une série analytique, un point de la gamme et un étalon de contrôle sont également dosés.

La limite de quantification des HAP dans les sédiments est de 0,02 mg.kg⁻¹ de matière sèche pour chacun des 15 HAP.

II.3. Sélection d'un bassin versant du Doubs pour étude

Le Doubs est pollué sur la quasi-totalité de son cours par les HAP, dont la ou les sources est (sont) encore non identifiée(s) (Agence de l'eau, 2002). Il possède une surface de bassin importante, donc la sélection d'un sous bassin versant s'est avérée nécessaire de façon à identifier efficacement les origines possibles de ces HAP.

Le sous bassin versant choisi, celui de Pontarlier fait partie du Haut-Doubs (Fig.11). Il possède deux points de mesures : un point amont situé sur la commune de La cluse et mijoux, et un point aval situé sur la commune d'Arçon. Les données disponibles concernant ces deux stations révèlent la présence de HAP.

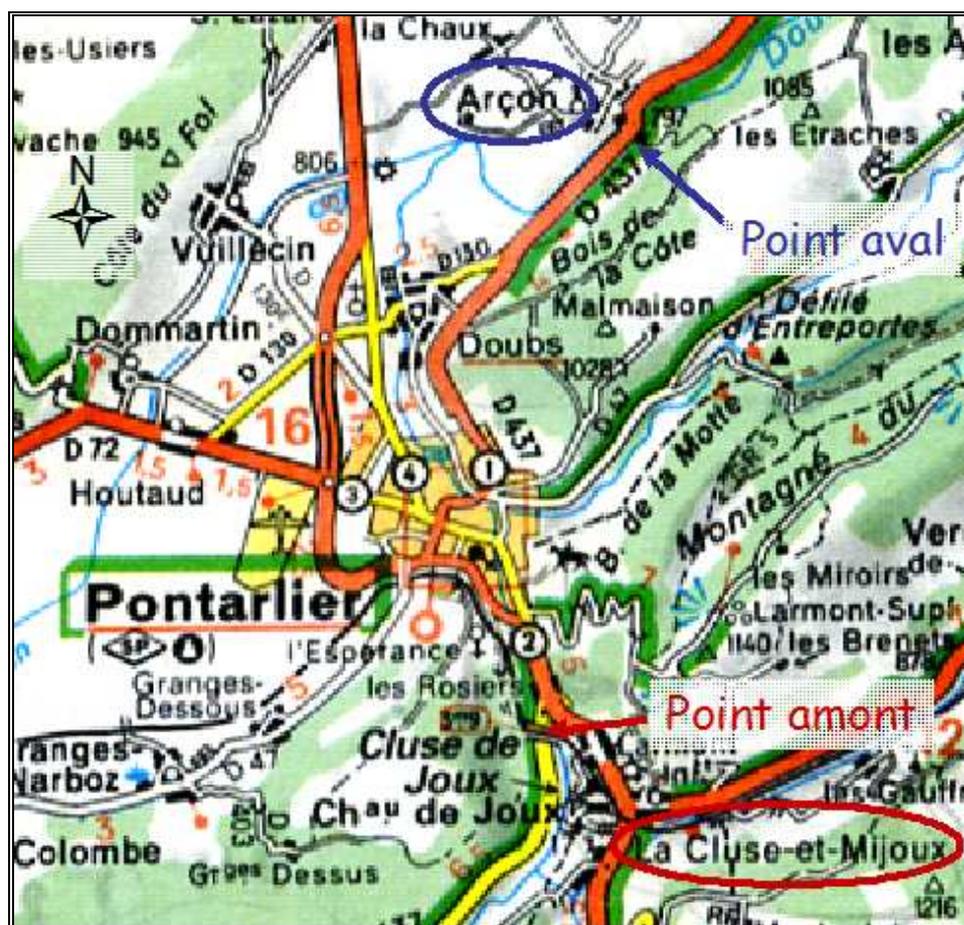


Fig. 11. : Présentation du sous bassin versant d'étude (Michelin, 2000, 1cm = 1 km)

II.3.1. Analyse du bassin versant

II.3.1.1. Teneurs globales en HAP

Tous les prélèvements ont été réalisés en août ou septembre, c'est-à-dire en période d'étiage. Les teneurs en HAP obtenues peuvent donc être comparées entre elles.

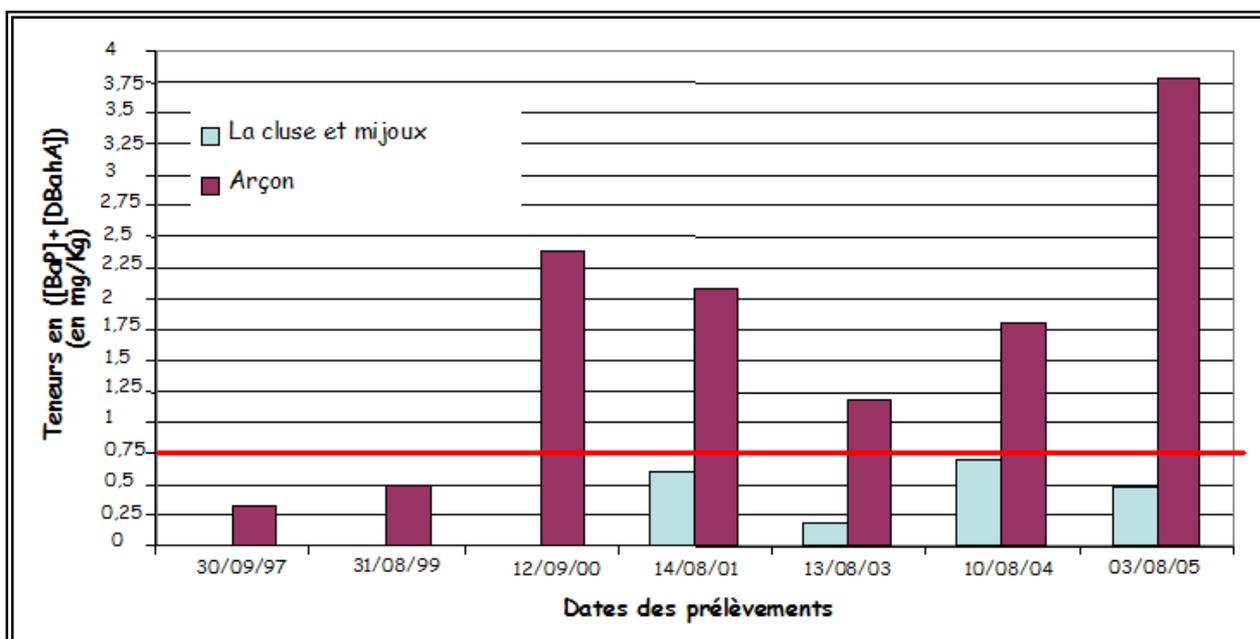


Fig. 12. : Teneurs en Benzo(a)pyrène + Dibenzo(a,h)anthracène selon les dates des prélèvements des deux stations de prélèvement du sous bassin versant de Pontarlier.

Le trait horizontal rouge marque la limite inférieure du classement en qualité médiocre

La Fig.12 représente spécifiquement les teneurs en Benzo(a)pyrène et en Dibenzo(a,h)anthracène dans les sédiments car leurs capacités à être cancérigène sont avérées (INERIS, 2005). Selon le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable et l'Agence de l'eau, une teneur de ces deux HAP supérieure à $0,75 \text{ mg.Kg}^{-1}$ dans les sédiments indique que le cours d'eau concerné par cette analyse est de qualité médiocre (Tab.3). Les sédiments du Doubs à la station de prélèvement de La cluse et mijoux ne dépassent pas cette teneur. Par contre, à Arçon, les prélèvements à partir de 2000 sont tous au dessus de cette teneur, classant les sédiments en qualité médiocre vis-à-vis des HAP (Fig.12).

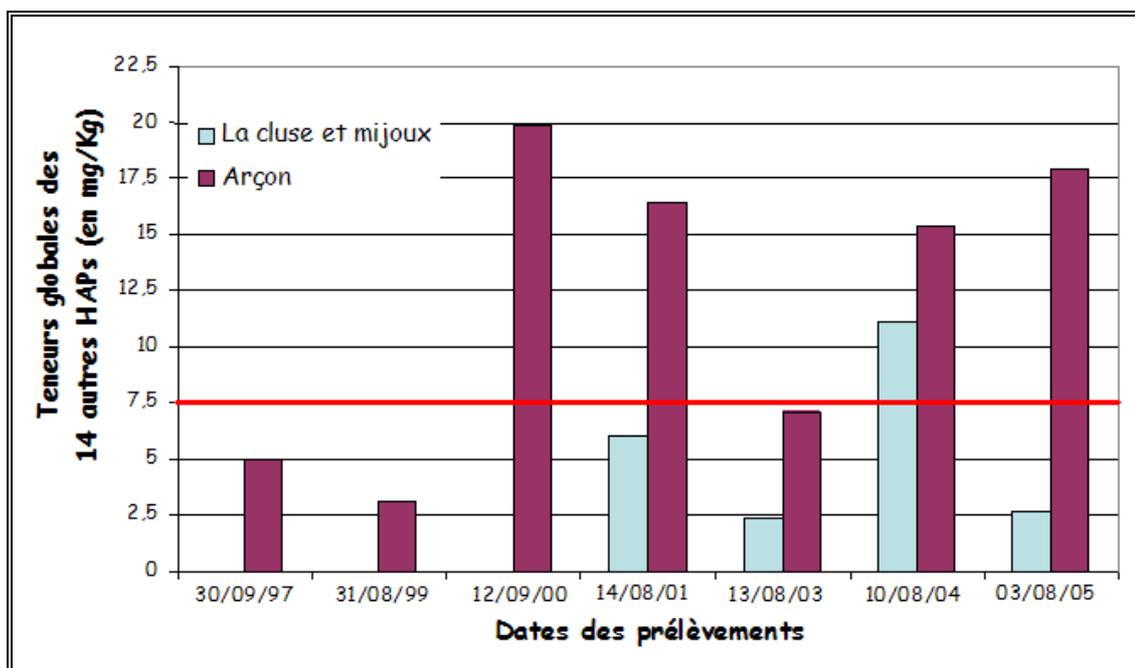


Fig. 13. : Teneurs sommées en 14 HAP selon les dates de prélèvement de La cluse et mijoux et Arçon
Le trait horizontal rouge marque la limite inférieure du classement en qualité médiocre

Selon le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable et l'Agence de l'eau (2003), une teneur supérieure à $7,50 \text{ mg.Kg}^{-1}$ pour les 14 autres HAP dans les sédiments indique que le cours d'eau concerné par cette analyse est de qualité médiocre (Tab.3). Les sédiments du Doubs peuvent être classés en qualité médiocre à La cluse et mijoux en 2004 et à Arçon à partir de 2000 (sauf en 2003) (Fig.13).

