

Danger à long terme des sites pollués aux hydrocarbures lourds (HAP)

Etat des connaissances et recommandations

Rapport établi sur mandat de l'OFEV

11 juillet 2017



Photo (Wehrer et al. 2011)

eOde

7 chemin de Mont-Riant
CH-2000 Neuchâtel
+41 (0)79 671 96 22
www.eode.ch

OFEV_Synthèse_HAP_rapport_eOde_Juillet_2017
Rapport

Mentions légales

Mandant

Office fédéral de l'environnement (OFEV), division Sols et biotechnologie, CH-3003 Berne

L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Mandataire

eOde Sàrl, 7 chemin de Mont-Riant, CH-2000 Neuchâtel

eOde est un bureau de conseils spécialiste des sites pollués et de la géostatistique environnementale.

Auteur

Hélène Demougeot-Renard

Accompagnement OFEV

Christiane Wermeille

Le présent rapport a été réalisé sur mandat de l'OFEV. Seul le mandataire porte la responsabilité de son contenu.

Table des matières

1.	Contexte et objectifs.....	9
2.	Cadre de l'étude.....	10
2.1.	Les hydrocarbures lourds.....	10
2.2.	Les sites pollués concernés en Suisse.....	10
2.3.	Le contexte réglementaire.....	11
2.4.	Le milieu souterrain et les zones de pollution.....	12
3.	Travail réalisé et moyens mis en œuvre.....	13
4.	Etat des connaissances actuelles.....	15
4.1.	Les HAP et autres composés constitutifs des hydrocarbures lourds.....	15
4.1.1.	Caractéristiques générales.....	16
4.1.2.	Propriétés physico-chimiques.....	16
4.1.3.	Toxicité.....	18
4.2.	Comportement dans l'environnement.....	25
4.2.1.	Interaction avec la matrice solide.....	25
4.2.2.	Dissémination par volatilisation et solubilisation.....	25
4.2.3.	Dégradation biologique.....	26
4.2.4.	Dégradation chimique.....	28
4.3.	Evolution à long terme dans la zone non saturée.....	31
4.4.	Evolution à long terme dans la zone saturée.....	33
4.5.	Les Composés aromatiques hétérocycliques NSO.....	39
4.5.1.	Caractéristiques générales.....	39
4.5.2.	Propriétés physico-chimiques.....	39
4.5.3.	Toxicité.....	40
4.5.4.	Importance dans les sources et les panaches de pollution.....	43
5.	Appréciation et recommandations.....	45
5.1.	Evaluation du danger à long terme des sites pollués aux hydrocarbures lourds.....	45
5.2.	Recommandations.....	45
5.2.1.	Une liste de substances à reconsidérer à moyen terme.....	45
5.2.1.	Des recherches à mener sur des sites suisses à court terme.....	46
5.2.1.	Des compléments d'investigation pour les sites actuels les plus sensibles.....	46

Figures

Figure 1 Structure des 16 HAP de la liste US EPA et d'une sélection de composés aromatiques hétérocycliques et alkylés (Lundstedt 2003).	16
Figure 2 Evolution des différents modes de rétention des HAP par une matrice solide en fonction du temps (d'après (Naidu, R. 2014)).	25
Figure 3 Voies générales de dégradation aérobie des HAP par des bactéries ou des champignons (Lundstedt 2003).	26
Figure 4 Voies d'oxydation de HAP par des champignons lignolytiques (« wood-rotting ») (Lundstedt 2003).	27
Figure 5 Voies de dégradation du pyrène par cométabolisme proposées pour des champignons (Lundstedt 2003).	27
Figure 6 Evolution des concentrations en HAP, HAP alkylés, cétones aromatiques et aldéhydes aromatiques durant l'oxydation d'échantillons de matrices solides contaminées aux hydrocarbures lourds (Biache et al. 2011).	29
Figure 7 Cinétique d'oxydation photochimique de l'anthracène en solution aqueuse et de production de sous-produits de dégradation (Mallakin, George Dixon, et Greenberg 2000).	29
Figure 8 Evolution de la somme des 16 HAP US EPA dans les différentes parcelles du site atelier de Homécourt (F) sur 4 ans : (a) photographie des parcelles, (b) schéma des types de matrices solides et végétation dans les parcelles, (c) graphe des concentrations en HAP en fonction du temps (d'après (Biache, C. 2010)).	31
Figure 9 Schéma conceptuel des transferts sous l'effet de la biodégradation et l'oxydation chimique dans un goudron de houille, du charbon et le terrain de l'ancienne cokerie de Homécourt (F). MO : matière organique, MOE : matière organique extractible au solvant, MOI : matière organique non extractible (kérogène) (d'après (Biache, C. 2010)).	32
Figure 10 Localisation de la source de créosote et du réseau de piézomètres multiniveaux de surveillance du site CFB de Borden (CA). Gauche : vue en plan XOY avec localisation du transect AA' ; droite : distribution verticale approximative des points d'échantillonnage le long du transect AA' (King et Barker 1999).	33
Figure 11 Modélisation par la loi de Raoult de la dissolution d'une source de créosote créée artificiellement dans le site expérimental CFB de Borden (CA). Illustration de l'évolution du débit massique (rapport entre le débit massique en g/jour actuel MD et le débit massique initial à l'enfouissement de la source MD ₀) d'une sélection de substances constitutives de la source en fonction du temps (Fraser et al. 2008).	34
Figure 12 Extension des panaches des substances : naphthalène (a), acénaphène (b), 1-méthyl-naphthalène (c), dibenzofurane (d), carbazole (e), biphenyle (f), fluorine (g), anthracène (h) et phénanthrène (i), à 4 intervalles de temps (de haut en bas : 2, 4, 10 et 14 ans), dans le site expérimental CFB de Borden (CA). Contours définis à partir des concentrations maximales mesurées dans les forages multiniveaux de surveillance du site. La localisation de la source de créosote est indiquée par 2 rectangles noirs (Fraser et al. 2008).	35
Figure 13 Extension du panache en naphthalène dans l'ancien site de traitement du bois de Hambourg (D) étudié par (D'Affonseca et al. 2011). Concentrations mesurées en octobre 2003 et modèle.	36
Figure 14 Concentrations en composés modélisées dans le panache au bout de 60 ans dans l'ancien site de traitement du bois de Hambourg (D). Valeurs modélisées dans un transect au centre du panache (cf. position du transect à la Figure 13) (D'Affonseca et al. 2011).	36
Figure 15 Simulation de l'évolution des conditions hydrogéochimiques dans le panache au cours du temps dans l'ancien site de traitement du bois de Hambourg (D). Valeurs simulées dans un transect au centre du panache (cf. position du transect à la Figure 13) (D'Affonseca et al. 2011).	37
Figure 16 Structure de 11 composés aromatiques hétérocycliques qui peuvent être retrouvés dans les pollutions aux hydrocarbures lourds.	39

Figure 17 Colonne de gauche : concentrations en HAP, BTEX et composés NSO (HET) observées le long de la ligne centrale des panaches des 3 sites étudiés par (Blum et al. 2011). Colonne de droite : concentrations les plus élevées par types de composés mesurées le long de cette ligne. Ancien centre de traitement du bois de Hambourg (a), ancienne usine à gaz (b), et ancienne décharge de Karlsruhe (c)..... 44

Tableaux

Tableau 1 Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste US EPA, d'après (Lundstedt 2003) et (Ranc, B. sous presse). Solubilités dans l'eau et pressions de vapeur mesurées à des températures de 20°C ou 25°C. Les propriétés des chloroéthènes sont fournies à titre de comparaison.	17
Tableau 2 Toxicité des 16 HAP de la liste US EPA. n.d. : non défini, - : pas d'information dans la littérature consultée. Les codes des mentions de danger et de classement de la cancérogénicité des substances sont définis au Tableau 3.	21
Tableau 3 Définition des codes des mentions de danger et des classifications de la cancérogénicité des substances. Classifications de l'Union Européenne, de l'OMS et de l'agence US EPA.....	23
Tableau 4 Classification des effets cancérogènes de mélanges contenant des HAP (Doonaert, B. et Pochard, A. 2006).....	24
Tableau 5 Propriétés physico-chimiques de 11 composés aromatiques hétérocycliques, d'après (Blum al. 2011), le site wikipedia et la base de données Pubchem. Solubilités dans l'eau et pressions de vapeur mesurées à des températures de 20 et 25°C (exception : 12.5 °C pour le thiophène). Les propriétés de quelques BTEX et du phénol sont fournies à titre de comparaison.	40
Tableau 6 Toxicité de 11 composés aromatiques hétérocycliques. n.d. : non défini, - : pas d'information dans la littérature consultée. Les codes des mentions de danger et de classement de la cancérogénicité des substances sont définis au Tableau 3. Les informations sur le benzène, l'éthylbenzène et le phénol sont fournies à titre de comparaison,	41

Annexes

Annexe 1 Bibliographie.....	49
-----------------------------	----

1. Contexte et objectifs

Un retour d'expérience sur 20 ans d'application de l'ordonnance sur les sites contaminés (OSites¹) révèle que les sites pollués aux hydrocarbures lourds, notamment aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), se trouvent rarement classés comme « sites contaminés, nécessitant un assainissement » (art.8 al. 2b OSites). Les HAP sont en effet des substances globalement peu solubles, qui ne se retrouvent généralement pas dans les eaux souterraines en aval hydraulique proche des sites, à des concentrations justifiant un assainissement (pas de dépassement des valeurs de l'Annexe 1 de l'OSites). Le classement des sites selon l'ordonnance se retrouve donc prioritairement guidé par les concentrations en des substances plus solubles, telles que les phénols et les hydrocarbures aromatiques monocycliques (BTEX), associées aux produits hydrocarbonés, qui sont rapidement atténuées (pas retrouvées dans les cas de pollution les plus anciens). Dans la plupart de ces cas, une importante réserve d'hydrocarbures persiste pourtant dans le milieu souterrain.

Les autorités d'exécution confrontées à ces situations ont des positions contrastées.

Certains cantons appliquent strictement l'OSites, en ne demandant pas de traitement de la source de pollution. Celle-ci reste en place, y compris dans des parcelles n'appartenant pas aux responsables de la pollution. Ces situations soulèvent des questions pour le futur : quel est le risque à long terme de laisser en place ces pollutions, même si actuellement aucun impact significatif n'a pu être observé sur les biens environnementaux à protéger ? En cas de projet de construction nécessitant une excavation des terrains, est-il justifié que le détenteur des parcelles concernées, non responsable de la pollution, ait à prendre en charge les frais d'élimination des terrains pollués (l'application de l'Art.32b bis de la loi sur la protection de l'environnement² pour obtenir une prise en charge des coûts par les responsables de la pollution étant délicate) ?

D'autres cantons s'écartent des objectifs fixés par l'OSites en exigeant une excavation des zones polluées des personnes responsables de la pollution. D'autres questions se posent dans ce cas : ces mesures se justifient-elles du fait d'un danger concret associé à la pollution ? L'égalité de traitement des sites pollués sur l'ensemble du territoire suisse n'est-elle pas rompue dans ces situations ?

Dans ce contexte, la section Sites contaminés de l'OFEV souhaite disposer d'informations lui permettant de réévaluer les conditions d'appréciation des sites pollués aux hydrocarbures lourds, dans le cadre légal en vigueur. L'objectif est de disposer d'un état des connaissances actuelles sur le comportement à long terme de ces substances, et sur le danger concret qu'elles constituent pour le futur si celles-ci ne sont pas maintenant retirées (ou traitées in situ).

L'objectif de l'étude est donc d'élaborer une synthèse des connaissances actuelles sur l'évolution à long terme des pollutions aux hydrocarbures lourds, et sur les risques toxicologiques associés. Ces informations serviront de base à une évaluation des dangers associés à ces sites, et à l'élaboration de recommandations quant aux mesures à prendre.

Le rapport est organisé en 6 parties. Après le présent chapitre d'introduction précisant le contexte et les objectifs de l'étude, les **chapitres 2 et 3** définissent les limites de l'étude et les moyens et ressources mis en œuvre. Le **chapitre 4** dresse un état des connaissances actuelles en s'attachant aux caractéristiques des HAP et à leur comportement à long terme dans le sol et les eaux souterraines, ainsi qu'aux composés aromatiques hétérocycliques récemment découverts comme constituants à part entière des pollutions hydrocarbonées. Le **chapitre 5** rassemble les recommandations qui peuvent être énoncées à la lumière de ces nouvelles connaissances, avant le **chapitre 6** de conclusion.

¹ OSites du 26.08.1008, RS 814.680.

² LPE du 7.10.1983, RS.814.01.

2. Cadre de l'étude

Le présent chapitre précise le type de pollutions étudiées et désignées par le terme « hydrocarbures lourds » dans le rapport, ainsi que les activités passées susceptibles d'avoir généré ces pollutions en Suisse. Les éléments de la réglementation permettant d'apprécier le danger associé à ces pollutions y sont également rappelés.

2.1. Les hydrocarbures lourds

Les cadastres des sites pollués recensent diverses activités ayant conduit à la production, l'utilisation ou le rejet de produits hydrocarbonés lourds. Ces produits sont des mélanges complexes issus de la distillation de la houille, ou bien du raffinage du pétrole. Certains sont des mélanges des produits des 2 origines.

Ces produits renferment des hydrocarbures peu volatils de poids moléculaires élevés, appartenant au groupe des composés aliphatiques organisés en chaînes linéaires, ramifiées, ou cycliques ; ou bien au groupe des composés aromatiques, formés de 1 ou plusieurs cycles de type benzénique³.

Ces produits contiennent également d'autres composés, tels que des composés hétéro-aromatiques (hétérocycles avec atomes de N, S et O), des composés phénoliques, des cyanures et éventuellement des métaux.

On recense au total une à plusieurs centaines de composés dans ces mélanges, mais ils se comptent probablement plutôt par milliers (Blum et al. 2011).

Ils se différencient par le type et la proportion de molécules hydrocarbonées de différents poids moléculaires, ainsi que par les autres substances présentes. De manière générale, on relève que les produits issus de la carbonisation du charbon renferment une majorité d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), tandis que les produits dérivés du pétrole sont constitués d'une majorité d'hydrocarbures aliphatiques. Les HAP contenus dans les produits dérivés de la houille sont en général non méthylés⁴, alors que c'est le cas de certains HAP constitutifs des produits issus du pétrole.