Les teneurs en HAP dans les sédiments (Fig.12 et 13) montrent :

- (1) De fortes fluctuations entre les différentes années ayant fait l'objet de prélèvements. Les teneurs en HAP ne sont donc pas constantes, la pollution en HAP retrouvée à Arçon et à La cluse et mijoux n'est pas historique.
- (2) Qu'il existe une accumulation des HAP en aval

Les origines potentielles des teneurs en HAP existantes dans ce bassin d'étude sont déterminées par le calcul de 5 indices permettant de faire la distinction entre les sources pyrolytiques et les sources pétrolières.

II.3.1.2. Distinction des sources pétrolières et pyrolytiques

- (i) Indice 1 : Pourcentage de HAP de faible poids moléculaire/HAP de fort poids moléculaire

Les sources pétrolières sont caractérisées par la prédominance de HAP légers (LMW, 2 à 3 cycles). Une majorité de HAP de faible poids moléculaire est observée pour les carburants (gasoil et super), les huiles lubrifiantes et les débris de pneus. Inversement, les HAP émanant des sources pyrolytiques sont majoritairement composée de 4 cycles ou plus (HMW) (Rocher et Moilleron, 2007).

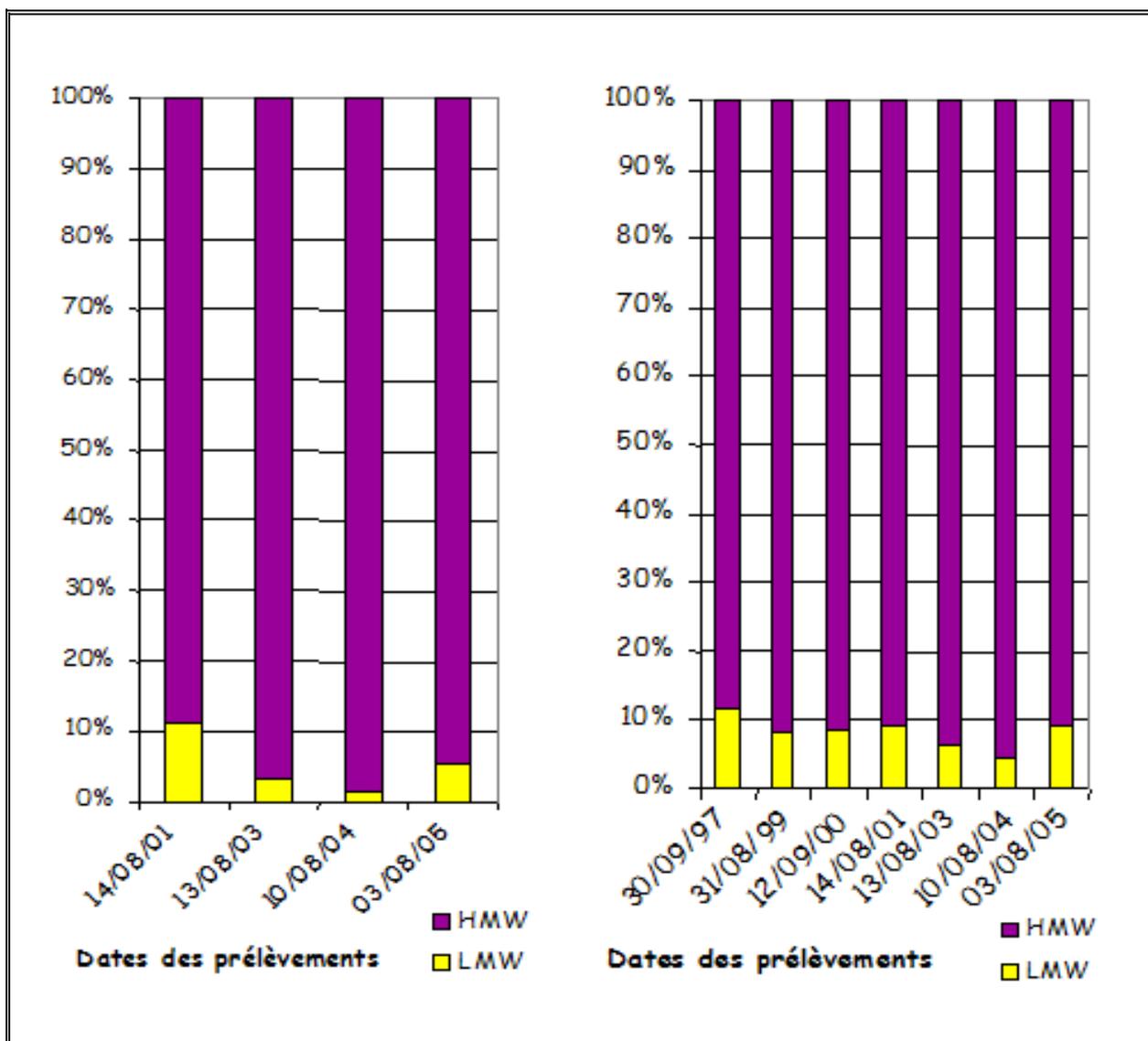


Fig. 14. : Distribution massique des HAP de faible (LMW, 2 à 3 cycles) et forte (HMW, 4 à 7 cycles) masse molaire à La cluse et mijoux selon les dates de prélèvements

Fig. 15. : Distribution massique des HAP de faible (LMW, 2 à 3 cycles) et forte (HMW, 4 à 7 cycles) masse molaire à Arçon selon les dates de prélèvements

Selon les résultats obtenus, les HAP retrouvés dans les sédiments sont essentiellement issus de sources pyrolytiques, du fait que les LMW ne représente en général pas plus de 10% de la totalité des HAP mesurés (Fig.14 et 15).

(ii) Indice 2 : Pourcentage des HAP marqueurs d'origine pyrolytique/HAP marqueurs d'origine pétrolières

Les composés d'origine pétrogénique contiennent souvent des composés plus stables thermodynamiquement, comme le naphtalène, le fluorène et le phénanthrène, tandis que le fluoranthène et le pyrène sont des marqueurs de HAP d'origine pyrolytique (Colombo *et al.*, 1989 ; Doong et Lin, 2004 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997).

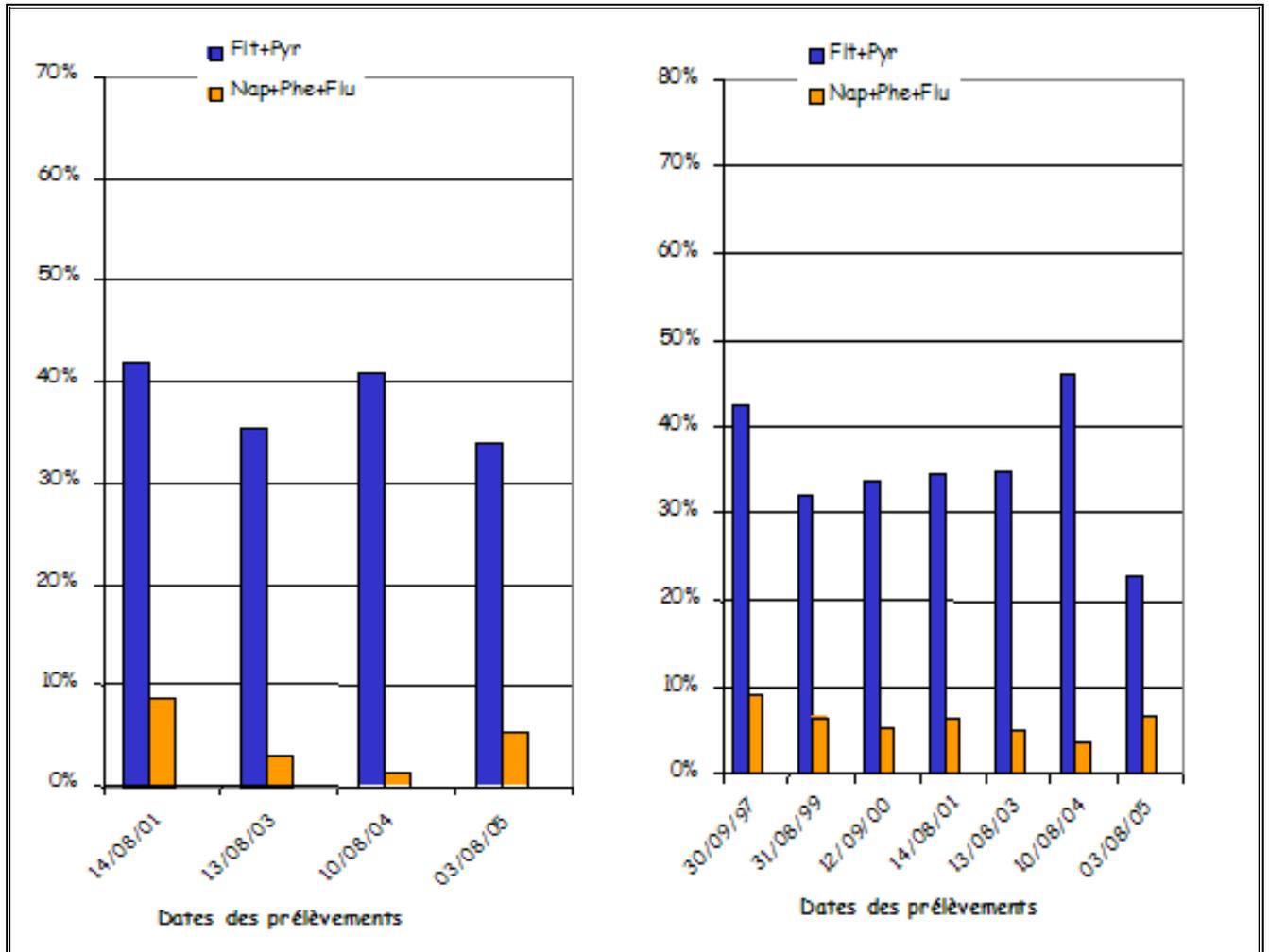


Fig. 16. : Proportion entre les différents groupes de HAP marqueur d'origine à **La cluse et mijoux** selon les dates de prélèvements

Fig. 17. : Proportion entre les différents groupes de HAP marqueur d'origine à **Arçon** selon les dates de prélèvements

Le taux de [fluoranthène + pyrène] domine largement le taux de [Naphtalène+ Phénanthrène+Fluorène] retrouvés dans les sédiments que cela soit à La cluse et mijoux (33,96 à 41,83% contre 1,35 à 8,58%) ou à Arçon (22,72 à 45,93% contre 3,43 à 9,02%) (Fig.16 et 17). Ces résultats semblent confirmer que les HAP présents dans les sédiments de l'aire de Pontarlier proviennent de sources pyrolytiques.

(iii) Indice 3 : [Phénanthrène]/[Anthracène]

Des rapports en Phe/Ant >10 dans les sédiments sont indicateurs principalement de contaminations d'origine pétrogénique, tandis que ceux ayant un rapport Phe/Ant <10 sont typiques d'une contamination pyrolytique (Budzinski *et al.*, 1997) ; (Yang, 2000).

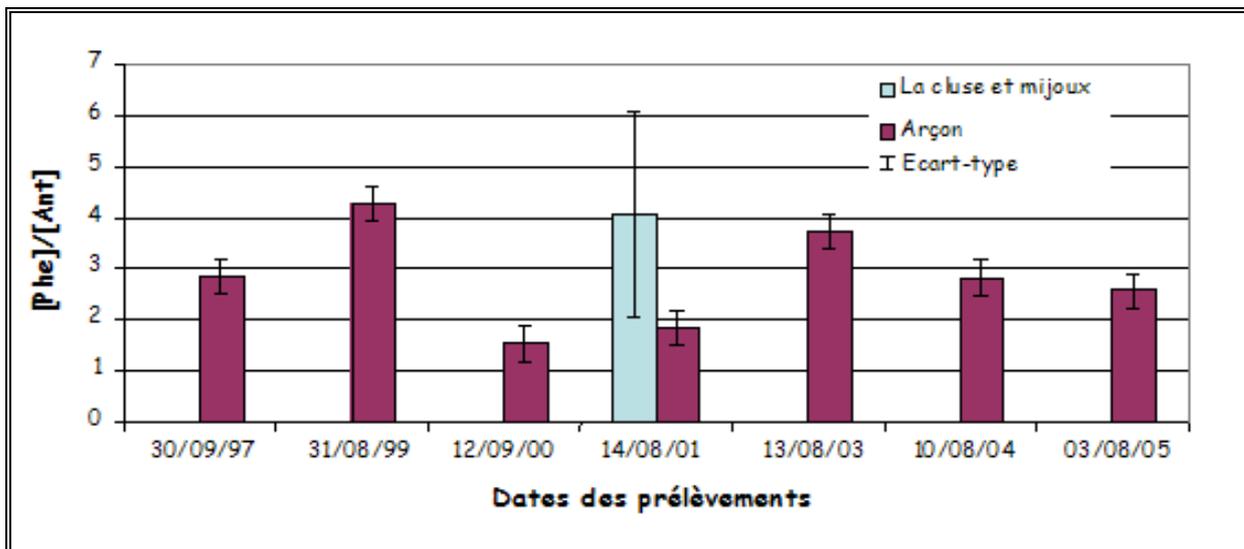


Fig. 18. : Variation du rapport Phénanthrène/Anthracène selon les dates et lieux de prélèvement

Dans cette étude, les rapports Phe/Ant s'échelonnent de 1,54 à 4,27 ce qui indique que les HAP contaminant les sédiments sont d'origine pyrolytiques (Fig.18). Un rapport égal à 0 signifie que l'un des composés étudié présente une concentration inférieure à la limite de quantification par HPLC.

(iv) Indice 4 : [Fluoranthène]/[Pyrène]

Un rapport de Fluoranthène/Pyrène ≥ 1 est lié à des origines pyrolytiques alors que des valeurs de ce rapport inférieures à 1 sont attribuées à une source pétrogénique (Doong et Lin, 2004).

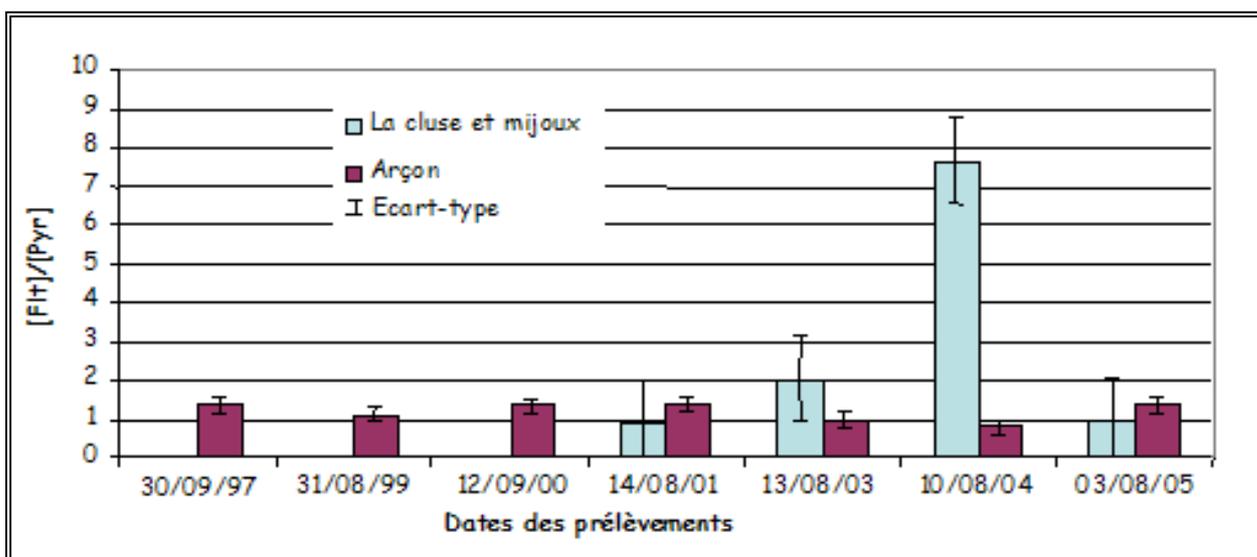


Fig. 19. : Variation du rapport Fluoranthène/Pyrène selon les dates et lieux de prélèvement

Les rapports de Fluoranthène/Pyrène obtenus (Fig.19) s'échelonnent de 0,92 à 7,64, indiquant nettement une source de contamination pyrolytique du sédiment.

Indice 5 : Chrysène/Benzo(a)anthracène

Le chrysène et le Benzo(a)anthracène sont tous deux issus d'un processus de combustion si leur rapport est inférieur à 1 (Colombo *et al.*, 1989).

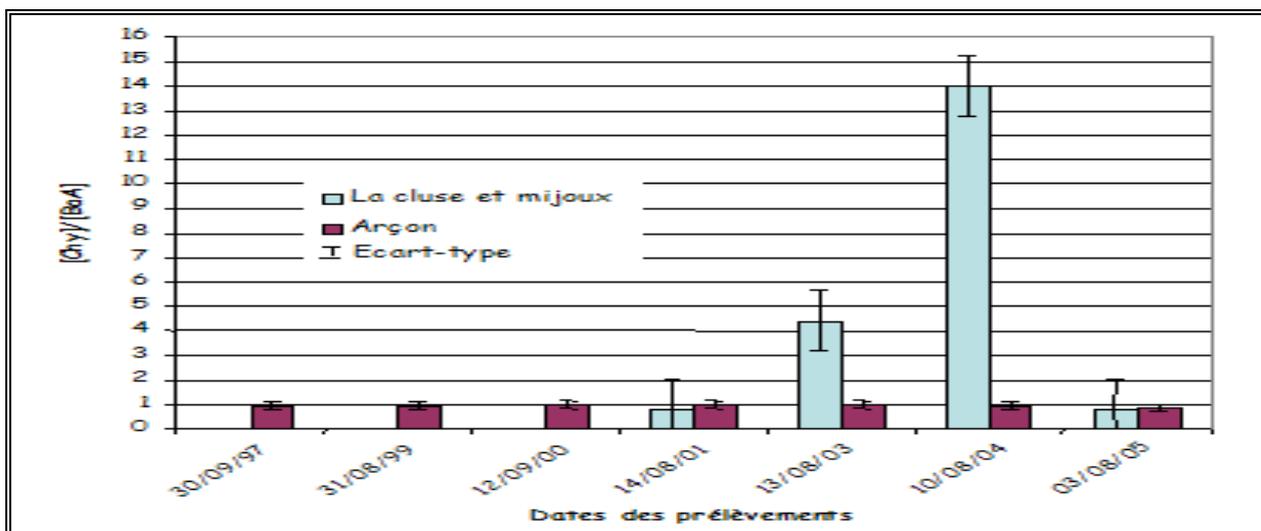


Fig. 20. : Variation du rapport Chrysène/Benzo(a)anthracène selon les dates et lieux de prélèvement

Les sédiments étudiés présentent des rapports majoritairement inférieurs à 1 (Fig.20). Ce qui semblerait appuyer une origine pyrolytique des contaminations. Sauf, en 2003 et 2004 pour La cluse et mijoux les rapports deviennent surprenants car bien supérieurs à 1.

(v) Conclusion globale sur les indices

Les indices 1 à 4 indiquent nettement que les HAP présents sur le bassin d'étude sont d'origine pyrolytique. En ce qui concerne l'indice 4, les deux HAP utilisés pour le calcul sont deux marqueurs spécifiques de contamination d'origine pyrolytique. L'indice 5 apparaît comme étant moins spécifique, cet indice est basé en partie sur les concentrations en chrysène, or, dans la littérature, les avis concernant les sources du chrysène sont partagés. Rocher et Moilleron, (2007) penchent pour une origine pyrolytique, tandis que Doong et Lin, (2004) classent cet HAP dans ceux marqueurs d'une origine pétrogénique. L'importance d'utiliser une batterie d'indices différents est ici mise en exergue, car si seul l'indice 5 avait été calculé, la conclusion sur les sources en HAP aurait été différente.

Tab. 8. : Bilan des indices

	Origine Pyrolytique	Origine Pétrogénique
<u>Indice 1</u> : %LMW/%HMW	+++	/
<u>Indice 2</u> : % [Flt+Pyr]/% [Nap+Phe+Flu]	+++	/
<u>Indice 3</u> : Phe/Ant	+++	/
<u>Indice 4</u> : Flt/Pyr	++++	/
<u>Indice 5</u> : Chy/BaA	+	/

L'ensemble des indices convergent vers la même conclusion : les HAP présents dans les sédiments du bassin d'étude de Pontarlier sont d'origine pyrolytique (Tab. 8). L'objectif va être désormais d'identifier les sources de ces contaminations pyrolytiques. La démarche d'identification de ces sources pyrolytiques potentielles va être basée par une étude du tissu socio économique du bassin de Pontarlier.

II.3.2 Sources potentielles en HAP du bassin d'étude

Trois sources potentielles en HAP d'origine pyrolytiques vont être examinées :

- La circulation automobile
- Le chauffage résidentiel
- Les émissions industrielles

II.3.2.1. Circulation automobile

Pontarlier est le 3^{ème} pôle industriel et commercial du Doubs, ce qui génère un flux automobile important (DDE, 2005) :

Sur la RN 57 liant Besançon à Pontarlier la moyenne journalière observée atteint 17700 véhicules sur la globalité du trajet, avec des pointes à 22000 véhicules au niveau du bassin d'emploi de Pontarlier. Ces valeurs diminuent à 9000 véhicules jusqu'à la frontière Suisse.

La RD 437 présente la particularité de suivre le cours du Doubs de sa source à Morteau et présente une moyenne journalière annuelle de 4900 véhicules.

La circulation automobile contribue à 12% aux émissions de HAP dans l'atmosphère (CITEPA, 2003). En effet, une combustion incomplète des hydrocarbures se réalise dans les véhicules. Ils sont donc connus pour produire des HAP (Rogge *et al.*, 1993). Cette source de HAP est typique des aires urbaines, que cela soit en Algérie (Yassaa *et al.*, 2001), au Danemark (Nielsen, 1996), ou même au Brésil (Vasconcellos *et al.*, 2003).

Le marché français automobile est dominé par les diesels (67,4% des ventes en 2003). Entre 1990 et 2003, la part de marché du diesel a augmenté de 34,4% (ADEME, 2004).