Les termes « produits hydrocarbonés lourds » et « hydrocarbures lourds » recouvrent l'ensemble des dénominations ci-après retrouvées dans la documentation suisse sur les sites et sols pollués, et notamment dans l'aide à l'exécution pour l'élaboration du cadastre des sites pollués (Wenger, C. et al., s. d.) : *goudrons, huile de goudron, créosote, goudron de houille, huile lourde, produits asphaltés, produits bitumineux, bitumes, substances bitumineuses, asphalte, émulsion de bitume, liants bitumineux.*

2.2. Les sites pollués concernés en Suisse

Les activités susceptibles d'avoir généré une pollution aux hydrocarbures lourds en Suisse, recensées dans les cadastres, sont :

- La production et la distribution d'électricité par les centrales à charbon,
- La production et la distribution de gaz par les usines à gaz et les centres de production de gaz à partir du charbon,
- Les raffineries de pétrole,
- L'industrie d'imprégnation du bois,
- Les activités de construction et de matériaux de construction, avec la mise en œuvre de produits asphaltés et bitumineux, ou l'imprégnation de bois,
- Les entreprises de charpenterie,

³ Définition : hydrocarbure plan possédant $4n + 2$ électrons délocalisables (n étant un entier naturel correspondant au nombre de cycles) dans un système cyclique, selon la règle de Hückel.

⁴ Des hydrogènes sont substitués par des groupes méthyles CH_3 .

- L'industrie chimique, avec la fabrication d'anti-fongiques et anti-parasitaires,
- Le commerce de gros de produits chimiques,
- Le commerce de gros de combustibles et carburants,
- Les activités de transport.

Les anciennes aires d'entreprises correspondant à ces branches d'activité, ainsi que celles pour lesquelles les HAP étaient clairement mentionnés comme « polluants » ont été recensées dans l'ensemble des cadastres des sites pollués de la Suisse, qui rassemblaient un total de 39'833 sites à la fin de l'année 2014. **On estime ainsi à 1'373 le nombre de sites où des hydrocarbures lourds ont pu être produits, utilisés, stockés ou rejetés, dont 207 nécessitant une investigation et 30 un assainissement.** Etant donné les nombreuses sources d'incertitude affectant ce recensement, cette estimation doit néanmoins être considérée comme un **simple ordre de grandeur**.

A ces aires d'entreprise s'ajoutent les anciennes décharges dans lesquelles les résidus de ces activités industrielles ont été déposés, et dont le nombre est difficile à estimer.

2.3. Le contexte réglementaire

La nécessité d'intervention sur les sites recensés dans les cadastres est déterminée par les cantons, - autorités d'exécution de l'OSites-, par comparaison des concentrations en substances mesurées dans l'environnement à des valeurs de référence. Ces valeurs concernent les eaux souterraines et de surface, l'air et le sol à usage agricole ou de loisir (Annexes 1 à 3 de l'OSites).

Les sites peuvent également relever de l'Ordonnance sur les déchets⁵ lorsque des terres sont excavées pour les besoins de projets de construction. Les concentrations en substances des matériaux excavés doivent alors respecter certaines valeurs limites pour être acceptées en décharge ou en centre de traitement.

Dans le cadre réglementaire actuel, l'impact des pollutions aux hydrocarbures lourds sur l'environnement est évalué à partir d'un nombre limité de substances constitutives de ces produits, pour lesquelles une valeur de référence a été définie. Il s'agit :

- *Pour les eaux (OSites, Annexe 1) :* de 13 HAP de la liste des 16 HAP prioritaires établie par l'US EPA⁶, soit, par ordre de poids moléculaire croissant : naphtalène, acénaphène, fluorène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(ah)anthracène, et indéno(1,2,3-cd)pyrène. Les 3 composés de la liste US EPA : acénaphylène , phénanthrène et benzo(ghi)pérylène ne sont donc pas pris en compte dans les eaux,
- *Pour l'air interstitiel des sols (OSites, Annexe 2) :* du naphtalène et du benzo(a)pyrène,
- *Pour les sols agricoles (OSites, Annexe 3, ch. 1) :* de la somme des 16 HAP⁷ de la liste US EPA et du benzo(a)pyrène,
- *Pour les sols des jardins et places de jeux (OSites, Annexe 3, ch. 2) :* de la somme des 16 HAP de la liste US EPA, du benzo(a)pyrène et de l'indice globalisant C₁₁-C₄₀ fournissant la somme des concentrations en hydrocarbures ayant 11 à 40 atomes de carbone,
- *Pour les matériaux d'excavation (OLED, Annexe 3) :* de la somme des 16 HAP de la liste US EPA, du benzo(a)pyrène et de l'indice globalisant C₁₀-C₄₀ fournissant la somme des concentrations en hydrocarbures ayant 10 à 40 atomes de carbone.

⁵ OLED du 04.12.2015, RS 814.600.

⁶ Agence de protection de l'environnement des Etats Unis.

⁷ Liste des 16 HAP US EPA, par ordre de poids moléculaire croissant : naphtalène, acénaphylène, acénaphène, fluorène, anthracène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

On note par ailleurs que des valeurs de référence sont également définies pour des substances non hydrocarbonées se retrouvant dans les mélanges complexes d'hydrocarbures lourds : métaux (eau, sol, matériaux d'excavation), cyanures (eau, matériaux d'excavation), BTEX (eau, air, sol, matériaux d'excavation), et phénols nitrés et chlorés (eau).

2.4. Le milieu souterrain et les zones de pollution

Dans le milieu souterrain, on distingue généralement la zone située au-dessus de la nappe d'eau souterraine, dite **zone non saturée (ZNS)**, de la zone située au-dessous, appelée **zone saturée (ZS)**. La zone non saturée inclut les sols pédologiques sur les premiers décimètres, puis des matériaux non consolidés (p.ex. sables, graviers, limons), et/ou des matériaux consolidés (p.ex. marnes, calcaires), sur des hauteurs très variables. La zone saturée est formée de terrains perméables, consolidés (p.ex. calcaires) ou non (p.ex. sables), reposant sur des terrains très peu perméables formant la limite de la zone aquifère. Le milieu souterrain peut être d'une grande complexité, avec différents types de lithologie, plusieurs niveaux aquifères, libres ou captifs, et des fracturations constituant des voies de migration préférentielle des eaux et des polluants.

Dans la suite du texte, on désignera par **matrice solide** (ou **terrain**), tout matériau solide présent dans le milieu souterrain. Ces matériaux ont des caractéristiques bio-physico-chimiques très variées. Les **sols de surface (pédologiques)** contiennent par exemple une grande proportion de **matière organique**, qui favorise la rétention des polluants. La part de matière organique est plus faible dans les autres types de terrains, notamment les plus profonds. Mais on peut y retrouver des **argiles** qui interviennent également dans la rétention des substances.

La matrice solide est di- à tri-phasique en zone saturée, avec de l'eau et éventuellement des produits organiques purs remplissant les pores du matériau solide ; tri- à quadri-phasique en zone non saturée, les pores étant alors en partie remplis par du gaz.

Les sols pédologiques sont le siège de processus de **biodégradation** intenses favorisés par la présence de populations microbiennes et fongiques et des conditions favorables à leur développement. Ces processus sont moindres dans des terrains plus pauvres en microorganismes et des conditions moins favorables. En zone saturée, la biodégradation interagit fortement avec les conditions d'oxydo-réduction dans la nappe.

Une pollution de surface se répartit dans ces différents « compartiments » du milieu souterrain, sous l'effet de différents mécanismes biologiques, physiques et chimiques, aboutissant à différentes zones de pollution. On distingue ainsi :

- La **zone source de pollution** (syn. terme source, source primaire) dans la zone non saturée, qui renferme de fortes teneurs en substances, et dans certains cas des produits purs sous forme de phase organique. La source peut se situer dans le sol pédologique et/ou les terrains sous-jacents,
- La **zone de NAPL** (syn. source secondaire) dans la zone saturée, provenant de la migration des substances à partir de la source primaire, et renfermant encore de fortes concentrations, voire des produits purs,
- Le **panache** dans la zone saturée, qui correspond à la zone de migration des substances dissoutes dans la nappe d'eau souterraine à partir de la source primaire et/ou secondaire de pollution, s'étendant dans la direction d'écoulement des eaux.

Un panache gazeux peut également se différencier dans le cas de migrations de substances volatiles à partir des sources, ou bien du panache dans la nappe. Dans la suite du texte, étant donné le caractère généralement peu volatil des hydrocarbures lourds, on parlera essentiellement de zone source de pollution, de source secondaire (ou zone de NAPL), et de panache en nappe.

3. Travail réalisé et moyens mis en œuvre

Le travail réalisé a consisté en une synthèse d'informations sur le sujet au niveau national et international, incluant :

- La recherche d'articles scientifiques par le moteur de recherche web of science,
- La prise de contact avec des personnes de référence (Véronique Croze, directrice générale d'Element-Terre, Julien Michel et Oliver Bour, collaborateurs scientifiques à l'INERIS),
- La consultation de bases de données sur les propriétés des substances (Union Européenne, US EPA, OMS,...),
- La consultation de rapports et de données fournis par l'OFEV,
- La consultation de rapports conseillés par les personnes de référence.

Les références des principaux documents retenus pour leur intérêt se trouvent en [Annexe 1](#) du rapport.

Cette compilation a été suivie d'une réflexion sur l'effet prévisible et le danger à long terme des sites pollués aux hydrocarbures lourds non assainis en Suisse, et sur les mesures à recommander selon la gravité de la situation.

4. Etat des connaissances actuelles

Ce chapitre synthétise l'état des connaissances actuelles sur les propriétés des HAP et autres composés constitutifs des pollutions hydrocarbonées, ainsi que sur leur comportement dans l'environnement et leur effet sur l'homme, la faune et la flore.

4.1. Les HAP et autres composés constitutifs des hydrocarbures lourds

Les pollutions aux hydrocarbures lourds sont constituées de mélanges complexes de plusieurs centaines de substances organiques et inorganiques. A titre d'illustration, voici les caractéristiques de 8 goudrons de houille prélevés dans d'anciennes usines à gaz américaines et analysés en 1992 par (Lee, Rao, et Okuda 1992) :

- Leurs teneurs en carbone organique total varient de 40 à 90%, le reste étant constitué de cendres et d'eau,
- Leurs masses molaires moyennes vont de 230 à 780 g/mol,
- Leurs viscosités varient de 34 à 6'600 cps⁸ à 40°C, les produits allant de liquides assez fluides à des solides très poisseux,
- Des composés HAP identiques se retrouvent dans les différents échantillons, mais en concentrations et en proportions variant fortement de l'un à l'autre (700 à 220'000 mg/kg de HAP à 2 ou 3 cycles, 12'000 à 110'000 mg/kg de HAP à plus de 3 cycles). De fortes concentrations en BTEX y sont également mesurées (de 13 à 25'300 mg/kg), ainsi que des hydrocarbures aromatiques azotés (70 à 1'000 mg/kg) et sulfurés (inférieurs au seuil de quantification, à 4'000 mg/kg),
- Des composés inorganiques sont également détectés, en concentrations et proportions très variables : cyanures (1 à 580 mg/kg), arsenic (3 à 23 mg/kg), cadmium (<1 à 4 mg/kg), plomb (1 à 930 mg/kg), nickel (2 à 74 mg/kg), sélénium (< 1 à 5 mg/kg), vanadium (6 à 230 mg/kg), chrome (< 1 à 230 mg/kg).
- Seuls 40% des constituants des goudrons ont pu être déterminés à partir de procédés analytiques standards, ce qui laissait encore une grande partie de leur composition inconnue à la date de réalisation de ces mesures (1992).

Malgré cette complexité, les études des pollutions aux hydrocarbures lourds portent généralement essentiellement sur les HAP, et notamment sur les 16 HAP de la liste établie par l'US EPA, dont la toxicité est reconnue internationalement depuis une cinquantaine d'années (Agency for Toxic Substances and Disease 1995).

Ces 16 HAP ont été sélectionnés car 1) ce sont ceux que l'on retrouvait à cette époque en plus grandes concentrations dans les sites pollués, 2) leur toxicité était considérée comme plus élevée que d'autres, 3) la probabilité d'être exposé à ces substances était supposée plus élevée et 4) il y aurait eu davantage d'informations disponibles sur ces HAP que sur les autres à la date de leur sélection.

De nombreuses informations ont donc pu être rassemblées sur les propriétés et le comportement de ces molécules dans l'environnement dans cette étude. Les travaux de recherche les plus récents mettent cependant en évidence la nécessité d'étudier également d'autres substances constitutives de ces pollutions, dont la mobilité et la toxicité peuvent être aussi préoccupantes que celles des 16 HAP.

L'étude met donc d'abord l'accent sur les 16 HAP les plus couramment analysés (§ 4.1 à 4.4), puis s'étend à celle d'autres substances problématiques (§ 4.5).

⁸ Unité de viscosité dynamique, la centipoise.

4.1.1. Caractéristiques générales

Les HAP (Figure 1) sont des composés organiques formés d'au moins 2 cycles aromatiques liés entre eux par des arrangements linéaires (p.ex. anthracène), angulaires (p.ex. phénanthrène) ou en clusters (p.ex. benzo(a)pyrène). Les cycles sont généralement benzéniques (formule brute : C₆H₆), mais peuvent également comporter 5 ou plus de 6 atomes de carbone. Les HAP sont des composés neutres (non polaires) car ils ne sont constitués que d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Les éléments des cycles benzéniques peuvent néanmoins être substitués par des atomes d'oxygène (p.ex. dibenzofurane), d'azote (p.ex. phénanthridine) ou de soufre (p.ex. benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophène), pour former des composés aromatiques hétérocycliques, qui sont polaires. De plus, certains HAP sont substitués avec des groupes alkylés (p.ex. 1-méthylantracène).

L'ensemble de ces composés aromatiques constitue le groupe des composés aromatiques polycycliques (CAP).

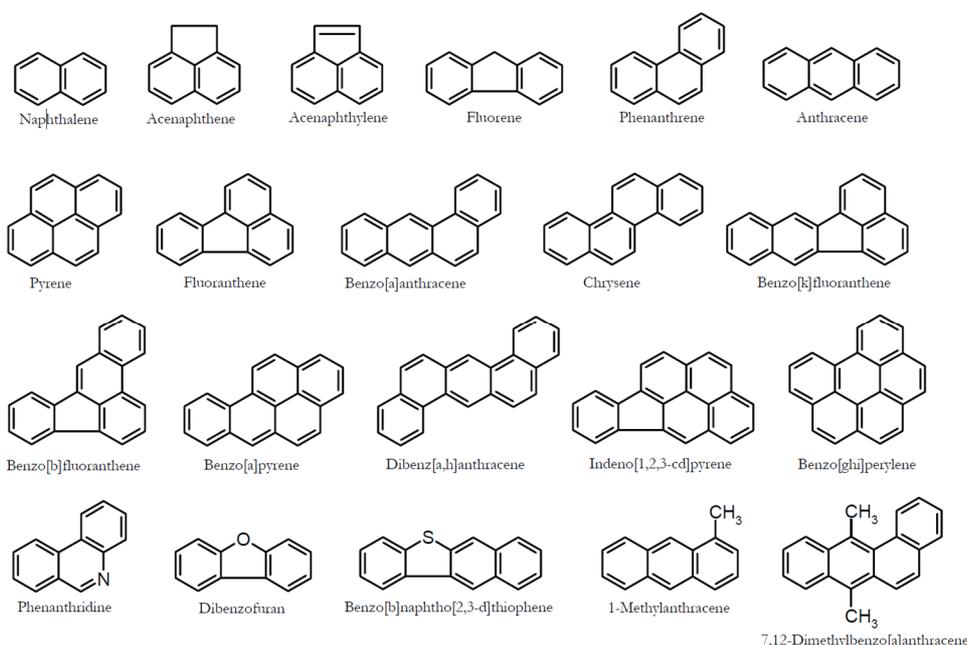


Figure 1 Structure des 16 HAP de la liste US EPA et d'une sélection de composés aromatiques hétérocycliques et alkylés (Lundstedt 2003).