Lors du calcul d'indices permettant de différencier l'origine des émissions en HAP entre diesel et essence, il est logique de s'attendre à une domination du diesel. Trois types d'indices peuvent être utilisés pour déterminer la contribution du diesel ou de l'essence aux HAP contenus dans les sédiments.

L'indice Fluoranthène / (Fluoranthène+Pyrène) permet de distinguer les émissions des moteurs essence (0,40) et diesels (0,60 à 0,70) (Kavouras *et al.*, 2001).

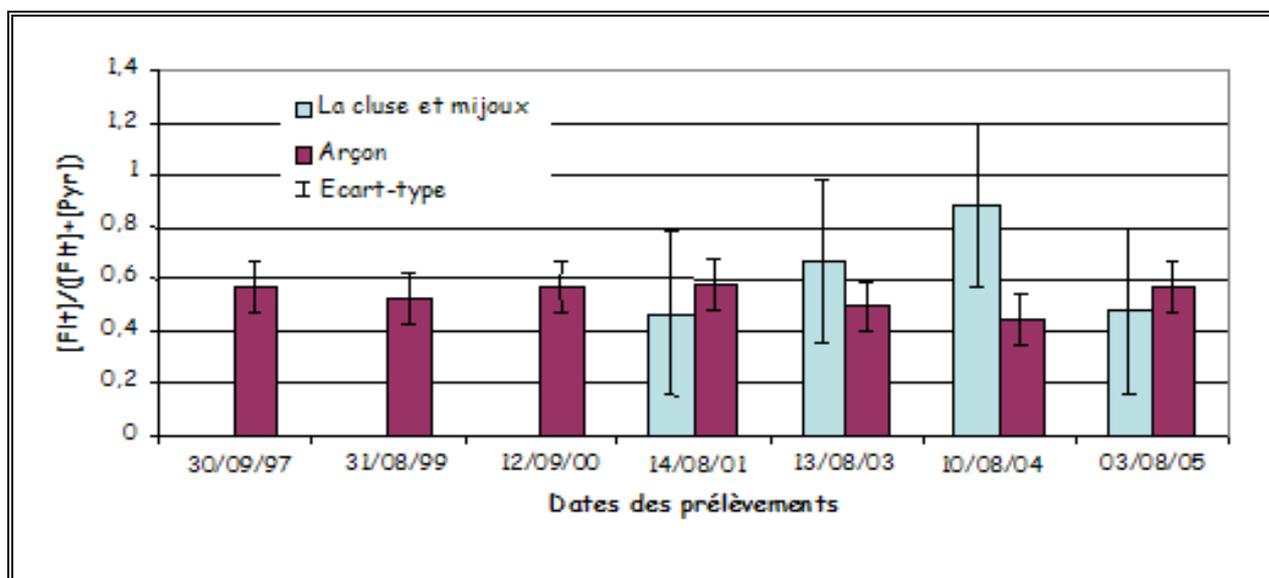


Fig. 21. : Variation du rapport Fluoranthène / (Fluoranthène+Pyrène) selon les dates et lieux de prélèvement

Les rapports Fluoranthène / (Fluoranthène+Pyrène) s'échelonnent de 0,44 à 0,88, avec une moyenne de $0,54 \pm 0,09$ pour Arçon et une moyenne de $0,62 \pm 0,31$ pour La cluse et mijoux (Fig.21). Ces valeurs indiquent une domination des émissions provenant des moteurs diesels.

(Khalili *et al.*, 1995), utilisent l'indice BaP/(BaP+Chy) qui est de respectivement 0,49 et 0,73 pour les émissions provenant des moteurs diesels et essence.

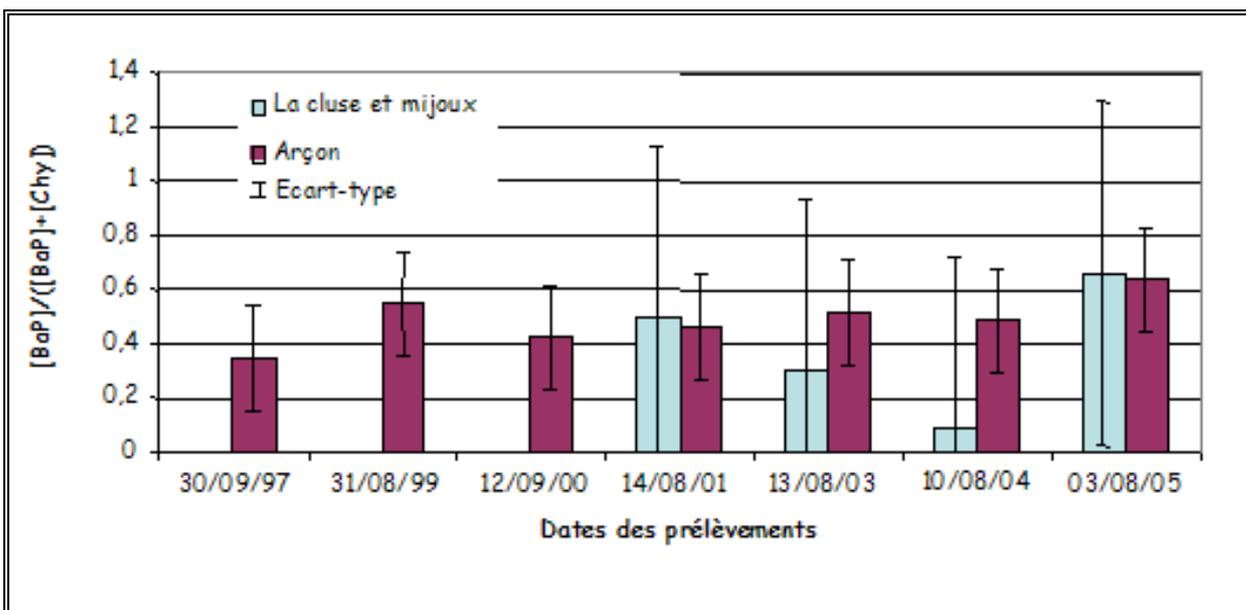


Fig. 22. : Variation du rapport Benzo(a)pyrène/(Chrysène+Benzo(a)pyrène) selon les dates et lieux de prélèvement

Les rapports BaP/(BaP+Chy) observés dans cette étude s'échelonnent de 0,09 à 0,66 (Fig.22). Les prélèvements d'Arçon possèdent une moyenne égale à 0,49 ce qui semble indiquer une contamination des sédiments par les émissions des moteurs diesels. La moyenne de La cluse et mijoux est de 0,39 et il n'existe pas dans la littérature de référence à cette valeur.

Selon (Kavouras *et al.*, 2001), l'indice IP/(IP+BghiPL) de 0,35 à 0,70 sont marqueurs de contamination en HAP par des moteurs diesels.

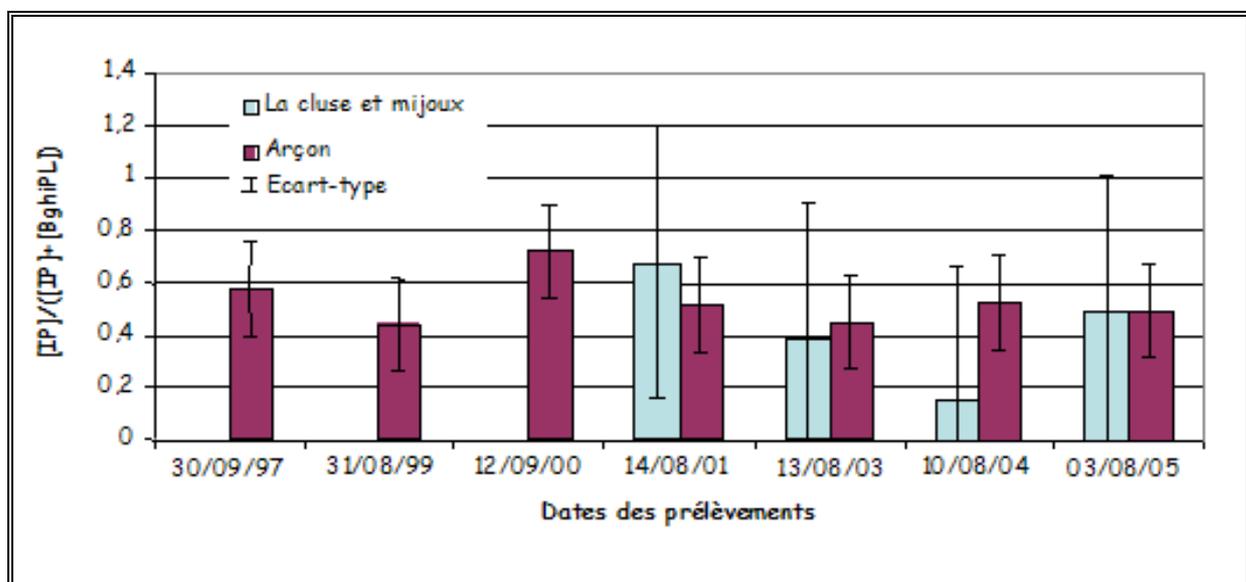


Fig. 23. : Variation du rapport Indéno(1,2,3-cd)pyrène/(Indéno(1,2,3-cd)pyrène+Benzo(g,h,i)pérylène) selon les dates et lieux de prélèvement

Les rapports IP/(IP+BghiPL) observés dans cette étude s'échelonnent de 0,14 à 0,71 (Fig.23). La majorité des prélèvements montre des valeurs supérieures à 0,35, ce qui semble correspondre à une contamination des sédiments par les émissions des moteurs diesels.

II.3.2.2. Chauffage urbain

Dans le Haut-Doubs, les modes de chauffages font une grande place (80%) à ceux qui sont potentiellement émetteurs de HAP (Fig.24) (INSEE, 1999). Cette source en HAP est liée à la densité de population, donc les émissions de HAP par cette source seront plus fortes autour des plus grandes agglomérations. Or, Pontarlier comptait 51552 habitants et 27897 logements dont 22% de résidences secondaires en 1999 (INSEE, 2007). D'après le CITEPA, le résidentiel représente 85% des émissions de HAP en France en 2003.

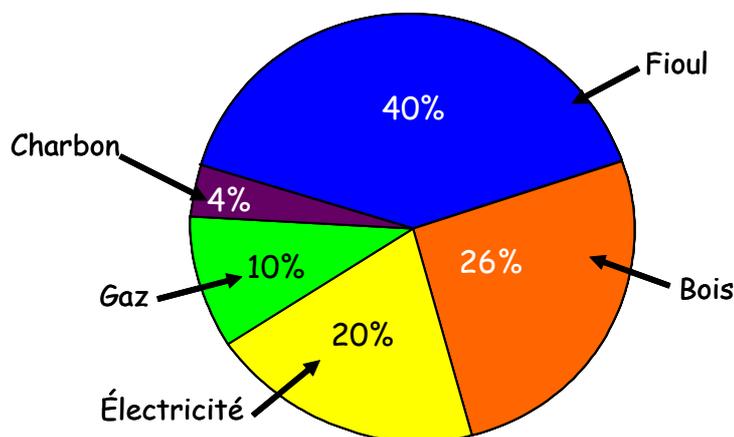


Fig. 24. : Répartition en pourcentages des différents modes de chauffage dans le Haut-Doubs

Les modes de chauffage émettant le plus de HAP sont par ordre décroissant le bois, le charbon, le fioul et le gaz (Hong *et al.*, *Acceptée* ; Suess, 1976 ; Wu *et al.*, 2007).

Donc, le bois, première source émettrice de HAP est le deuxième mode de chauffage du Haut – Doubs.

Une étude réalisée par le Regroupement montréalais pour la qualité de l'air (RMQA, 1998) portant sur les impacts santé et environnement de la pollution atmosphérique dans la grande région de Montréal identifiait le chauffage au bois comme l'une des sources majeures de pollution atmosphérique. Pour les HAP, les niveaux moyens mesurés pour une journée complète ($76,8\text{ng/m}^3$) au site influencé par le chauffage au bois étaient supérieurs à ceux du centre ville de Montréal (40ng/m^3) influencé surtout par les émissions automobiles. Ce mode de chauffage est utilisé par près de 100 000 ménages montréalais, soit 12% de l'ensemble des ménages vivant sur l'île de Montréal.

Le matériel utilisé pour la combustion du bois a lui aussi un impact sur les émissions en HAP de ce mode de chauffage. Ainsi, une automobile moyenne (18000 km/an) équivaut aux émissions de particules:

- d'un poêle non recommandé qui fonctionne 9 heures
- d'un poêle recommandé par la norme NF – chauffage qui fonctionne pendant 2,5 jours

Le chauffage résidentiel possède des émissions en HAP limitées à la saison froide, mais sur le même temps il pollue comparativement plus que la circulation automobile.

Les émissions de HAP issus du chauffage provenant de l'amont d'Arçon pourront éventuellement être dispersées vers ce point de mesure par le biais des vents dominants de Sud-Ouest, ce qui pourrait expliquer la plus forte accumulation de HAP en aval. Une bonne partie des émissions apparaît se redéposer rapidement comme l'indique la corrélation entre la forte teneur en HAP dans les sols et la proximité de la source émettrice (Vogt *et al.*, 1987).

II.3.2.3. Incinérateur et industries

Le bassin d'étude situé entre La cluse et mijoux et Arçon s'étend sur les communes d'Arçon, La cluse et mijoux, Dommartin, Doubs, Houtaud, Pontarlier et Vuillecin. Cette aire comprend 972 entreprises, dont 159 font parties du secteur Industrie (CCI, 2007).

Toutes les industries sont productrices de HAP, notamment par leur mode de chauffage, l'utilisation de solvants, et de produits du traitement du bois.

Les industries du bassin d'étude sont réparties entre 72 types, dont 9 sont plus susceptibles d'émettre des HAP. Ces 9 types d'industries sont reliés au bois, aux matières plastiques et aux hydrocarbures (Annexe 3).

Ces industries sont principalement réparties autour de La cluse et mijoux, Vuillecin et Houtaud (Fig.25).

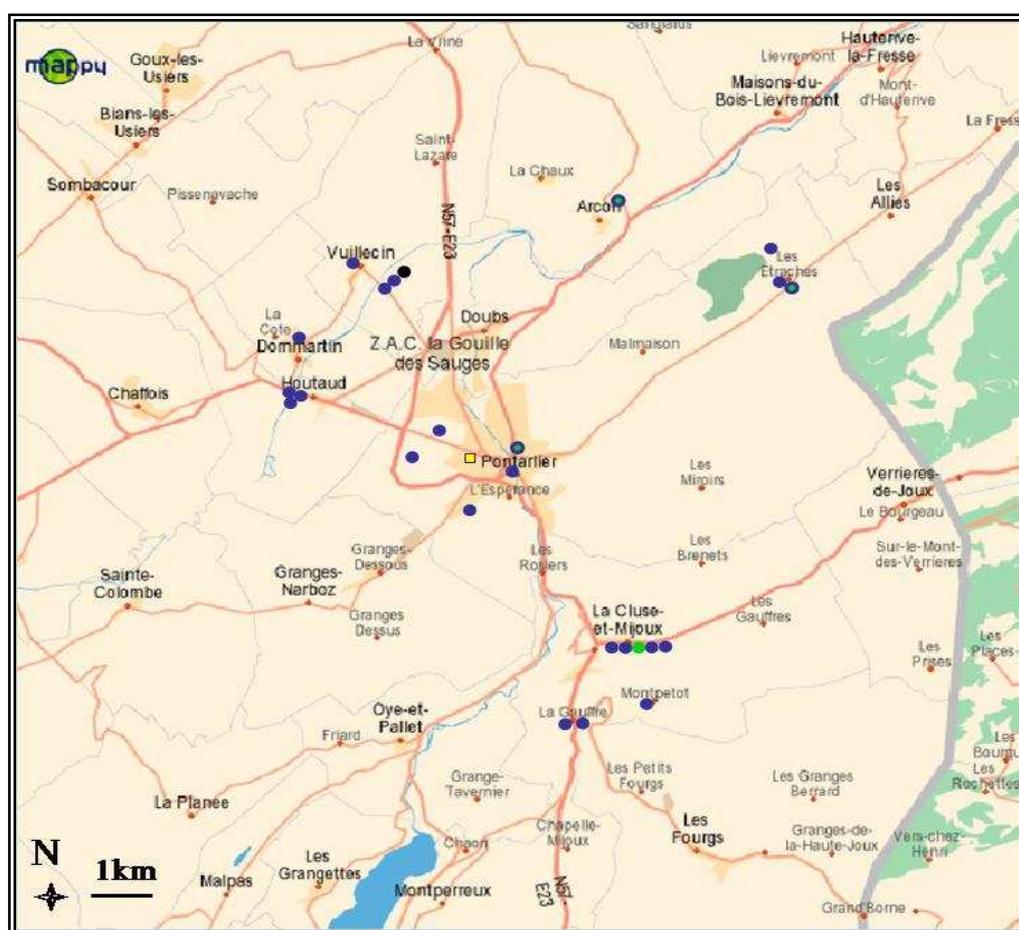


Fig. 25. : Positionnement des industries du bassin de Pontarlier

Légende : ● Bois ● Plastiques ● Bois + Plastiques
● Hydrocarbures ■ Incinérateur

Un incinérateur d'ordures ménagères est présent sur Pontarlier. Le traitement des fumées a été modernisé en 2004 de façon à respecter les dispositions de l'arrêté du 20 septembre 2002 (JORF, 2002). Dans cet arrêté il n'est nullement fait mention de valeurs limites de rejets atmosphériques pour les installations d'incinération concernant les HAP. Le respect intégral de cet arrêté ne veut pas pour autant dire que cet incinérateur n'émet pas de HAP.

Les incinérateurs de déchets municipaux peuvent être une source significative de HAP (Besombes *et al.*, 2001 ; Le Forestier et Libourel, 1998).

Le four à grille mobile de Pontarlier possède une capacité de 5 tonnes par heure (SMETOM, 2007), pour ce type de four la norme d'émission des poussières totales est de 500 mg/m³ (JORF, 2002). Dans cet incinérateur les fumées sont traitées par un procédé semi-humide et un électrofiltre (SMETOM, 2007). Ces modes de traitements laissent passer, tout en respectant la norme, des fumées riches en matière organique sur lesquelles vont se fixer les HAP (Le Forestier et Libourel, 1998).

Dans l'aire de Pontarlier, ces fumées peuvent se disperser sous influence du vent dominant de Sud-ouest, vent porteur de pluie (Greenpeace, 2007). La pluie peut éventuellement précipiter les HAP atmosphériques sur le sol (Fig.26).

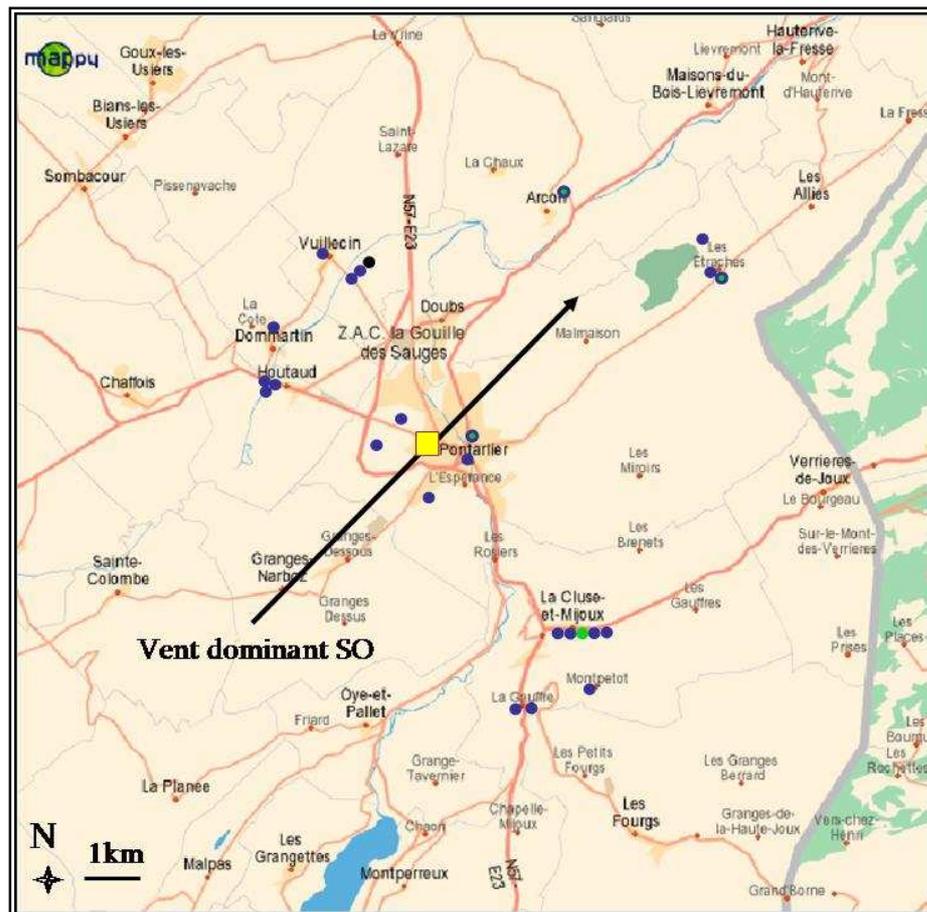


Fig. 26. : Influence du vent dominant sur la dispersion des fumées d'incinération

Légende :
● Bois ■ Plastiques ● Bois + Plastiques
● Hydrocarbures Incinérateur

Yang et Chen, (2004), ont étudié les émissions en HAP dans l'aire urbaine de Taiwan. En appliquant un modèle de dispersion aux émissions d'un incinérateur ils se sont rendus compte que la contribution aux HAP atmosphériques provenant de l'incinérateur n'était pas significative. Ils ont constaté que les profils en HAP provenant des incinérateurs sont très similaires aux profils en HAP de l'atmosphère provenant d'autres sources de contamination (chauffage, circulation automobile, etc). Ils ont conclu que l'impact des incinérateurs sur le contenu en HAP gazeux et particulaire de l'atmosphère peut être surestimé.