4.1.2. Propriétés physico-chimiques

Les 16 HAP de la liste US EPA (Tableau 1) sont des molécules peu solubles dont la densité est supérieure à 1, ce qui permet de les classer dans la catégorie des phases liquides denses non aqueuses (DNAPL). Ce sont des composés lipophiles (coefficients de partage octanol-eau K_{ow} élevés) présentant une forte capacité d'adsorption à la matière organique (coefficients de partage carbone organique-eau K_{oc} élevés) et aux autres constituants des matrices solides (p.ex. argile). Ils sont peu volatils (pressions de vapeur inférieures à 1), à l'exception du naphthalène.

Ces propriétés diffèrent cependant fortement entre les différentes molécules, en fonction de leur poids moléculaire. Les substances sont en effet d'autant moins solubles et volatiles, avec des capacités d'adsorption d'autant plus élevées, que leur poids moléculaire est élevé. On distingue donc les HAP les plus légers, comportant 2 à 3 cycles aromatiques (du naphthalène à l'anthracène), des HAP de masses molaires intermédiaires à 4 cycles (du pyrène au chrysène), aux HAP les plus lourds, à plus de 5 cycles (du benzo(b)fluoranthène au benzo(ghi)pérylène).

Tableau 1 Propriétés physico-chimiques des 16 HAP de la liste US EPA, d'après (Lundstedt 2003) et (Ranc, B. sous presse). Solubilités dans l'eau et pressions de vapeur mesurées à des températures de 20°C ou 25°C. Les propriétés des chloroéthènes sont fournies à titre de comparaison.

Nom	Nombre cycles	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité Eau (mg/L)	Pression vapeur (Pa)	Log K _{ow}	Log K _{oc}
Naphtalène	2	128	31	1.0x10 ²	3.37	3.10
Acénaphthylène	3	152	16	9.0x10 ⁻¹	4	1.40
Acénaphthène	3	154	3.8	3.0x10 ⁻¹	3.92	3.66
Fluorène	3	166	1.9	9.0x10 ⁻²	4.18	3.89
Phénanthrène	3	178	1.1	2.0x10 ⁻²	4.57	4.18
Anthracène	3	178	0.045	1.0x10 ⁻³	4.54	4.41
Pyrène	4	202	0.13	6.0x10 ⁻⁴	5.18	4.83
Fluoranthène	4	202	0.26	1.2x10 ⁻³	5.22	4.86
Benzo[a]anthracène	4	228	0.011	2.8x10 ⁻⁵	5.91	5.30
Chrysène	4	228	0.006	5.7x10 ⁻⁷	5.91	5.55
Benzo[b]fluoranthène	5	252	0.0015	-	5.8	5.59
Benzo[k]fluoranthène	5	252	0.0008	5.2x10 ⁻⁸	6	5.90
Benzo[a]pyrène	5	252	0.0038	7.0x10 ⁻⁷	6.11	5.98
Dibenzo[a,h]anthracène	6	278	0.0006	3.7x10 ⁻¹⁰	6.75	6.15
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	6	276	0.00019	1.3x10 ⁻⁸	6.5	6.80
Benzo[ghi]pérylène	6	276	0.00026	1.4x10 ⁻⁸	6.5	6.03
Perchloréthène	0	166	141	2.5x10 ³	2.67	2.55
Trichloréthène	0	131	1090	1.0x10 ⁴	2.38	2.14
Cis-Dichloréthène	0	97	5090	2.8x10 ⁴	1.86	1.55
Chlorure de vinyle	0	62	2800	4.0x10 ⁵	1.4	1.34

Ces propriétés déterminent très fortement le comportement des molécules dans l'environnement, que ce soit en termes de mobilité, de dégradation ou de toxicité. Ainsi les HAP les plus légers peuvent se retrouver dans l'atmosphère du fait de leur volatilité et y être dégradés. Leur solubilité leur permet de migrer dans les eaux et d'être soumis à divers processus de dégradation biotiques et abiotiques. Leur minéralisation pourra intervenir à faible distance du foyer de pollution. A l'opposé, les HAP les plus lourds se dissémineront plus difficilement dans l'air ou l'eau, essentiellement sous forme particulières (poussières, colloïdes), et seront par conséquent moins accessibles à la dégradation. Ils seront susceptibles de parcourir de plus grandes distances avant d'être minéralisés. **Mais le comportement et la toxicité des HAP dépendent également fortement des caractéristiques du milieu (matrice solide, eau) qu'ils contaminent.**

4.1.3. Toxicité

Les effets toxicologiques des HAP sont actuellement imparfaitement connus. Il existe en effet peu de données sur les effets de ces substances sur l'homme, et lorsqu'elles existent, celles-ci concernent plutôt des cas d'intoxication aiguë, en milieu professionnel, alors que des effets chroniques sont attendus dans un environnement pollué aux HAP. Des essais sont menés sur des animaux en laboratoire pour évaluer leur toxicité, mais qui posent la question de l'extrapolation aux êtres humains. Les enzymes agissant sur les HAP sont en effet différentes chez l'homme et l'animal, et la possibilité de développer des tumeurs en présence de HAP varie en fonction de l'espèce étudiée (Doonaert, B. et Pochard, A. 2006).

Les effets toxiques des HAP sont par ailleurs différents lorsqu'un organisme est exposé à une unique substance, ou bien à un mélange, en raison des interactions possibles entre constituants, et des effets inhibiteurs ou au contraire stimulateurs qui peuvent en résulter.

Substances individuelles La compilation de diverses sources d'information d'organismes internationaux⁹ et nationaux¹⁰ permet néanmoins de dégager certaines caractéristiques toxicologiques des HAP, et notamment des 16 HAP de la liste US EPA, pris individuellement (Tableau 2 et Tableau 3) :

- Le caractère lipophile des HAP leur confère une grande facilité à franchir les membranes cellulaires, et leur permet d'être stockés dans les différents tissus. Ils sont métabolisés en composés plus hydrophiles, ce qui facilite leur élimination sous forme soluble par le rein ou le système digestif.
- Les 3 principales voies d'exposition sont l'**ingestion** de sol (poussières, aliments mal lavés) ou d'aliments renfermant des HAP, l'**inhalation** de particules en suspension dans l'air ou des composés les plus volatils, et le **contact cutané** avec des produits contenant des HAP.
- Le **benzo(a)pyrène** est un cancérogène avéré. Cette substance est en outre supposée capable d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales de l'homme (mutagénicité), et de nuire à la fertilité et au développement des fœtus. Des effets systémiques¹¹ sont également suspectés, avec des atteintes aux systèmes digestif, urinaire, et nerveux. Il est de plus très toxique pour les organismes aquatiques (écotoxicité). La toxicité du benzo(a)pyrène est donc globalement jugée élevée.
- La cancérogénicité de 2 autres HAP est probable, voire confirmée selon la base de données consultée. Elle concerne le **chrysène** et le **dibenzo(a,h)anthracène**. Le caractère génotoxique et reprotoxique de ces 2 substances est également suspecté, ainsi que leur effet sur le système immunitaire, le système nerveux central (cerveau), le système digestif (foie) et les tissus. Ils sont également très toxiques pour les organismes aquatiques.
- La cancérogénicité est possible, voire probable pour les 5 HAP : naphthalène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, et indéno[1,2,3-cd]pyrène. Ils sont de plus supposés générer des effets systémiques, génotoxiques et des troubles de la reproduction.
- La cancérogénicité de 8 HAP n'est pas classée par manque d'information. Parmi ceux-ci, 6 sont susceptibles d'effets systémiques (acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, fluoranthène, pyrène et benzo(g,h,i)pérylène), et tous sont possiblement génotoxiques. Il existe en revanche un

⁹ Union européenne (<https://echa.europa.eu/fr/clp-2015>), OMS CIRC-IARC (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>), US EPA (<https://www.epa.gov/iris>).

¹⁰ Fiches INERIS (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>), (Lemaire, J. 2011), portail d'informations cancer environnement du centre Léon Bérard (<http://www.cancer-environnement.fr/40-Accueil.ce.aspx>), (Ranc, B. sous presse).

¹¹ Effet sur l'organisme survenant à un endroit éloigné du point de contact initial, par opposition à un effet local survenant au point de contact avec la substance.

défaut d'information sur les effets systémiques des 2 HAP restants (phénanthrène et anthracène).

- La cancérogénicité d'autres HAP que les 16 de la liste US EPA peut être trouvée en Annexe 2 du rapport de (Doonaert, B. et Pochard, A. 2006), ainsi que dans l'étude menée par le SCAHT pour l'OFEV (cf. ci-après).
- Le benzo(a)pyrène est utilisé comme substance de référence dans de nombreuses méthodes destinées à évaluer le potentiel toxique de mélanges, en faisant l'hypothèse que l'activité toxique et l'organe-cible des autres HAP est identique, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules. Un facteur d'équivalence toxique est alors défini pour chacune des molécules de HAP, pour estimer leur toxicité à partir de celle du benzo(a)pyrène.

Une étude menée par le Centre suisse de toxicologie humaine appliquée à la demande de l'OFEV permet de compléter ces informations (SCAHT 2015). Le SCAHT a réévalué le risque associé à l'ingestion de sol contenant des HAP par des enfants dans des jardins privés ou aires de jeu, en prenant en compte les paramètres de risque suivants :

- exposition chronique
- enfant de 1 à 3 ans
- poids corporel de 12,5 kg
- quantités de sol ingérées : 250 mg/jour
- substances 100% biodisponibles

L'objectif est de réévaluer la pertinence des valeurs d'assainissement de l'OSites pour cet usage, pour la population sensible que constituent les enfants en bas âge, la valeur de 100 mg/kg de sol étant actuellement fixée pour la somme des 16 HAP de la liste US EPA, et de 10 mg/kg pour le benzo(a)pyrène.

Le SCAHT confirme le potentiel de toxicité élevé des HAP, avec des risques cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques, et d'autres effets, tels que l'immunotoxicité.

L'étude menée par le SCAHT montre de plus que le risque d'exposition des enfants aux HAP toléré par les valeurs d'assainissement de l'OSites est élevé, et que ces valeurs doivent être reconsidérées à la baisse, car :

- Les risques pour la santé sont majoritairement augmentés dans le scénario d'exposition par ingestion des sols décrit ci-dessus, par-rapport à une exposition aux HAP de bruit de fond présents dans l'alimentation et l'environnement,
- Les enfants constituent une population sensible dont la grande espérance de vie augmente le risque de développer un cancer ;
- L'inhalation de particules de sol en suspension dans l'air ainsi que le contact cutané constituent deux autres voies d'exposition aux HAP, qui n'ont pas été considérées dans l'évaluation quantitative des risques menée par le SCAHT.

En outre, le SCAHT propose de rajouter 4 HAP à la liste des 16 HAP pris en compte actuellement dans la réglementation : le **dibenzo(a,l)pyrène**, le **benzo(c)fluorène**, le **benzo(e)pyrène** et le **benzo(j)fluoranthène**. Les raisons avancées sont les suivantes :

- Selon l'OMS-IARC, le dibenzo(a,l)pyrène, comme le dibenzo(a,h)anthracène déjà dans la liste des 16 HAP US EPA, seraient plus cancérogènes que le benzo(a)pyrène.
- Un comité d'experts sur les additifs alimentaires de l'OMS a identifié le benzo(c)fluorène comme une substance prioritaire, en raison du risque élevé de formation de tumeur aux poumons par exposition orale (risques plus élevés qu'avec le benzo(a)pyrène).

- L'institut germanique d'évaluation des risques estime que les informations sur les effets cancérigènes des benzo(e)pyrène et benzo(j)fluoranthène sont critiques.

Le niveau de connaissance de la toxicité de ces substances est cependant variable :

- Le dibenzo(a,l)pyrène (classe 2A selon OMS-IARC, cf. [Tableau 3](#)) et le benzo(j)fluoranthène (classe 2B) sont des génotoxiques et cancérigènes avérés,
- Le benzo(e)pyrène est classé comme cancérigène dans la classification européenne des substances (CLP, cf. [Tableau 3](#)), mais les résultats des tests de toxicité sont jugés équivoques par le SCAHT (classé 3 par l'OMS),
- Les informations actuelles sur le benzo(c)fluorène ne permettent pas d'évaluer son potentiel génotoxique et cancérigène (classé 3 par l'OMS).

Tableau 2 Toxicité des 16 HAP de la liste US EPA. n.d. : non défini, - : pas d'information dans la littérature consultée. Les codes des mentions de danger et de classement de la cancérogénicité des substances sont définis au Tableau 3.

Nom	Toxicité	Code des mentions de danger	Voie d'exposition	Organe cible	Cancérogénicité classements UE / OMS / USA	Mutagénicité	Reprotoxicité
Naphtalène	modérée	H351, H302, H410	ingestion	système sanguin, yeux, système gastro-intestinal, système nerveux central	possible : C2 / 2B / C	non exclue	n.d.
			inhalation	poumons, système sanguin, yeux			
			contact cutané	n.d.			
Acénaphthylène	modérée	H302, H315, H319, H335	ingestion, inhalation, contact cutané	sang, poumons, organes de la reproduction	inclassable : n.d. / n.d. / D	constatée	n.d.
Acénaphthène	modérée	H315, H319, H335, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	foie	inclassable : n.d. / 3 / n.d.	constatée	n.d.
Fluorène	faible	H413	ingestion, inhalation, contact cutané	foie, sang	inclassable : n.d. / 3 / n.d.	constatée	n.d.
Phénanthrène	modérée	H302, H315, H319, H335, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	n.d.	inclassable : n.d. / 3 / n.d.	constatée	n.d.
Anthracène	modérée	H315, H319, H335, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	n.d.	inclassable : n.d. / 3 / n.d.	constatée	n.d.
Pyrène	modérée	H319, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	rein	inclassable : n.d. / 3 / n.d.	constatée	n.d.
Fluoranthène	modérée	H302, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	foie, rein	inclassable : n.d. / 3 / n.d.	constatée	n.d.
Benzo[a]anthracène	élevée	H350, H410	-	-	possible à probable : C1B / 2B / B2	constatée	n.d.
Chrysène	n.d.	H350, H341, H410	ingestion	tissu adipeux, tissu mammaire, cerveau, foie	probable à confirmée : C1B / 3 / B2	préoccupante : M2	constatée
			inhalation	système immunitaire			
			contact cutané				
Benzo[b]fluoranthène	n.d.	H350, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	système immunitaire	possible à probable : C1B / 2B / B2	constatée	n.d.
Benzo[k]fluoranthène	n.d.	H350, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	système immunitaire	possible à probable : C1B / 2B / B2	constatée	n.d.
Benzo[a]pyrène	élevée	H350, H340, H360, H317, H410	ingestion	estomac, foie, rein, moelle osseuse	C1B / 1 / A : confirmée	présumée : M1B	présumée : R1B
			inhalation				
			contact cutané	peau			
Dibenzo[a,h]anthracène	élevée	H350, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	foie, peau, système immunitaire	probable à confirmée : C1B / 2A / B2	constatée	présumée
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	n.d.	H351	ingestion, inhalation, contact cutané	n.d.	possible à probable : n.d. / 2B / B2	constatée	n.d.
Benzo[ghi]pérylène	n.d.	H410	ingestion, inhalation, contact cutané	système immunitaire	inclassable : n.d. / 3 / D	constatée	n.d.