Cependant, l'influence du fonctionnement de l'incinérateur peut être discuté. Le mode d'évacuation des fumées et la température de combustion des déchets semblent être des paramètres primordiaux permettant d'expliquer l'accroissement du taux de HAP près du site d'incinération (Besombes *et al.*, 2001).

Dans une aire urbaine, les émissions en HAP d'un Incinérateur d'ordures ménagères semblent être une part mineure de la pollution atmosphérique (Besombes *et al.*, 2001).

En dehors de l'incinérateur dont l'importance des émissions en HAP peut être modérée par le fait qu'elles ressemblent aux émissions provenant d'autres sources, les HAP natifs de la pollution industrielle peuvent possiblement jouer un rôle dans la contamination des sédiments du Doubs.

Ainsi, dans les industries présentes sur le bassin de Pontarlier, une entreprise de construction de chaussées routières et de sols sportifs réside à Vuillecin. Du fait de son activité, le Sacer Paris-nord-est utilise des hydrocarbures sous forme de bitumes, asphalte, gomme de pneus usagés sous forme de granulats...

Les sols sportifs peuvent être issus de la valorisation de pneus usagés (contenant des HAP de faible poids moléculaires). Les recherches effectuées par les fabricants ne font pas état de diffusion de polluants dans l'environnement à partir de ses sols (Aliapur, 2007).

Les chaussées routières sont constituées de quatre parties différentes. Trois d'entre elles peuvent contenir des dérivés de produits pétroliers. Ces trois types de couches peuvent par percolation de l'eau de pluie relâcher des HAP dans l'environnement, et lors de leur application à chaud émettre des HAP dans l'atmosphère (INERIS, 2005). En France, 95% des routes sont réalisées avec des enrobés (cailloux, gravillons, sables liés par le bitume) ou des enduits bitumeux, or les bitumes sont constitués de fractions lourdes d'hydrocarbures saturés, de HAP, d'asphaltènes et de résines. Le bitume est chauffé à plus de 100°C pour le besoin de la réalisation des routes, et lors de son emploi le bitume pour empêcher sa rigidification est conservé à une température élevée (GPB, 2007). Les vapeurs émises lors de ces opérations contiennent des HAP (Gate *et al.*, 2006). Elles vont pouvoir soit partir dans l'atmosphère (Okona-Mensah *et al.*, 2005), soit se redéposer dans et sur les chaussées routières (Marczynski *et al.*, 2006).

Les infrastructures routières sont conçues pour collecter les précipitations et les transporter vers les collecteurs d'eaux usées, voir les rivières et fleuves par ruissellement. Ces chaussées peuvent aussi charger l'eau de pluie en polluants, dont les HAP, lorsque celle-ci percole au travers des différentes couches composant les chaussées (Göbel *et al.*, 2007).

III. Conclusion

Les 16 HAP, dont la prise en compte est recommandée pour les études environnementales, possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérigènes. L'analyse bibliographique a montré que leurs taux d'accumulation dans les organismes vivants vont diminuer au fur et à mesure de la complexification des chaînes alimentaires. Les sources principales en HAP sont anthropiques, et proviennent majoritairement des phénomènes de combustions incomplètes. Le compartiment biologique concentrant le plus les HAP est l'atmosphère. Les HAP peuvent s'y retrouver sous forme gazeuse et particulaire. Sous ses deux formes, ils pourront alors se transférer vers les plantes, le sol et les cours d'eau (majoritairement adsorbés sur les sédiments).

Les contaminations en HAP observées dans les sédiments du Doubs peuvent donc s'expliquer par l'émission dans l'atmosphère de composés issus de combustions incomplètes. L'étude menée sur le bassin versant de Pontarlier a permis de vérifier cette hypothèse. Au cours de cette étude, une série de cinq indices discriminants, facile d'utilisation ont confirmé que les HAP présents sur le bassin de Pontarlier étaient vraisemblablement issus de sources multiples d'origines pyrolytiques. Une analyse socio-économique a ensuite permis d'identifier ces sources potentielles : l'incinérateur, les émanations dues au chauffage urbain, qui à Pontarlier présente une plus forte proportion de chauffage au bois, et ensuite éventuellement les industries de revêtements routiers. La proportion des émissions liée à l'incinérateur est difficile à évaluer en milieu urbain et l'impact des incinérateurs sur les émissions de HAP est souvent relativisé dans la littérature (Besombes et al., 2001, Yang et Chen, 2004).

La combustion de carburant par la circulation automobile, source typique des aires urbaines, a également été identifiée dans le cadre de cette étude. Une analyse plus précise de cette source a permis de mettre en évidence la prédominance des émissions de HAP provenant du diesel sur l'essence. En ce qui concerne la part de la circulation automobile dans la contamination par les HAP, la situation du bassin d'étude est commune à beaucoup d'aires urbaines mondiales. En Algérie et au Brésil par exemple, ce sont les émissions provenant des véhicules essence qui dominent ce type de source (Vasconcellos *et al.*, 2003 ; Yassaa *et al.*, 2001). Au Danemark, tout comme dans notre étude, ce sont les émissions dues aux véhicules diesels qui dominent largement les HAP de cette origine (2/3 des émissions, Nielsen, 1996)

Les sources potentielles qui ont été identifiées, concernent aussi bien les stations d'Arçon que de la Cluse et Mijoux. L'accumulation préférentielle des HAP observée dans les sédiments de la station d'Arçon peut à priori s'expliquer par l'analyse des vents dominants.

Cette étude a donc permis d'identifier, en prenant le bassin de Pontarlier comme modèle, la contamination des sédiments du Doubs par les HAP comme étant d'origine pyrolytique. Il conviendrait d'étendre la démarche analytique utilisée sur l'ensemble du Doubs afin de confirmer ces résultats. Il serait de même utile de créer de nouveaux points de mesures, notamment en aval du Doubs, et de calculer les indices obtenus sur les différentes mesures effectuées

En ce qui concerne les sources d'émissions des HAP, des études complémentaires pourraient être réalisées afin de confirmer les conclusions de cette étude. De façon à apprécier au mieux l'influence de l'incinérateur situé à Pontarlier sur la pollution en HAP il serait utile de réaliser une campagne de prélèvement d'échantillons de sols et de filtres atmosphériques pour doser précisément les rejets en HAP (en tenant compte des réserves qui peuvent exister concernant l'impact réel de cette source). Pour les HAP potentiellement issus des revêtements,

une mesure précise des émanations en HAP pourrait être réalisée de même qu'une analyse des eaux de ruissellement. En ce qui concerne les HAP issus des modes de chauffage, deux campagnes de mesures par l'intermédiaire d'un analyseur en continu, en été et en hiver, permettrait de quantifier l'impact réel du chauffage résidentiel sur les émissions en HAP.

L'accumulation des HAP dans les sédiments du Doubs semble donc liée à des activités humaines utilisant des combustibles fossiles ou des combustibles comme le bois susceptibles d'émettre des HAP dans l'atmosphère. Il devrait donc être possible, sous réserve d'identifier un milieu capable de stocker durablement les HAP, de réaliser une corrélation entre l'historique des activités anthropiques et des mode de vie dans le Doubs et les niveaux d'accumulation des HAP. Compte tenu du niveau de persistance (de quelques mois à quelques années) de ces composés dans l'environnement, seuls des milieux en perpétuelle condition d'anoxie, tel que les tourbières, pourraient répondre à cette étude. En effet, la demie vie des HAP est plus longue dans les sols en condition anoxique, que dans l'atmosphère ou les plantes où ils sont en présence d'oxygène (Wild et Jones 1995)

IV. Bibliographie

A

Accardi-Dey, A. et Gschwend, P.M. (2002). "Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments." *Environmental Science and Technology*. 36: 21-29.

ADEME (2004). "Les véhicules particuliers en France - Données de références". <http://www2.ademe.fr/servlet/getBin?name=87FE875227B106DF452EE204F2828BBA1137596870075.pdf> Site consulté le: 26 février 2007

Agence de l'eau, R.M.C (2002). "Guide technique N°7 - Pollution toxique et ecotoxicologie : Notions de base". 82 pages.

Agence de l'eau, R.M.C. (1999). "Etude diagnostic des rivières et nappes atteintes par la pollution toxique dans le bassin Rhône-Méditerranée-Corse : le Doubs et sa nappe alluviale": 29 pages.

Agence de l'eau, R.M.C. (2007). "Stations limnimétriques sur tout le bassin". <http://travail.rdbmrc.com/hydroreel2/listestation.php> Site consulté le: 12/02 2007

Ajoa, O. G., Adenuga, M. O et Lapido, J. K. (1988). Colorectal carcinoma in patients under the age of 30 years: A review of 11 cases. *Journal of the Royal College of Surgeons of Edinburgh*. 33: 277-279.

Albert, R. E., Miller, M. L., Cody, T., Andringa, A., Shukla, R. et Baxter, C. S. (1991). "Benzo(a)pyrene-induced skin damage and tumor promotion in the mouse." *Carcinogenesis*. 12: 1273-1280.

Aliapur (2007). "Aliapur : Filière française de valorisation des pneus usagés". <http://www.aliapur.fr> Site consulté le: 2 mars 2007

Amin, S., Hussain, N. et Brielman, H. (1984). "Synthesis and mutagenicity of dihydrodiol metabolites of benzo(b)fluoranthenes." *Carcinogenesis*. 6: 1023-1025.

Anderson, T. A., Hoylman, A. M., Edwards, N. T. et Walton, B. T. (1997). "Uptake of polycyclic hydrocarbons by vegetation : a review of experimental methods". Plant for environmental studies. Wang W., Gorsuch J. W. and Hughes J. S. Lewis Publishers, New York: 451-480.

B

Barber, J. L., Thomas, G.O., Kerstiens, G. et Jones, K.C. (2004). "Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs." *Environmental Pollution - Persistent Organic Pollutants*. 128: 99-138.

Belkessam, L., Lecomte, P. et Milon, V. (1998). "Comparaison inter laboratoire de résultats d'analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans un sol." *Déchets, Sciences et Techniques*. 12: 41 - 47.

Besombes, J-L., Maître, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stocklov, M. et Masclet, P. (2001). "Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator." *Atmospheric Environment*. 35: 6093 - 6104.

Binkova, B., Lewtas, J., Miskova, I., Rossner, P., Cerna, M., Mrackova, G., Peterkova, K., Mumford, J., Meyer, S. et Sram, R. (1996). "Biomarker studies in northern Bohemia." *Environmental Health Perspectives*. 104.

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

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

Bouloubassi, I., Mejanelle, L., Pete, R., Fillaux, J., Lorre, A. et Point, V. (2006). "PAH transport by sinking particles in the open Mediterranean Sea: A 1 year sediment trap study." *Marine Pollution Bulletin*. 52: 560-571.

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*. 58: 85 - 97.