Tableau 3 Définition des codes des mentions de danger et des classifications de la cancérogénicité des substances. Classifications de l'Union Européenne, de l'OMS et de l'agence US EPA.

Union européenne Directive 67/548/CEE du 1^{er} juin 2015 concernant la classification et l'étiquetage des substances dangereuses (CLP)	
<i>Mention de danger</i>	
H225	Liquide et vapeur inflammables
H226	Liquide et vapeur inflammables
H302	Nocif en cas d'ingestion
H311	Toxique en cas de contact cutané
H312	Nuisible en cas de contact cutané
H315	Provoque une irritation cutanée
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H318	Peut abimer les yeux
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H331	Toxique en cas d'inhalation
H332	Nuisible en cas d'inhalation
H335	Peut irriter les voies respiratoires
H340	Peut induire des anomalies génétiques
H341	Susceptible d'induire des anomalies génétiques
H350	Peut provoquer le cancer
H351	Susceptible de provoquer le cancer
H360	Peut nuire à la fertilité ou au fœtus
H400	Très toxique pour la vie aquatique, effets aigus
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
H411	Toxique pour la vie aquatique, effets à long terme
H412	Nuisible à la vie aquatique, effets à long terme
H413	Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques
<i>Cancérogénicité</i>	
C1B	Substances devant être assimilées à des substances cancérogènes pour l'homme
C2	Substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérogènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante (preuves insuffisantes)
<i>Mutagénicité</i>	
M2A	Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains est avérée
M1B	Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales de l'homme est supposée (test in vivo sur des cellules de mammifères)
M2	Substances préoccupantes du fait qu'elles pourraient induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales de l'homme
<i>Toxicité pour la reproduction</i>	
R1A	Substances dont la toxicité pour la reproduction humaine est avérée
R1B	Substances présumées toxiques pour la reproduction humaine
R2	Substances suspectées toxiques pour la reproduction humaine
Organisation mondiale de la santé, selon le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC-IARC)	
<i>Cancérogénicité</i>	
1	Cancérogène
2A	Probablement cancérogène
2B	Possible cancérogène
3	Inclassable
Agence environnementale américaine (US EPA)	
<i>Cancérogénicité</i>	
A	Preuve de cancérogénicité sur l'homme
B	Probablement cancérogène (essais sur les animaux), avec :
B1	Peu de données sur l'homme
B2	Très peu ou pas de données sur l'homme
C	Possible cancérogène
D	Inclassable
E	Preuve de non cancérogénicité chez l'homme

Mélanges L'homme est exposé, dans la plupart des cas, à un mélange de HAP, associés ou non à d'autres substances chimiques. Mais l'évaluation de l'effet d'une exposition à un mélange est rendue difficile par le fait que 1) les données expérimentales étudient en général l'effet spécifique d'un seul HAP, 2) seule la toxicité d'un nombre restreint de HAP est actuellement connue, 3) certains HAP sont cancérigènes alors que d'autres n'induisent que des effets systémiques, 4) l'extrapolation de l'animal à l'homme est très difficile. De plus, la composition chimique des mélanges d'hydrocarbures lourds varie très fortement, de sorte que les rares données disponibles chez l'homme ne sont pas aisément transposables à d'autres mélanges (Doonaert, B. et Pochard, A. 2006).

Les organismes internationaux de référence ont néanmoins établi une classification de la cancérigénicité de certains types d'hydrocarbures lourds (Tableau 4). On constate ainsi que :

- Les goudrons de houille, brais de houille, huiles de schiste et produits de cokerie sont des cancérigènes avérés,
- Les créosotes et extraits de goudron sont des cancérigènes probables à possibles,
- Les goudrons et poussières de charbon sont inclassables avec les données actuelles.

Tableau 4 Classification des effets cancérigènes de mélanges contenant des HAP (Doonaert, B. et Pochard, A. 2006).

Nom	Union européenne	OMS	USA
Brais de houille	2	1	-
Créosote	2	2A	B1
Extraits de goudron	-	2B	-
Goudrons	-	3	-
Goudrons de houille	1	1	A
Huiles de schiste	n.c.	1	-
Poussières de charbon	-	3	-
Production de coke	-	1	-

n.c. : non cancérigène.

4.2. Comportement dans l'environnement

Ce paragraphe décrit les mécanismes intervenant dans la rétention, la dissémination et la dégradation des HAP dans le milieu souterrain.

4.2.1. Interaction avec la matrice solide

Les matrices solides ont la capacité de retenir les HAP par des processus de sorption de la matière organique et de la fraction minérale du sol (Duan et al. 2015). La **sorption**, qui se présente sous forme d'**adsorption**, processus rapide d'accumulation de composés à la surface de la matière solide, ou bien d'**absorption**, processus lent de pénétration des composés dans le volume de la matrice solide, réduit la disponibilité des composés à une dégradation biotique ou abiotique, et induit une persistance à long terme des HAP dans un terrain.

Les forces de rétention du terrain sont d'autant plus fortes que le nombre de cycles aromatiques dans la molécule est grand ; mais il a également été constaté que **la durée du contact entre la matrice solide et les composés organiques diminue leur extractabilité et leur dégradabilité**. Une pollution ancienne se traduit en effet par des processus de **diffusion lente** des HAP à l'intérieur de la matière organique du terrain, ainsi que par des phénomènes physiques de **séquestration à l'intérieur des micropores** de la matrice solide, qui rendent l'extraction des HAP très difficile. **Dans le même temps, la réduction de la biodisponibilité** des HAP induite par ces phénomènes, les rend également **généralement moins toxiques** (Figure 2).

La fraction minérale du terrain intervient également dans la rétention des HAP : la présence d'argile ainsi que de fractions fines (limons) accentue les phénomènes de sorption.

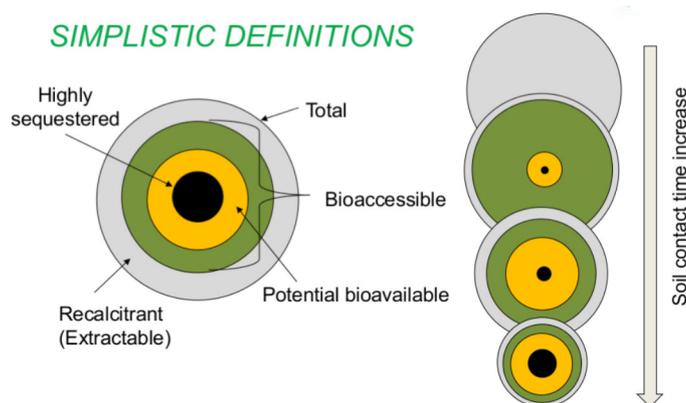


Figure 2 Evolution des différents modes de rétention des HAP par une matrice solide en fonction du temps (d'après (Naidu, R. 2014)).

4.2.2. Dissémination par volatilisation et solubilisation

Les HAP de plus faibles poids moléculaires, comprenant 2 à 3 cycles aromatiques, ont des capacités significatives de volatilisation à température ambiante. A l'inverse, les composés de plus de 5 cycles ne montrent pas de volatilisation, quelle que soit la température (Duan et al. 2015).

Les HAP les plus légers sont également les premiers à se disséminer par dissolution dans l'eau souterraine. Il en résulte une évolution de la composition des produits hydrocarbonés dans le temps, avec une proportion plus grande d'hydrocarbures lourds avec le vieillissement de la pollution (cf. § 4.3 et 4.4 sur l'évolution à long terme dans la zone saturée et la nappe).

Les HAP les plus lourds, et donc les plus hydrophobes, sont probablement également transportés sous forme de colloïdes, mais peu d'informations sont disponibles à ce sujet. Des travaux récents menés par l'INERIS (Michel, J. 2017) sur un site atelier montrent que les HAP les plus légers seraient majoritairement véhiculés sous forme dissoute, soit dans la fraction inférieure à 0.7 µm, alors que les HAP les plus lourds sont majoritairement associés à des particules supérieures à 0.7 µm, et donc transportés sous forme particulaire. La part de transport particulaire tendrait néanmoins à diminuer alors que la distance à la source de pollution augmente.

4.2.3. Dégradation biologique

La dégradation biologique apparaît comme le principal mécanisme de destruction des HAP présents dans une matrice solide (Lundstedt 2003; Biache, C. 2010). Des microorganismes, tels que des bactéries ou des champignons, ont la capacité de transformer les HAP en d'autres composés organiques, ou dans le cas d'une minéralisation complète, en composés inorganiques et produits finaux tels que du dioxyde de carbone et de l'eau. Les principaux mécanismes sont brièvement décrits ci-dessous.

La biodégradation intervient également en nappe, comme présenté au § 4.4 dédié à l'évolution à long terme des pollutions hydrocarbonées dans les panaches.

Dégradation biologique aérobie La biodégradation se produit principalement en **conditions aérobies** (Figure 3). Certaines bactéries utilisent les HAP comme source de carbone et d'énergie, et transforment les polluants en molécules pouvant pénétrer dans la voie métabolique centrale des microorganismes (cycles de Krebs). Les champignons métabolisent quant à eux les HAP en composés plus solubles, qui peuvent ensuite être plus facilement excrétés par l'organisme. Les cycles aromatiques sont dans les 2 cas coupés pour former des chaînes linéaires ou angulaires.

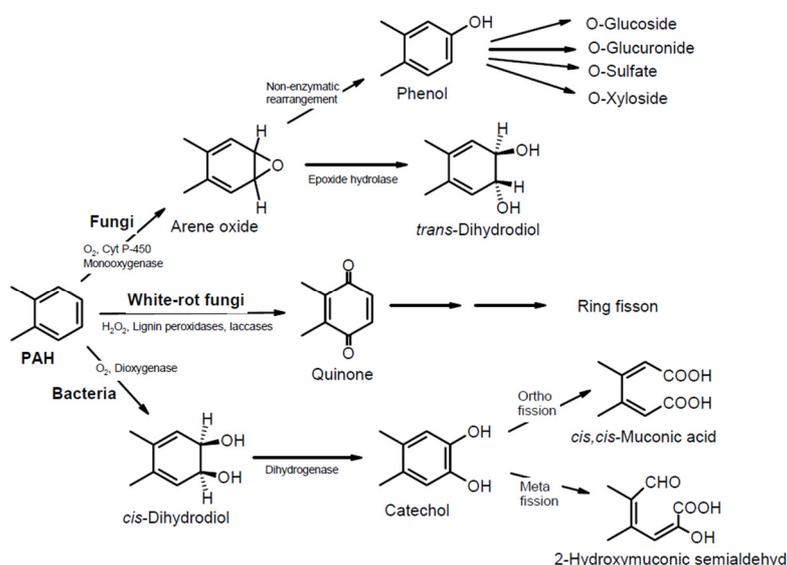


Figure 3 Voies générales de dégradation aérobie des HAP par des bactéries ou des champignons (Lundstedt 2003).

Une troisième voie de dégradation aérobie des HAP fait intervenir un groupe de champignons lignolytiques (pourriture blanche), qui excrètent des enzymes capables de dégrader la lignine du bois. Ces enzymes ont également la possibilité de transformer les HAP en **quinones**. Certains champignons peuvent conduire à une minéralisation complète des HAP (Figure 4).

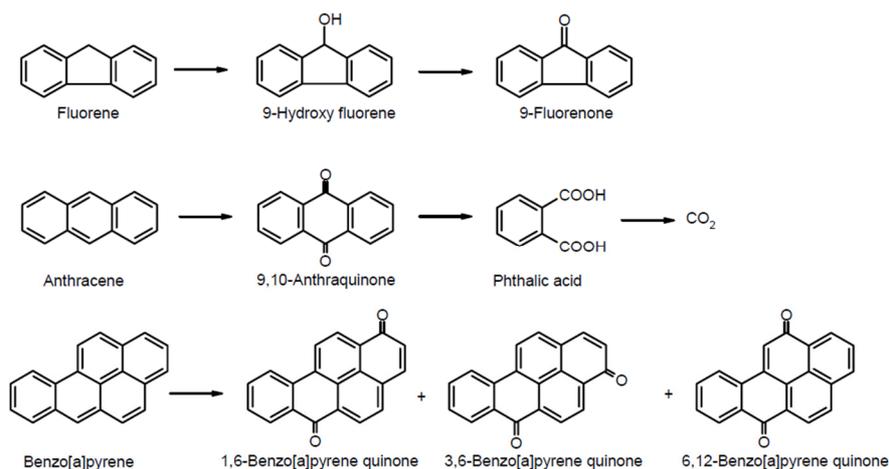


Figure 4 Voies d'oxydation de HAP par des champignons lignolytiques (« wood-rotting ») (Lundstedt 2003).

On observe également des cas de cométabolisme, avec des microorganismes qui dégradent les HAP, mais en utilisant d'autres substrats comme source d'énergie, et sans en tirer de bénéfice apparent. Ces mécanismes induisent des **dégradations partielles des HAP**. Les mécanismes de cométabolisme semblent intervenir majoritairement dans la dégradation des HAP les plus lourds. Ces voies de dégradation interviennent en parallèle aux voies de biodégradation aérobies classiques, produisant d'autres composés aromatiques. Ainsi, des **HAP oxygénés**, tels que les **1,8-pyrènequinones**, peuvent constituer les produits de dégradation des pyrènes par des champignons (Figure 5).

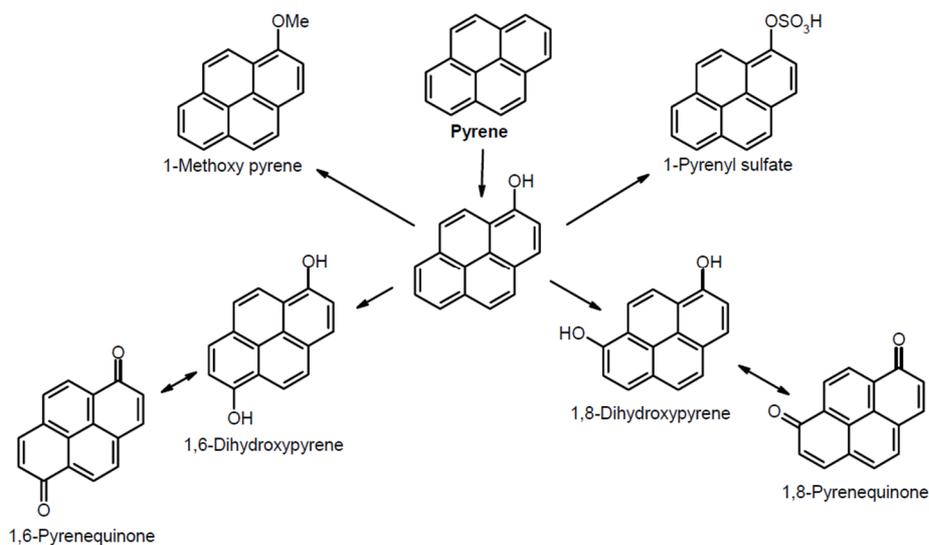


Figure 5 Voies de dégradation du pyrène par cométabolisme proposées pour des champignons¹² (Lundstedt 2003).

Dégradation biologique anaérobie La possibilité de dégrader les HAP en **conditions anaérobies** a été découverte assez récemment (fin des années 1990'). En l'absence d'oxygène moléculaire, d'autres accepteurs d'électrons tels que les nitrates, le fer ferreux et les sulfates sont utilisés. Des études récentes suggèrent que le potentiel de dégradation anaérobie pourrait être plus important que reconnu jusqu'à présent.

Biodisponibilité de la pollution La biodégradation est fortement dépendante de la **biodisponibilité** des composés organiques, et par conséquent des **capacités du terrain** à retenir, ou au contraire à relâcher les substances sous forme dissoute ou gazeuse. Le cinétique de désorption des HAP des matrices solides est déterminante et peut constituer un facteur limitant, sachant que le relargage s'effectue en 2

¹² *Penicillium glabrum* strain TW 9424.

phases, l'une, rapide, suivie d'un processus plus lent, et qu'une partie de la pollution peut ne plus pouvoir être désorbée, notamment dans les sites les plus anciens, avec une part de la pollution séquestrée de manière quasi-définitive (cf. [Figure 2](#)).

Des techniques d'extraction douce permettent actuellement de mesurer la part de HAP biodisponible, en différenciant la partie soluble de la partie faiblement sorbée sur les particules du terrain.

4.2.4. Dégradation chimique

Les HAP peuvent également être dégradés par des processus abiotiques (Lundstedt 2003). Les réactions par **oxydation directe** sont les plus importantes, mais il existe aussi une dégradation à la surface des sols par des processus **photochimiques**¹³.

La dégradation chimique intervient également en nappe, comme présenté au § 4.4 dédié à l'évolution à long terme des pollutions hydrocarbonées dans les panaches.

Les oxydants présents dans l'environnement sont l'oxygène, les peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et des radicaux, tels que peroxy-, alkoxy- ou hydroxyl. Ces réactifs peuvent être générés par des processus photochimiques, ou bien par des oxydes ou sels inorganiques, de fer ou de manganèse notamment.

Les voies de dégradation chimiques ou photochimiques sont très complexes, et produisent de nombreux produits intermédiaires. Les produits finaux de réaction forment un mélange de **cétones, quinones, aldéhydes, phénols** et **acides carboxyliques**.

Oxydation chimique par l'oxygène Les expériences menées par (Biache et al. 2011) permettent d'apprécier l'impact des mécanismes **d'oxydation abiotique par l'oxygène atmosphérique** sur l'atténuation des pollutions aux hydrocarbures lourds, et notamment sur la diminution des HAP et la formation de sous-produits de dégradation. Ces processus d'atténuation à long terme ont été simulés par l'oxydation au laboratoire à 100°C de matrices solides issues d'anciens sites industriels, dont des : **goudrons de houille (coal tar), houilles (coal), et terrains issus d'une ancienne cokerie**.

L'analyse de la composition chimique des échantillons solides avant oxydation montre que les substances constitutives sont des alcanes à chaînes linéaires, des alkyl-cyclohexanes, des HAP, des HAP alkylés, des cétones aromatiques, des aldéhydes aromatiques, des alcools aromatiques, des azaarènes, des oxaarènes et thiaarènes (c'est-à-dire des analogues azotés, oxydés ou soufrés des HAP). Les échantillons de goudron de houille renferment toutes les familles de composés, avec une prédominance de HAP. Les goudrons renferment de moins grandes concentrations en hydrocarbures. Les échantillons de terrain de l'ancienne cokerie renferment tous les composés, avec une majorité de HAP, et une part importante de HAP oxygénés ([Figure 6](#), concentrations au temps T=0).

Après 6 mois d'oxydation à l'air¹⁴, les échantillons de goudron de houille, houille et terrain de cokerie montrent des **taux de dégradation des HAP (parents et alkylés) de l'ordre de 50%**. Par comparaison, des essais de **biodégradation** menés par (Canet et al. 2001) sur un terrain contaminé au goudron de houille montre des taux de dégradation des 16 HAP de la liste US EPA de **17%**, tandis que (Lundstedt, Persson, et Öberg 2006) obtiennent un taux de dégradation par **oxydation chimique** (réactif de Fenton) de **22%** sur une matrice solide d'ancienne usine à gaz.

Les expériences menées par (Biache et al. 2011) montrent également une plus grande efficacité de la dégradation des molécules de fluorène, acénaphène et anthracène, que les autres HAP, ce qui confirme les travaux de (Lundstedt, Persson, et Öberg 2006). Ces processus d'oxydation semblent donc intervenir dans la dégradation des HAP de taille intermédiaire (3 cycles aromatiques). L'atténuation des

¹³ D'autres processus de transformation abiotique, tels que l'hydrolyse par altération chimique directe avec l'eau, ou bien encore la réduction, sont jugés négligeables par-rapport à l'oxydation chimique ou photochimiques. Des mécanismes de condensation ou de catalyse pourraient également intervenir, mais ne sont pas encore bien compris (Biache, C. 2010).

¹⁴ Simulation accélérée de l'atténuation naturelle par chauffage à 100°C et mise en solution du sol.

HAP s'accompagne de la génération de cétones aromatiques, dans le même ordre de grandeur que l'élimination des HAP (Figure 6).

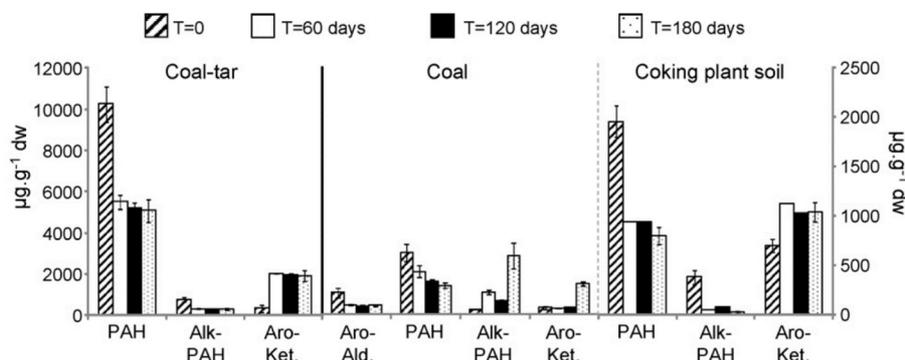


Figure 6 Evolution des concentrations en HAP, HAP alkylés, cétones aromatiques et aldéhydes aromatiques durant l'oxydation d'échantillons de matrices solides contaminées aux hydrocarbures lourds (Biache et al. 2011).

Oxydation photochimique Les travaux expérimentaux de (Mallakin, George Dixon, et Greenberg 2000) donnent quant à eux une idée plus précise des **conséquences d'une photo-oxydation des HAP**. Des tests de simulation d'une exposition aux radiations solaires d'un milieu aqueux contenant de l'antracène montrent qu'après 9h, la majeure partie de l'antracène a été dégradée et plus de 20 produits de dégradation et d'intermédiaires réactionnels sont apparus. Parmi eux, l'antraquinone, des hydroxy-, dihydroxy- et trihydroxy-antraquinones, un hydroxynaphthaquinone, l'acide benzoïque, des benzaldéhydes et des phénols ont été formés (Figure 7).

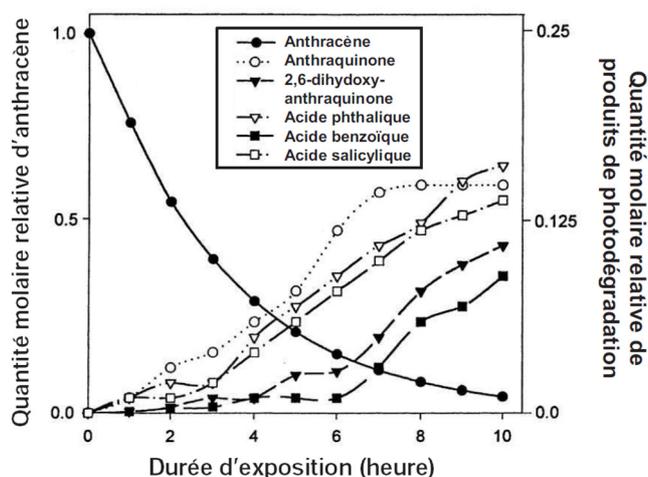


Figure 7 Cinétique d'oxydation photochimique de l'antracène en solution aqueuse et de production de sous-produits de dégradation (Mallakin, George Dixon, et Greenberg 2000).

4.3. Evolution à long terme dans la zone non saturée

L'évolution à long terme des cas de pollution aux hydrocarbures lourds est mal connue, car l'atténuation naturelle de ces mélanges s'effectue sur des temps longs, de plusieurs dizaines d'années ; or peu de données de suivi sont disponibles à cette échelle de temps. En France, d'anciennes friches industrielles sont mises à disposition des chercheurs pour mener diverses expérimentations dans le domaine de l'évaluation et la gestion des sites et sols pollués (réseau safir : <http://www.safir-network.com/>). Le groupement Gisfi (<http://www.gisfi.fr/>) dispose ainsi d'un ensemble d'anciens sites contaminés aux hydrocarbures lourds. L'atténuation naturelle des hydrocarbures dans les terrains d'une ancienne cokerie est étudiée directement sur site, dans des parcelles lysimétriques comportant des matrices solides non traitées, avec ou sans végétation particulière, ainsi que des parcelles de terrain traité par désorption thermique (Figure 8). Le premier suivi publié a été mené par (Biache, C. 2010) dans le cadre de sa thèse de doctorat, sur une durée de 4 ans, de l'automne 2005¹⁵ au printemps 2009. Les analyses réalisées dans les échantillons solides des différentes parcelles mettent en évidence une très faible diminution des concentrations de la somme des 16 HAP de la liste US EPA. La diminution touche principalement les HAP de faibles poids moléculaires, avec en revanche, une augmentation relative des composés les plus lourds.

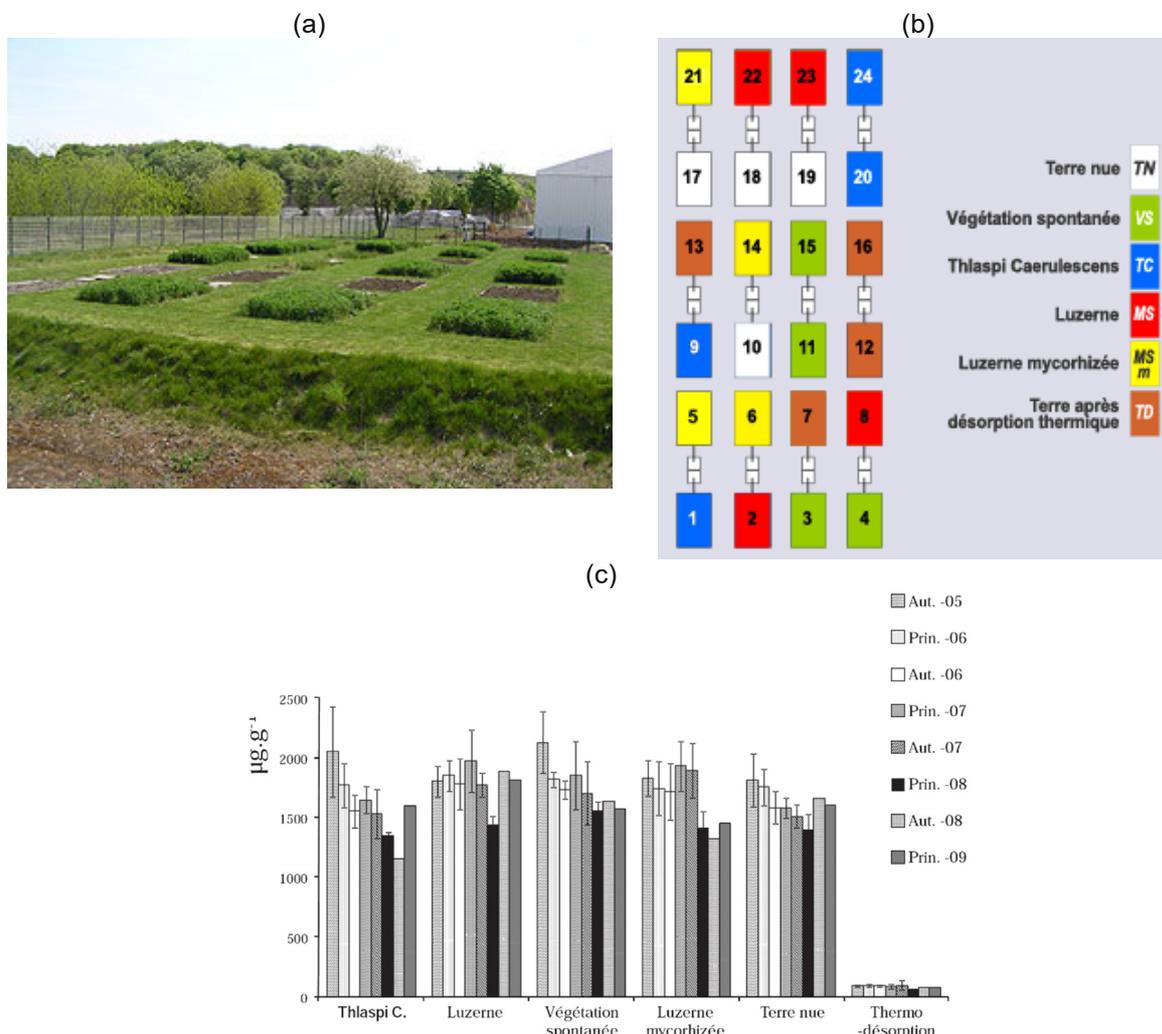


Figure 8 Evolution de la somme des 16 HAP US EPA dans les différentes parcelles du site atelier de Homécourt (F) sur 4 ans : (a) photographie des parcelles, (b) schéma des types de matrices solides et végétation dans les parcelles, (c) graphe des concentrations en HAP en fonction du temps (d'après (Biache, C. 2010)).

¹⁵ Date de mise en service des parcelles expérimentales.