C

Calvelo-Pereira, R., Camps-Arbestain, M., Rodriguez Garrido, B., Macias, F. et Monterroso, C. (2006). "Behaviour of [alpha]-, [beta]-, [gamma]-, and [delta]-hexachlorocyclohexane in the soil-plant system of a contaminated site." *Environmental Pollution - Soil and Sediment Remediation*. 144: 210-217.

CARSO (2007). "Détails de la réalisation des analyses". Communication personnelle du 20/02/07 par Noury, B.

Cavalieri, E. L. et Rogan, E. G. (1992). "The approach to understanding aromatic hydrocarbon carcinogenesis the central role of radical cations in metabolic activation." *Pharmacology & Therapeutics*. 55: 183-199.

Cavalieri, E., Rogan, E., Cremonesi, P., Higginbotham, S. et Salmasi, S. (1988). "Tumorigenicity of 6-halogenated derivatives of benzo(a)pyrene in mouse skin and rat mammary gland." *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*. 114: 10-15.

CCI (2007). "Liste des entreprises - Annuaire des entreprises du Doubs". http://doubs.aef.cci.fr/rechercheMulticritere/listeEntreprises/?p_debut=10 Site consulté le: 22 février 2007

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

CITEPA (2003). "Rapport d'inventaire national - Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la convention sur la pollution atmosphérique

transfrontalière à longue distance et de la directive européenne relative aux plafonds d'émissions nationaux (nec)". 19 pages.

CITI (Chemicals Inspection and Testing Institute). (1992). "Biodegradation and bioaccumulation: data of existing chemicals based on the CSCL Japan". Compilé sous la direction de la Chemical Products Safety Division, Basic Industries Bureau, Ministry of International Trade and Industry, Tokyo, Japon.

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

Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M. M. A. et Van Noort, P. C. M. (1998). "Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation." *Environmental Science and Technology*. 32: 966 - 970.

D

DDE (2005). "Les trafics routiers 2004." 29 pages.

Deutsch-Wenzel, R., Brune, H., Grimmer, G., Dettbarn, G. et Misfeld, J. (1983). "Experimental studies in rat lungs on the carcinogenicity and dose-response relationships of eight frequently occurring environmental polycyclic aromatic hydrocarbons." *Journal of the National Cancer Institute*. 71: 539-544.

DIREN (2004). "Suivi de la qualité du Doubs de la source à l'aval du Lac St Point - Recherche des sources de contamination : année 2003-2004." 63 pages.

DIREN (2006). "Protocole de prélèvement des sédiments". Communication personnelle du 27/11/06 par Rouault, J.-Y.

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

E

Emura, M., Richter-Reichhelm, H. B., Schneider, P. et Mohr, U. (1980). "Sensitivity of Syrian golden hamster fetal lung cells to benzo(a)pyrene and other polycyclic hydrocarbons *in vitro*." *Toxicology*. 17: 149-155.

F

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

Franck, A. P., Landrum, P. F. et Eadie, B. J. (1986). "Polycyclic aromatic hydrocarbon : Rates of uptake, depuration and biotransformation by Lake Michigan (*Stylodrilus heringianus*)." *Chemosphere*. 15: 317-330.

Fritz, W. (1983). "Untersuchungen zum Verhalten von benzo(a)pyren im Boden und zum Übergang aus dem Boden in Erntegüter." Zentralblatt Mikrobiologie. 138: 605-616.

G

Gate, L., Langlais, C., Micillino, J.-C., Nunge, H., Bottin, M.-C., Wrobel, R. et Binet, S. (2006). "Bitumen fume-induced gene expression profile in rat lung." Toxicology and Applied Pharmacology. 215: 83 - 92.

Girard, A. (2005). Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la rivière "Doubs" - Stratégie de réduction de la pollution - Etude de Mouthé à Clairbief: 42 pages + annexes.

Glatt, H., Wameling, C., Elsberg, S., Thomas, H., Marquardt, H., Hewer, A., Phillips, D., Oesch, F. et Seidel, A. (1993). "Genotoxicity characteristics of reverse diol-epoxydes of chrysene." Carcinogenesis. 14: 11-19.

Göbel, P., Dierkes, C. et Coldewey, W.G. (2007). "Storm water runoff concentration matrix for urban area." Journal of Contaminant Hydrology. 91: 26 - 42.

GPB (2007). "Le Bitume : utilisations - applications". http://www.bitume.info/rub_bitume_C2.htm Site consulté le: 2 mars 2007

Greenpeace (2007). "La France de l'incinération". <http://www.greenpeace.fr/incinerateurs/detail.php?id=Pontarlier> Site consulté le: 23 février 2007

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

H

Hermann, M. (1981). "Synergistic effects of individual polycyclic aromatic hydrocarbons on the mutagenicity of their mixture." Mutation Research. 90: 399-409.

Hong, H.S., Yin, H.L., Wang, X.H. et Ye, C.X. "Seasonal Variation of PM10-bound PAHs in the Atmosphere of Xiamen, China." Atmospheric Research. In Press, Accepted Manuscript.

Horton, A. W. et Christian, G. M. (1974). "Cocarcinogenic versus incomplete carcinogenic activity among aromatic hydrocarbons: contrast between chrysene and benzo(b)trityphenylene." Journal of the National Cancer Institute. 53: 1017-1020.

Howsam, M., Jones, K.C. et Ineson, P. (2001). "PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. II: uptake during a growing season." Chemosphere. 44: 155-164.

HSDB (2000). "Indeno(1,2,3cd)pyrene". <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> Site consulté le: 27 novembre 2006

HSDB (2001a). "Dibenzo(a,h)anthracene". <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> Site consulté le: 27 novembre 2006

HSDB (2001b). "Fluorene". <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> Site consulté le: 27 novembre 2006

HSDB (2002). "Pyrene". <http://www.toxnet.nlm.nih.gov> Site consulté le: 27 novembre 2006

Hylland, K. (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) ecotoxicology in marine ecosystems." *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*. 69: 109-123.

I

IGN (2005). Carte géologique de Pontarlier.

INERIS (2005). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques". <http://www.ineris.fr> Site consulté le: 31 octobre 2006

INSEE (1999). "Recensement de la population 1999". <http://www.insee.fr> Site consulté le: 2 mars 2007

INSEE (2007). "Zoom sur un territoire - Chiffres clés - Zone d'emploi : Pontarlier". http://www.insee.fr/fr/insee_regions/f-comte/zoom/chif_cles/ze90/FZE904310.htm Site consulté le: 2 mars 2007

J

JOCE (1996). "Directive du Conseil n° 96/62/CE du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant." *Official Journal of the European Communities*. L 296.

JOCE (2004). "COMMISSION DIRECTIVE 2004/73/EC of 29 April 2004 adapting to technical progress for the 29th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances." *Official Journal of the European Communities*. L216: 308.

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

JORF (1997). "Décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées." *Journal Officiel de la République Française*. 286: 17822-17825.

JORF (1999). "NF ISO 13-877 (X 31-417) : Qualité du sol. Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Méthode par chromatographie liquide haute performance (HPLC)." *Journal Officiel de la République Française*.

JORF (2000). "XP X 33-012 : Caractérisation des boues . Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB)." *Journal Officiel de la République Française*.

JORF (2001). "Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles." *Journal Officiel de la République Française*.

JORF (2002). "Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux." *Journal Officiel de la République Française*: 30 pages.

K

Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D. et Oyola, P. (2001). "Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods." *Environmental Science and Technology*. 35: 2288 - 2294.

Khalili, N.R., Scheff, P.A. et Holsen, T.M. (1995). "PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions." *Atmospheric Environment*. 29: 533 - 542.

Kipopoulou, A. M., Manoli, E. et Samara, C. (1999). "Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area." *Environmental Pollution*. 106: 369-380.

Kraaij, R. H., Ciarelli, S., Tolls, J., Kater, B. et Belfroid, A. (2001). "Bioavailability of lab-contaminated and native polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod *Corophium volutator* relates to chemical desorption." *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20: 1716-1724.

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

L

LaVoie, E. J., Amin, S., Hecht, S. S., Furuya, K. et Hoffmann, D. (1980). "Identification of mutagenic dihydrodiols as metabolites of benzo(j)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene." *Cancer Research*. 40: 4528-4532.

Le Forestier, L. et Libourel, G. (1998). "Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors." *Environmental Science and Technology*. 32: 2250 - 2256.

Lecoq, S. (1993). "Cancer : les chemins détournés des hydrocarbures." *La Recherche*. 24: 1406-1407.

Lin, D. H., Zhu, L. Z., He, W. et Tu, Y. T. (2006). "Tea plant uptake and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and around air." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54: 3658-3662.

Loch, D.D., West, J.L. et Perlmutter, D.G. (1996). "The effect of trout farm effluent on the taxonomic richness of benthic macroinvertebrates." *Aquaculture*. 147: 37-55.

M

Marczynski, B., Raulf-Heimsoth, M., Preuss, R., Kappler, M., Kafferlein, H.U., Schott, K., Pesch, B., Mensing, T., Speckenheuer, A., Angerer, J. et Bruning, T. (2006). "PAH metabolites in urine and genotoxic effects in white blood cells of mastic asphalt workers exposed to fumes and aerosols of bitumen in a cross-shift study." *Toxicology Letters*. 164S: S1 - S324.

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

McLeese, D. W. et Burridge, L. E. (1987). "Comparative accumulation of PAHs in four marine invertebrates". Oceanic processes in marine pollution. Malabar, Florida: 109-118.

MEDD & Agence de l'eau (2003). "Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau (SEQ-Eau) - Grilles d'évaluation version 2". <http://sierm.eaurmc.fr/eaux-superficielles/fichiers-telechargeables/grilles-seq-eau-v2.pdf> Site consulté le: 22 janvier 2007

Michelin (2000). Atlas routier et touristique.

Moon, J.-W., Goltz, M.N., Ahn, K.-H. et Park, J.-W. (2003). "Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater." *Journal of Contaminant Hydrology*. 60: 307-326.

N

Newsted, J. et Giesy, J. J. (1987). "Predictive models for photoinduced acute toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*, Strauss Cladocera, Crustacea." *Toxicology & Chemistry*. 6: 445-461.

Nielsen, T. (1996). "Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city." *Atmospheric Environment*. 30: 3481 - 3490.

Nielsen, T., Jorgensen, H. E., Larsen, J. C. et Poulsen, M. (1996). "City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbon and other mutagens : occurrence, source and health effects." *Science of the Total Environment*. 189/190: 41-49.

O

Okona-Mensah, K.B., Battershill, J., Boobis, A. et Fielder, R. (2005). "An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution." *Food and Chemical Toxicology*. 43: 1103 - 1116.

Oleszczuk, P. et Baran, S. (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*Salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil." *Water and Soil Pollution*. 168: 91-111.

OMS (1998). "Environmental Health Criteria 202 : Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". <http://www.inchem.org/fullist.htm> Site consulté le: 29 novembre 2006

OMS (2004). "Guidelines for drinking-water quality". World Health Organization. Geneva. 366 pages.

P

Périat, G. et Degiorgi, F. (2003). Contamination en toxiques des cours d'eau jurassiens : Etat initial: 80 pages.

Petry, T., Schmid, P. et Schlatter, C. (1996). "The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." *Chemosphere*. 32: 639-648.