Les apports limités de ce suivi sur site réel à court terme ont été complétés par des expériences de laboratoire sur échantillons de terrain pollué réel ou constitué, au cours desquelles l'effet de l'atténuation naturelle a été simulé de manière accélérée (travaux déjà évoqués en partie au § 4.2.4). Des expériences d'oxydation accélérée, de biodégradation en conditions optimales et de vieillissement naturel suivies sur 2 ans, ont notamment été menées. **Ces expériences révèlent des effets opposés de l'oxydation et de la biodégradation sur l'évolution de la pollution.** L'oxydation rend le matériau hydrocarboné moins extractible (MOE : matière organique non extractible), et induit la formation de molécules de plus grande taille, menant ainsi à une certaine stabilisation de la pollution. A l'opposé, la biodégradation génère une désaromatisation et une dépolymérisation, rendant le matériau plus extractible (MOE : matière organique extractible), avec la formation de plus petites molécules. Lors de l'expérience de vieillissement, la biodégradation apparaît comme le phénomène majoritaire d'atténuation naturelle pour la plupart des matrices solides, par rapport à l'oxydation abiotique¹⁶, en dépit de conditions peu favorables au développement de microorganismes. Le co-métabolisme semble impliqué dans cette biodégradation. Les schémas de la **Figure 9** montrent l'importance relative de ces phénomènes dans 3 types d'hydrocarbures lourds étudiés. La biodégradation apparaît ainsi inexistante dans le goudron de houille, mais majoritaire dans le charbon et le terrain de l'ancienne cokerie, comme observé dans la plupart des matrices testées.

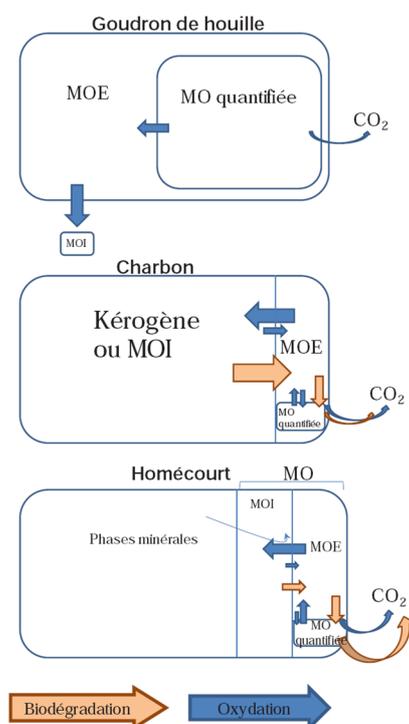


Figure 9 Schéma conceptuel des transferts sous l'effet de la biodégradation et l'oxydation chimique dans un goudron de houille, du charbon et le terrain de l'ancienne cokerie de Homécourt (F). MO : matière organique, MOE : matière organique extractible au solvant, MOI : matière organique non extractible (kérogène) (d'après (Biache, C. 2010)).

¹⁶ Pas d'atténuation naturelle par lixiviation dans cette expérience.

4.4. Evolution à long terme dans la zone saturée

La dissémination et l'atténuation naturelle dans les eaux souterraines se produit majoritairement sous l'effet de la dilution, de la sorption et de la biotransformation. Le composant le plus abondant en nappe est en général le naphthalène, en raison de sa grande solubilité. C'est aussi souvent le composant le plus abondant dans les créosotes (en fractions molaires). On retrouve aussi des phénols, qui sont très solubles et de fraction molaire moyenne, ainsi que des BTEX. Avec le temps, d'autres composés moins solubles peuvent devenir prédominants dans le panache.

On observe en réalité une superposition de panaches des différentes substances. En aval hydraulique de la source, les différences de capacité de sorption et de potentiel de biodégradation accentuent la séparation chromatographique des substances dans les eaux souterraines (D'Affonseca et al. 2011).

L'évolution à long terme des pollutions aux hydrocarbures lourds dans les eaux souterraines peut être appréciée de manière plus précise grâce à quelques sites réels faisant l'objet de suivis très détaillés. Deux sites sont présentés ici pour leur qualité démonstrative.

Le site de Borden Le premier est le site CFB de Borden localisé à proximité de Toronto, Ontario, au Canada. Une pollution de l'aquifère sableux a été créée artificiellement en 1991, en plaçant 75 kg de goudron de houille mélangé à du sable, sous la surface de la nappe (soit à 0.5 à 1.5 m sous le niveau statique). L'évolution de la pollution est suivie par les équipes de recherche de l'Université de Waterloo depuis cette date, à l'aide de 280 forages piézométriques multiniveaux, disposés en aval hydraulique de la source (Figure 10). Les terrains aquifères sont formés de sables homogènes, limités à leur base par des limons et argiles à 9 m de profondeur. L'article de (Fraser et al. 2008) fait le bilan de l'atténuation naturelle de la pollution au bout de 14 ans de surveillance. Les substances analysées dans les eaux dans le cadre du suivi sont représentatives des différents types de substances rencontrées dans ces sites : phénol, m-xylène, naphthalène, 1-méthyl-naphthalène, acénaphène, biphenyle, phénanthrène, anthracène, dibenzofurane, fluorène, et carbazole. Des paramètres renseignant sur les conditions d'oxydo-réduction¹⁷ ont également été mesurés régulièrement.

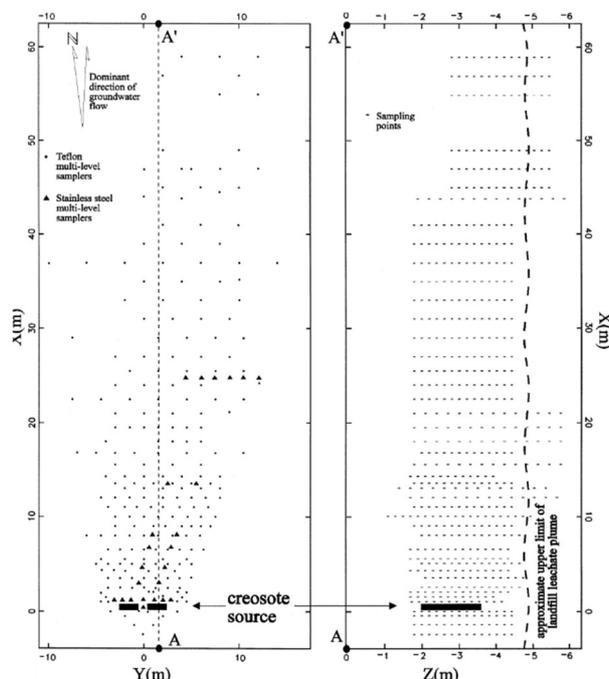


Figure 10 Localisation de la source de créosote et du réseau de piézomètres multiniveaux de surveillance du site CFB de Borden (CA). Gauche : vue en plan XOY avec localisation du transect AA' ; droite : distribution verticale approximative des points d'échantillonnage le long du transect AA' (King et Barker 1999).

¹⁷ Oxygène, nitrate, sulfate, manganèse, fer ferreux (Fe²⁺), méthane.

Au bout de 14 ans, 90% des substances analysées ne sont plus retrouvées dans les forages de surveillance (à l'exception du carbazole et du biphenyle, respectivement à 83% et 88% de rabattement). Les substances les plus solubles et les moins adsorbables sont complètement éliminées (xylènes, phénols). Ces observations sont cohérentes avec la modélisation de la dissolution des substances par la loi de Raoult (Figure 11), qui prévoit 1) un relargage des composés les plus solubles (phénol, p-crésol, indole, diméthylphénol) en 150 jours, 2) une dissolution progressive des m-xylène, carbazole et naphthalène avec un flux réduit à 90% au bout de 10 ans (3'500 jours), 3) un flux en substances moins solubles persistant après 14 ans (5'000 jours), mais ayant déjà entamé une décroissance pour les molécules les plus solubles (p.ex. dibenzofurane).

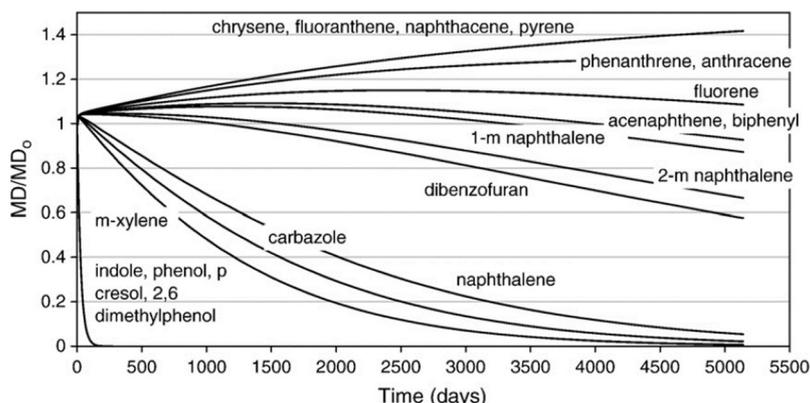


Figure 11 Modélisation par la loi de Raoult de la dissolution d'une source de créosote créée artificiellement dans le site expérimental CFB de Borden (CA). Illustration de l'évolution du débit massique (rapport entre le débit massique en g/jour actuel MD et le débit massique initial à l'enfouissement de la source MD₀) d'une sélection de substances constitutives de la source en fonction du temps (Fraser et al. 2008).

La Figure 12 représente l'extension réelle maximale des panaches - par substance - déduite des concentrations mesurées dans les piézomètres multiniveaux au cours du temps. **Au bout de 14 ans, les panaches atteignent une extension maximale de moins de 50 m**, quel que soit le type de substances considéré. Cette distance parcourue est moindre que celle qui peut être estimée par une simple modélisation des phénomènes d'advection et de sorption, sans prise en compte des phénomènes de dégradation, et bien moindre que la distance parcourue par l'eau durant cette période, estimée à 500 m. Cette différence manifeste la présence de phénomènes de dégradation des substances dans le panache. Les paramètres redox mesurés dans le cadre de la surveillance montrent que l'oxygène constitue l'accepteur majoritaire d'électrons. Les auteurs estiment que la biodégradation aérobie interviendrait majoritairement dans la limitation de l'extension du panache dans l'aquifère. Dans le futur, la biodégradation devrait encore jouer un rôle limitatif sur les autres composés plus lourds, mais néanmoins dégradables. Son effet serait en revanche négligeable sur les composés difficilement dégradables (p.ex. dibenzofurane et phénanthrène), de sorte que leur panache pourrait continuer à s'étendre dans les prochaines années.

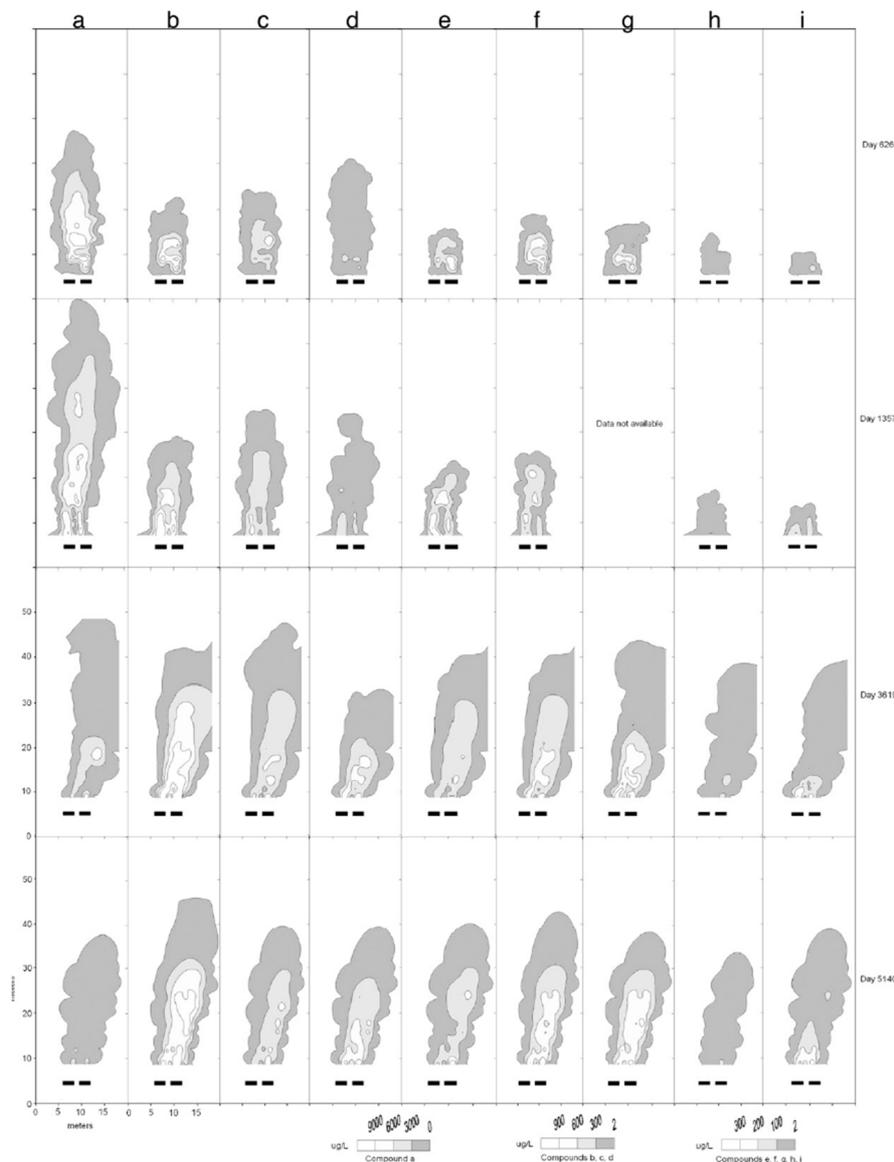


Figure 12 Extension des panaches des substances : naphthalène (a), acénaphthène (b), 1-méthyl-naphtalène (c), dibenzofurane (d), carbazole (e), biphényle (f), fluorine (g), anthracène (h) et phénanthrène (i), à 4 intervalles de temps (de haut en bas : 2, 4, 10 et 14 ans), dans le site expérimental CFB de Borden (CA). Contours définis à partir des concentrations maximales mesurées dans les forages multiniveaux de surveillance du site. La localisation de la source de créosote est indiquée par 2 rectangles noirs (Fraser et al. 2008).

Le site de Hambourg Le second site est un ancien centre de traitement du bois à Hambourg, en Allemagne, dont la contamination date d'une soixantaine d'années (D'Afonseca et al. 2011). La source de pollution est formée de goudrons de houille, dont une quarantaine de composants a été identifiée, incluant des HAP, des BTEX et des composés aromatiques hétérocycliques NSO. L'aquifère est formé de sables fins à grossiers, sur une épaisseur d'environ 50 m, limité par un aquitard formé de sables argileux fins sur 30 m d'épaisseur. Les 40 substances ne représentent que 50.7% de la masse totale de goudron. Les substances les plus abondantes sont le naphthalène (10.5%) et le phénanthrène (10.2%).

Une campagne de prélèvements et analyses a été menée en octobre 2003 dans le réseau de piézomètres de surveillance. L'extension du panache à cette date était de **plusieurs centaines de mètres** pour les composants les plus solubles (p.ex. naphtalène) (Figure 13 et Figure 14).

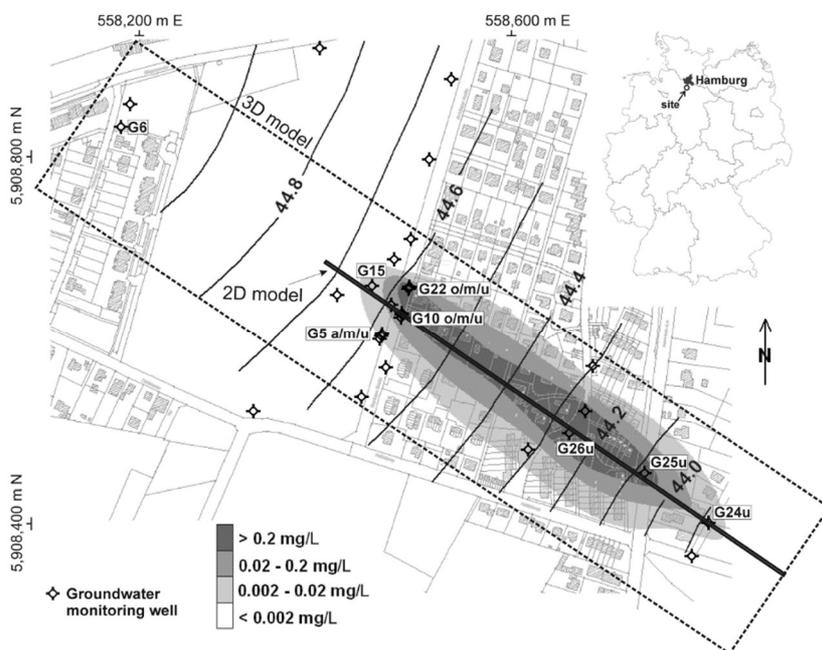


Figure 13 Extension du panache en naphtalène dans l'ancien site de traitement du bois de Hambourg (D) étudié par (D'Affonseca et al. 2011). Concentrations mesurées en octobre 2003 et modèle.

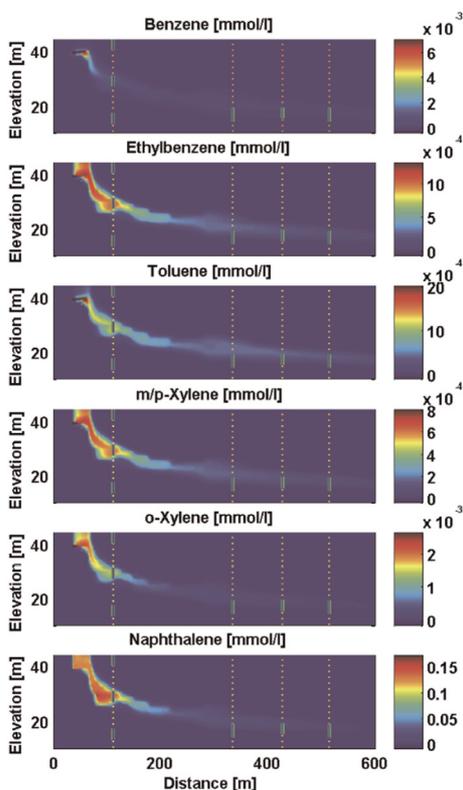


Figure 14 Concentrations en composés modélisées dans le panache au bout de 60 ans dans l'ancien site de traitement du bois de Hambourg (D). Valeurs modélisées dans un transect au centre du panache (cf. position du transect à la Figure 13) (D'Affonseca et al. 2011).

De plus, une modélisation numérique très détaillée de la dissémination de la pollution dans les eaux à partir de l'origine de la contamination a été menée, en plusieurs étapes, dont : la simulation des écoulements des eaux¹⁸, la modélisation du transport non réactif des solutés par advection-dispersion¹⁹, et la modélisation du transport réactif²⁰. Ces calculs 2D et 3D permettent d'estimer l'évolution des conditions hydrogéochimiques et des concentrations en substances à intervalles de temps régulier, et de les comparer aux concentrations et paramètres redox effectivement mesurés au bout de 60 ans.

Cette étude permet de fournir une interprétation fine des mécanismes d'atténuation naturelle intervenant au cours du temps :

- La composition et l'architecture de la source de pollution semblent jouer un rôle important dans les cinétiques d'atténuation. Or la distribution des substances et leur degré de saturation dans les sources sont très hétérogènes. Ce sont des modèles reproduisant des conditions transitoires, et non à l'équilibre, qui permettent de se rapprocher le plus des mesures de terrain.
- Les conditions hydrogéochimiques évoluent au cours du temps dans la nappe (Figure 15). Le relargage, le transport et la dégradation des substances les plus solubles, les moins retardées et les plus dégradables, qui dominent au début, induisent d'abord des conditions réductrices. Ces conditions permettent aux substances les moins solubles et les plus retardées par sorption, - seulement dégradables en conditions oxydantes-, de migrer sur des distances significatives. Mais ces conditions réductrices diminuent progressivement alors que la composition de la source évolue (plus grande proportion de composés les plus lourds), de sorte que les composés les plus persistants peuvent finalement être dégradés.

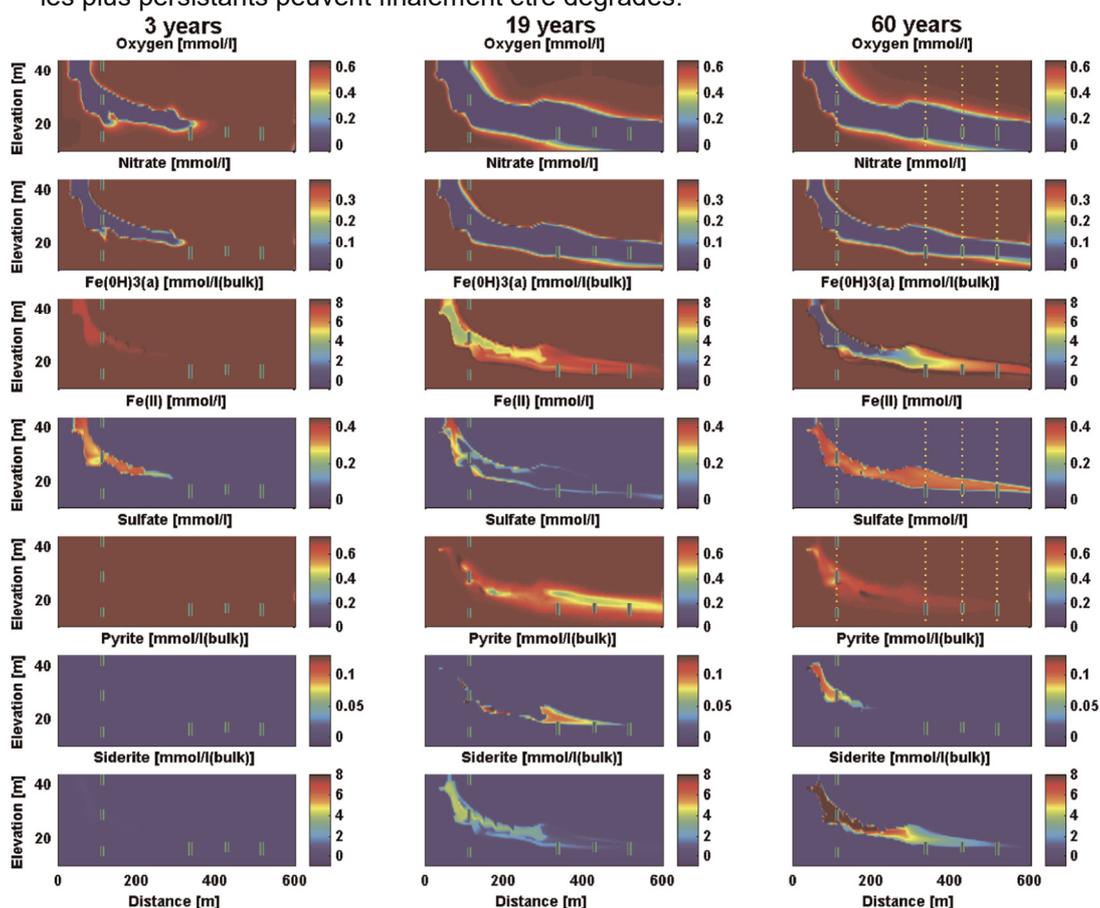


Figure 15 Simulation de l'évolution des conditions hydrogéochimiques dans le panache au cours du temps dans l'ancien site de traitement du bois de Hambourg (D). Valeurs simulées dans un transect au centre du panache (cf. position du transect à la Figure 13) (D'Affonseca et al. 2011).

¹⁸ Code utilisé : Modflow-2000.

¹⁹ Code utilisé : MT3DDMS.

²⁰ Code utilisé : PHT3D.

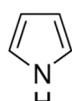
4.5. Les Composés aromatiques hétérocycliques NSO

Un intérêt particulier est porté aux composés aromatiques hétérocycliques NSO par les équipes de recherche et agences publiques environnementales depuis le début des années 2000' (cf. p. ex. (Lundstedt 2003)). Ces substances ne font généralement pas partie des programmes analytiques d'investigation et de surveillance des sites pollués aux hydrocarbures lourds. Ils sont pourtant constitutifs des produits initiaux de contamination, tels que les goudrons ou créosotes. Ils peuvent de plus être produits avec le temps par les processus naturels de dégradation biotique ou abiotique des HAP. Ils peuvent en outre être produits en grande quantité lors des opérations de dépollution par oxydation chimique (Lundstedt, Persson, et Öberg 2006). Leurs caractéristiques et leur comportement dans l'environnement sont actuellement moins bien connus que ceux des HAP et autres composés associés tels que les BTEX et les phénols. Le présent chapitre est dédié à ces composés pour dresser un état des connaissances sur le sujet.

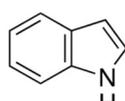
4.5.1. Caractéristiques générales

La [Figure 16](#) représente la structure de 11 hétérocycles qui peuvent être retrouvés en association avec les HAP dans les sites pollués aux hydrocarbures : les pyrrole, indole, quinoléine et carbazole sont des composés nitrés comportant 1 à 3 cycles benzéniques ; les thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène sont des composés soufrés formés de 1 à 3 cycles ; les benzofurane, dibenzofurane et composés méthylés du benzofurane sont des composés oxygénés ayant 2 à 3 cycles.

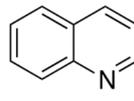
N-hétérocycles



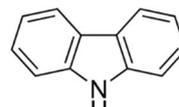
Pyrrole



Indole



Quinoléine

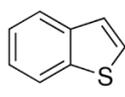


Carbazole

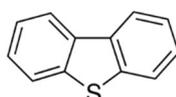
S-hétérocycles



Thiophène

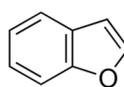


Benzothiophène

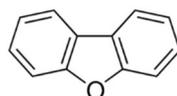


Dibenzothiophène

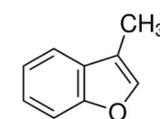
O-hétérocycles



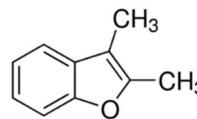
Benzofurane



Dibenzofurane



Méthylbenzofurane



Diméthylbenzofurane

Figure 16 Structure de 11 composés aromatiques hétérocycliques qui peuvent être retrouvés dans les pollutions aux hydrocarbures lourds.

4.5.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des hétérocycles ([Tableau 5](#)) sont plus difficiles à trouver dans les bases de données que celles des HAP, et varient significativement d'une source d'information à l'autre. La solubilité du benzofurane dans l'eau varie par exemple de 100 à 1'000 mg/L à 18°C selon la référence considérée. En dépit de ces incertitudes, on relève cependant que la solubilité des composés NSO est beaucoup plus grande que celle des HAP équivalents, c'est-à-dire ayant un même nombre de cycles. Le naphthalène par exemple, qui comporte 2 cycles benzéniques, a une solubilité estimée à 31 mg/L à 20°C, alors que celle des composés NSO à 2 cycles est respectivement de 1'875, 6'718, 130 et 678 mg/L pour l'indole, la quinoléine, le benzothiophène et le benzofurane. Cette plus grande solubilité est liée à la plus grande polarité des hétéroatomes, et par suite leur plus grande affinité avec l'eau que les HAP (coefficients de partage octanol-eau Kow plus faibles). Le mécanisme majoritairement responsable de la rétention des hétérocycles dans le milieu souterrain semble être la sorption sur la matière

organique de la matrice solide (Blum et al. 2011). Des valeurs de coefficient de partage carbone organique/eau K_{oc} n'ont néanmoins pas été trouvées dans la littérature pour en apprécier l'importance. Les hétérocycles sont plus denses que l'eau (densité ≥ 1). Ils semblent plus volatils que les HAP (pression de vapeur > 1, à l'exception du pyrrole).

Tableau 5 Propriétés physico-chimiques de 11 composés aromatiques hétérocycliques, d'après (Blum al. 2011), le site wikipedia et la base de données Pubchem²¹. Solubilités dans l'eau et pressions de vapeur mesurées à des températures de 20 et 25°C (exception : 12.5 °C pour le thiophène). Les propriétés de quelques BTEX et du phénol sont fournies à titre de comparaison²².

Groupe	Nom	Nombre cycles	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité eau(mg/L)	Pression Vapeur (Pa)	Log K _{ow}	Log K _{oc}
N-hétérocycles	Pyrrole	1	67	58'800	9.0x10 ⁻²	0.75	-
	Indole	2	117	1'875	1.6x10 ⁰	2.00	-
	Quinoléine	2	129	6'718	1.0x10 ²	2.03	-
	Carbazole	3	167	1.2	-	3.72	-
S-hétérocycles	Thiophène	1	84	3'600	5.3x10 ³	1.81	-
	Benzothiophène	2	134	130	-	3.12	-
	Dibenzothiophène	3	184	1.5	-	4.38	-
O-hétérocycles	Benzofurane	2	118	678	-	2.67	-
	Dibenzofurane	3	168	4.8	-	4.12	-
	Méthylbenzofurane	2	132	160	-	3.22	-
	Diméthylbenzofurane	2	146	62.2	-	3.63	-
BTEX	Benzène	1	78	1'780	10.0x10 ³	2.12	1.78
	Ethylbenzène	1	106	152	9.4x10 ²	3.13	2.38
Phénols	Phénol	1	94	81'300	2.9x10 ¹	1.46	1.92

4.5.3. Toxicité

Compte-tenu de leur plus grande polarité, les composés NSO seraient davantage biodisponibles que les HAP équivalents, et pourraient de ce fait présenter une plus grande toxicité.

Mais les bases de données déjà consultées pour les HAP ne fournissent que très peu d'informations sur la toxicité des 11 composés NSO sélectionnés (**Tableau 6**). Les potentiels cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques ne semblent pas encore avoir été évalués par les organismes de référence internationale (Union Européenne, OMS, US EPA). L'étiquetage des substances pures exigé par l'Union européenne fait néanmoins apparaître des mentions de danger, avec des effets systémiques possibles par inhalation, ingestion, contact cutané ou contact avec les yeux.