Piccardo, M.T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G. et Valerio, F. (2005). "Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Environmental Pollution*. 133: 293-301.

Platt, K. L., Pfeiffer, E. H., Petrovic, P., Friesel, H., Beermann, D., Hecker, E. et Oesch, F. (1990). "Comparative tumorigenicity of picene and dibenzo(a,h)anthracene in the mouse." *Carcinogenesis*. 11: 1721-1726.

Priemer, D. A. et Diamond, M. L. (2002). "Application of the multimedia urban model to compare the fate of SOCs in an urban and forested watershed." *Environmental Science and Technology*. 36: 1004-1013.

Q

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

R

RMQA (1998). *Pollution atmosphérique et impacts sur la santé et l'environnement dans la grande région de Montréal*: 355.

Rocher, V. et Moilleron, R. (2007). "Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain : approche automatisée." http://www.sisyphe.jussieu.fr/internet/piren/rapports/archives/2000/Theme_5/th5_rocher.pdf Site consulté le: 12 février 2007

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

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A. et Cass, G.R. (1993). "Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks." *Environmental Science and Technology*. 27: 636 - 651.

Roy, S., Pellinen, J., Sen, C.K. et Hanninen, O. (1994). "Benzo(a)anthracene and benzo(a)pyrene exposure in the aquatic plant *Fontinalis antipyretica*: Uptake, elimination and the responses of biotransformation and antioxidant enzymes." *Chemosphere*. 29: 1301-1311.

S

Santodonato, J., Howard, P. et Basu, D. (1981). "Health and Ecological Assessment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons". *Pathotox Publ.Park Forest South, Illinois*.364 pages.

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

SMETOM (2007). "Le centre de traitement et de valorisation des déchets ménagers du Haut - Doubs". <http://www.evolutiongraphique.fr/sites/smetom/frameuiom.htm> Site consulté le: 23 février 2007

Suess, M. J. (1976). "The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Science of The Total Environment*. 6: 239-250.

T

Tracey, G. A. et Hansen, D. J. (1996). "Use of biota-sediment accumulation factors to assess similarity of nonionic chemical exposure to benthically-coupled organisms of differing trophic mode." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 30: 467-475.

V

Van Hoof, P. L., Kukkonen, J. V. K. et Landrum, P. F. (2001). "Impact of sediment manipulation on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated and laboratory-dosed sediments by an oligochaete." *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20: 1752-1761.

Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S. et Carvalho, L.R.F. (2003). "Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo city, Brasil." *Atmospheric Environment*. 37: 3009 - 3018.

Verschueren, K. (1996a). "Anthracene". Van Nostrand Reinhold Co. New York. 214-217 pages.

Verschueren, K. (1996b). "Indeno(1,2,3cd)pyrene". Van Nostrand Reinhold Co. New York. pages.

Verschueren, K. (2001). "Pyrene". John Wiley and Sons Inc. New York. 186 pages.

Vogt, N.B., Brakstad, F., Thrane, K., Nordenson, S., Krane, J., Aamot, E., Koiset, K., Esbenson, K. et Steinnes, E. (1987). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air : statistical analysis and classification by SICMA method." *Environmental Science and Technology*. 21: 35-44.

W

Wang, Z., Fingas, M. et Page, D.S. (1999). "Oil spill identification." *Journal of Chromatography*. 843: 369 - 411.

Weyand, E. H. , Patel, S. et LaVoie, E. J. (1990). "Relative tumor initiating activity of benzo(a)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, naphthol(1,2-b)fluoranthene and naphthol(1,2-a)fluoranthene on mouse skin." *Cancer Letters*. 52: 229-234.

Wild, E., Dent, J., Thomas, G.O. et Jones, K.C. (2005a). "Direct Observation of Organic Contaminant Uptake, Storage, and Metabolism within Plant Roots." *Environmental Science and Technology*. 39: 3695-3702.

Wild, E., Dent, J., Thomas, G.O. et Jones, K.C. (2005b). "Real-Time Visualization and Quantification of PAH Photodegradation on and within Plant Leaves." *Environmental Science and Technology*. 39: 268-273.

Wild, S. R., Berrow, M. L., McGrath, S. P. et Jones, K. C. (1992). "Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge." *Environmental Pollution*. 76: 25-32.

Wild, S.R. et Jones, K.C. (1995). "Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment : a preliminary source inventory and budget." *Environmental Pollution*. 88: 91 - 108.

Wilson, S.C. et Jones, K.C. (1993). "Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) : a review." *Environmental Pollution*. 81: 229 - 249.

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

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

Wu, S.-P., Tao, S., Zhang, Z.-H., Lan, T. et Zuo, Q. (2007). "Characterization of TSP-bound *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons at rural and urban sites of Tianjin, China." *Environmental Pollution*. 147: 203-210.

Y

Yang, G.P. (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea." *Environmental Pollution*. 108: 163 - 171.

Yang, H.-H. et Chen, C.-M. (2004). "Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan." *Chemosphere*. 56: 879 - 887.

Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A. et Marino, F. (2001). "Particulate *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area." *Atmospheric Environment*. 35: 1843 - 1851.

Z

Zeng, E.Y. et Vista, C.L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Environmental Toxicology and Chemistry*. 16: 179 - 188.

Zhou, Y., Liu, R. et Tang, H. (2004). "Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various CaCl₂ solutions." *Journal of Colloid and Interface Science*. 270: 37-46.

ANNEXES

Annexe 1 : Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources naturelles dont ils peuvent être issus (Selon (INERIS, 2005))

A

Acénaphthène : constituant naturel du pétrole brut. Il est également présent dans les effluents de combustion libérés dans l'atmosphère lors d'incendies naturels ou d'éruptions volcaniques.

Anthracène : naturellement présent dans les combustibles fossiles (12 g/kg de charbon).

B

Benzo(a)pyrène : présent dans les combustibles fossiles, ses sources naturelles d'émission sont les éruptions volcaniques et les feux de forêt. Il est également synthétisé par les plantes, les bactéries et les algues.

Benzo(k)fluoranthène : présent dans les combustibles fossiles.

C

Chrysène : présent à des concentrations plus élevées que la plupart des autres HAP dans les combustibles fossiles tels que les huiles brutes et la lignite.

D

Dibenzo(a,h)anthracène : présent dans les combustibles fossiles.

F

Fluoréne : présent dans les combustibles fossiles.

I

Indéno(1,2,3-c,d)pyrène : présent naturellement dans les combustibles fossiles, les huiles brutes, les huiles de schistes. Il est contenu dans les feuilles de diverses espèces d'arbres à raison de 26 à 234 µg/kg, dans les feuilles de tabac de 18 à 38 µg/kg (HSDB, 2000), dans le terreau et le fumier de cheval, respectivement à des concentrations de l'ordre de 5 µg/kg et 50 µg/kg (Verschueren, 1996b). Il a d'autre part été détecté dans les algues. Sa présence naturelle dans l'environnement résulte également de feux de forêt et d'éruptions volcaniques.

**Annexe 2 : Classement par ordre alphabétique des HAP et détail des sources anthropiques
(Selon (INERIS, 2005))**

A

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

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

B

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

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

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

C

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

D

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

F

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

Fluorène : il est libéré dans l'atmosphère lors de la combustion d'huiles, d'essence, de fioul, de charbon de bois. Il est présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 1,6% (OMS, 1998)), dans les effluents de combustions incomplètes : fumée de cigarette, échappement automobile (véhicule essence : 4,3 à 7,5 µg/m³, véhicules diesels : 2,7 à 4,9 µg/m³) (HSDB, 2001b), émission d'incinérateurs d'ordures ménagères et dans les émissions des raffineries de pétrole (2,4 µg/m³ en France (OMS, 1998)).

I

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

N

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

P

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

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

**Annexe 3 : Liste des établissements industriels le plus susceptible d'émettre des HAP
(Selon (CCI, 2007))**

Activité	Type	Etablissement	Ville	Adresse
Bois Plastiques	Menuiserie bois et matières plastiques	Menuiserie charpente Girardet	Arçon	2 rue de padelot
Plastiques	Fabrication de pièces techniques en matière plastique	CIE Industrielle des plastiques	La cluse et mijoux	ZA
Bois	Fabrication de charpente et menuiserie	COFRECO	La cluse et mijoux	10 le moulin maugain
Bois	Exploitation forestière	Gagelin Alexandre	La cluse et mijoux	40 lieu dit La gauffre
Bois	Exploitation forestière	Masnada Denis	La cluse et mijoux	10 rue le petit bois
Bois	Exploitation forestière	Masnada Gérard	La cluse et mijoux	3 rue du petit bois
Bois	Sciage et rabotage du bois	Scierie des angles	La cluse et mijoux	4 lieu dit La gauffre
Bois	Exploitation forestière	Vallet Gérard	La cluse et mijoux	9 lotissement saint pierre
Bois	Exploitation forestière	Vallet Patrice	La cluse et mijoux	Montpetot
Bois	Exploitation forestière	Guyon François	Dommartin	3 rue de Courcelles
Bois	Sciage et rabotage du bois	Scierie Besson	Doubs	La grande oye
Bois	Sciage et rabotage du bois	Scierie Tournier	Doubs	27 rue de Besançon
Bois	Sciage et rabotage du bois	Scierie Tournier	Doubs	3 rue de Besançon
Bois	Exploitation forestière	Chauvin Georges	Pontarlier	2 clos boujour lieu dit les Etraches
Bois	Fabrication de meubles de cuisine	Delacroix	Pontarlier	60 rue de salins
Bois Plastiques	Menuiserie bois et matières plastiques	Drezet Aime	Pontarlier	2 lieu dit les Etraches
Bois	Exploitation forestière	Lambert Christian	Pontarlier	45 rue Chivreau

Activité	Type	Etablissement	Ville	Adresse
Bois Plastiques	Menuiserie bois et matières plastiques	Monin Emmanuel	Pontarlier	1 rue du canal
Bois	Travaux de charpente	Pavillon Tradibois	Pontarlier	5 rue Jules Mathez
Bois	Fabrication de meubles de cuisine	Rije	Pontarlier	9ter rue Pierre Dechanet
Bois	Exploitation forestière	Rolot Gilles	Pontarlier	Les près dessus Lieu dit les Etraches
Bois	Exploitation forestière	Vieille Petit Jeannick	Pontarlier	26 rue Bossuet
Bois	Fabrication de charpentes et menuiseries	Baud Christophe	Houtaud	8 rue de la grande oie
Bois	Exploitation forestière	Locatelli Gerald	Houtaud	Rue du stade
Bois	Sciage et rabotage du bois	Locatelli Jean- claude	Houtaud	6 rue du stade
Bois	Travaux de charpente	Charpente couverture Chopard J.F.	Vuillecin	ZI
Bois	Fabrication d'objets divers en bois	Chevenement Alain	Vuillecin	6 rue du pont rouge
Bois	Exploitation forestière	Poux Alain	Vuillecin	5bis rue de la louvière
Hydro -carbures	Construction de chaussées routières et de sols sportifs	Sacer Paris Nord Est	Vuillecin	Lieu dit au temple