Les articles de recherche récents montrent que la connaissance sur les effets toxiques pour l'homme et son environnement de ces substances est en train de se construire. Ainsi, (Hartnik et al. 2007) démontrent que les HAP, qui constituent jusqu'à 85% d'une créosote pure, ne sont responsables que de seulement 13% de la toxicité d'une eau souterraine contaminée par ce produit, alors que les benzènes méthylés, les composés phénoliques et les nitro-HAP induiraient 80% de la toxicité totale, mesurée à l'aide de bio-essais. (Eisenträger et al. 2007) observent que les hétérocycles soufrés sont plus toxiques que les oxy- et nitro-HAP, et que les composés : quinoléine (N-HAP), 6-méthyl-quinoléine et xanthène (oxy-HAP) sont mutagènes. La quinoléine serait génotoxique, potentiellement mutagène et carcinogène. La synthèse de différents bio-essais par (Blum et al. 2011) met en lumière l'écotoxicité particulièrement élevée du **dibenzothiophène** et du **dibenzofurane**. Les travaux très récents de (Wincent et al. 2015; Wincent, Le Bihanic, et Dreij 2016; Knecht et al. 2013) démontrent également les différentes formes de toxicité des oxy-HAP.

²¹ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

²² Informations issues des fiches INERIS.

Tableau 6 Toxicité de 11 composés aromatiques hétérocycliques. n.d. : non défini, - : pas d'information dans la littérature consultée. Les codes des mentions de danger et de classement de la cancérogénicité des substances sont définis au **Tableau 3**. Les informations sur le benzène, l'éthylbenzène et le phénol sont fournies à titre de comparaison,

Nom	Code des mentions de danger	Voie d'exposition	Organe cible	Cancérogénicité classements UE / OMS / USA	Mutagénicité	Reprotoxicité
Pyrrrole	H302	ingestion	-	- / n.d. / n.d.	-	-
Indole	H302, H311	ingestion, contact cutané	-	- / n.d. / n.d.	-	-
Quinoline	H302, H311, H312, H315, H319, H341, H350, H410	ingestion, inhalation, contact cutané, contact oculaire	-	probable : - / n.d. / B2	-	-
Carbazole	H302, H315, H319, H341, H351, H400, H410, H411, H413	ingestion, inhalation, contact cutané, contact oculaire	-	possible : - / 2B / n.d	-	-
Thiophène	H225, H302, H312, H315, H318, H319, H331, H332, H335, H412	ingestion, inhalation, contact cutané, contact oculaire	-	- / n.d. / n.d	-	-
Benzothiophène	H302, H411	Ingestion, inhalation, contact cutané	-	- / n.d. / n.d	-	-
Dibenzothiophène	H302, H311, H315, H331, H332, H410	ingestion, inhalation, contact cutané	-	inclassable : - / 3 / n.d	-	-
Benzofurane	H226, H351, H415	inhalation	-	suspecté cancérigène : - / n.d. / n.d	-	-
Dibenzofurane	H302, H411	-	-	inclassable: - / n.d. / D	-	-
Méthylbenzofurane	H315, H319	contact cutané, contact oculaire	-	- / n.d. / n.d.	-	-
Diméthylbenzofurane	H302	ingestion	-	- / n.d. / n.d.	-	-
Benzène	H350, H410	Inhalation, ingestion	système hématopoïétique, système immunitaire, système nerveux central	confirmée : 1 / 1 / A	préoccupant : M2	n.d.
Ethylbenzène	H351	inhalation, ingestion, contact cutané	foie, rein, système hématologique	possible : n.d. / 2B / D	n.d.	n.d.
Phénol	H410	inhalation, ingestion, contact cutané	système cardio-vasculaire, poumon, rein, foie	inclassable : n.d. / 3 / D	préoccupant : M2	n.d.

4.5.4. Importance dans les sources et les panaches de pollution

La plus grande solubilité des composés aromatiques hétérocycliques laisse supposer que ces substances peuvent constituer des panaches de plus grande ampleur que certains HAP. Mais l'extension des panaches dépend aussi de l'importance relative de ces substances dans les produits à l'origine de la contamination, -dans le terme source-, ainsi que des processus de rétention et de biodégradation agissant sur ces substances.

Plusieurs auteurs ont mené un retour d'expérience sur quelques sites ayant donné lieu à l'analyse des hétérocycles dans le cadre de leur surveillance. D'autres ont réalisé des campagnes d'analyse spécifiques sur des sites atelier. Les travaux de (Fraser et al. 2008) présentés au § 4.4 donnent déjà un aperçu de l'extension des panaches de composés tels que le carbazole (N-HAP) et le dibenzofurane (O-HAP). Le retour d'expérience de (Blum et al. 2011) sur 3 sites surveillés de longue date en Allemagne sont présentés ici pour leur caractère démonstratif :

- Le premier site est l'ancien centre de traitement de bois situé à proximité de Hambourg, déjà étudié par (D'Affonseca et al. 2011) et présenté au § 4.4, contaminé par de la créosote il y a environ 60 ans. La conductivité hydraulique dans l'aquifère sableux est estimée à 4.2×10^{-4} m/s. Le panache le plus étendu, constitué par le naphthalène, a une largeur de 150 m et une longueur de 450 m.
- Le second site est une ancienne usine à gaz du sud de l'Allemagne ayant fonctionné il y a une centaine d'années, et ayant occasionné une contamination d'un aquifère poreux peu profond (épaisseur de 3.5 m) formé de sables et graviers très hétérogènes, alimenté localement par un aquifère fracturé plus profond. La conductivité hydraulique dans l'aquifère de surface est estimée à 1.7×10^{-3} m/s.
- Le troisième site est une ancienne carrière de sable transformée en décharge municipale et industrielle, il y a une cinquantaine d'années, localisée à Karlsruhe. La nappe baigne le fond de la décharge sur 8 m de profondeur. L'aquifère est formé de sables et graviers, et sa conductivité hydraulique est estimée à 2×10^{-3} m/s.

Pour les 3 sites, les longueurs de panache des PAH, BTEX et composés NSO ont été déterminés le long de la ligne centrale, en prenant les concentrations maximales mesurées à distances régulières en aval de la source (Figure 17). Les graphes de la colonne de gauche de la Figure 17 représentent la somme des concentrations maximales par type de composés, tandis que ceux de la colonne de droite représentent les concentrations des substances les plus présentes par type de composés :

- Dans le premier site, 11 composés NSO ont été analysés²³. Le panache de ces substances atteint 450 m, comme les BTEX et les HAP, et leurs concentrations totales (56 microg/L) sont plus élevées que celles des BTEX et des HAP (16 composés de la liste US EPA) à cette distance. Le 1-benzothiophène présente la concentration la plus élevée des hétérocycles à 450 m, avec 52 microg/L (pour les autres types de composés : concentrations les plus élevées en acénaphthène et éthylbenzène).
- Dans le deuxième site, les panaches de composés NSO et HAP ne dépassent pas 400 m (le panache des BTEX ne dépasse pas 100 m). Les concentrations sont faibles à cette distance : 0.25 microg/L d'hétérocycles (uniquement du méthylbenzofurane), et 0.17 microg/L de HAP (uniquement de l'acénaphthène et du fluorène)²⁴.
- Dans le troisième site, les composés atteignent au moins 260 m. Les concentrations les plus élevées mesurées à cette distance sont les BTEX, probablement en raison des grandes concentrations initiales en BTEX dans et à proximité de la source (26.1 mg/L mesuré à 5 m de la source). Les concentrations en composés NSO (11 substances, les mêmes que celles du site de Hambourg) sont plus faibles que celles en BTEX, mais supérieures à celles mesurées en HAP à cette distance, avec prédominance du méthylbenzofurane (0.5 microg/L).

²³ N-HAP : indole, quinoléine, carbazole, acridine, 6-méthyl-quinoléine ; S-HAP : 1-benzothiophène ; O-HAP. benzofurane, dibenzofurane, 2-méthylbenzofurane, 2,3-diméthylbenzofurane, xanthène.

²⁴ Les seuils de détection sont de 0.1 micro/L pour les hétérocycles, 0.01 microg/L pour les HAP.

Ces 3 exemples montrent que l'extension des panaches est spécifique à chaque site, et que les composés NSO sont présents aux moins aux mêmes distances que les HAP, à des concentrations pouvant être plus élevées. L'acénaphthène est le composé HAP prédominant aux plus grandes distances. Le méthylbenzofurane est le composé NSO prédominant. Ces distances de transport et niveaux de concentrations sont des preuves de la persistance à long terme de ces composés. Leurs capacités de biodégradation seraient plus faibles que celles des HAP et BTEX : les temps de demi-vie calculés par (Blum et al. 2011) dans les 3 sites à l'aide d'un modèle de décroissance du premier ordre se montrent en effet généralement plus élevés pour les composés NSO que ceux obtenus pour les HAP et BTEX équivalents.

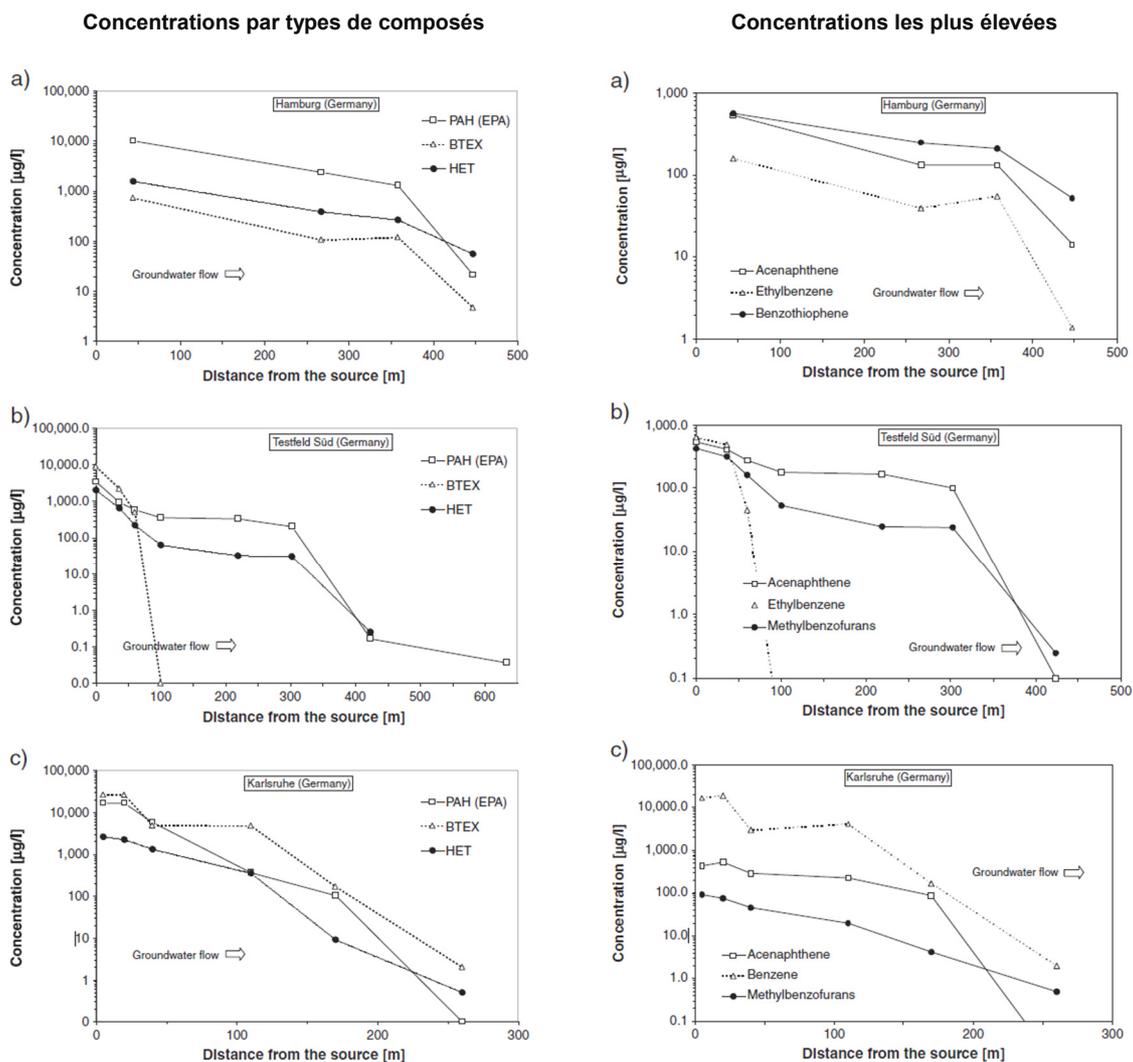


Figure 17 Colonne de gauche : concentrations en HAP, BTEX et composés NSO (HET) observées le long de la ligne centrale des panaches des 3 sites étudiés par (Blum et al. 2011). Colonne de droite : concentrations les plus élevées par types de composés mesurées le long de cette ligne. Ancien centre de traitement du bois de Hambourg (a), ancienne usine à gaz (b)²⁵, et ancienne décharge de Karlsruhe (c).

²⁵ Pas de point pour les composés NSO à 600 m car les concentrations sont inférieures au seuil de détection de 0.1 microg/L.

5. Appréciation et recommandations

Ce chapitre apprécie le danger à long terme des sites pollués aux hydrocarbures lourds à la lumière des connaissances qui ont pu être rassemblées dans le cadre de cette étude, et suggère une série de mesures qui pourraient être prises à court et moyen terme.

5.1. Evaluation du danger à long terme des sites pollués aux hydrocarbures lourds

Le tour d'horizon des connaissances actuelles mené au chapitre 4 contribue à une meilleure compréhension de l'évolution que subissent les pollutions hydrocarbonées dans les différents compartiments du sous-sol à l'échelle de quelques années ou quelques dizaines d'années :

- **Dans la zone non saturée**, des phénomènes aux effets opposés se produisent. Les composés organiques se trouvent progressivement piégés par la matrice solide, ce qui les rend d'autant moins extractibles et biodisponibles, et donc d'autant moins toxiques. Dans le même temps, des processus de dégradation biologique et chimique interviennent, qui modifient la composition des mélanges initiaux : la proportion d'hydrocarbures de plus hauts poids moléculaires augmente, tandis que d'autres substances apparaissent, telles que des HAP oxygénés, dont la mobilité et la toxicité peuvent être plus grandes que celles des produits d'origine. Les concentrations totales en composés organiques ne diminuent que très légèrement après plusieurs années. Au final, en dépit de changements dans la composition chimique des hydrocarbures présents dans le sous-sol, un stock persiste à long terme sans que sa toxicité diminue.
- **Dans la zone saturée**, les panaches de substances voient leur composition changer avec le temps. Les molécules les plus légères et les plus solubles, telles que les phénols, les BTEX et le naphthalène, se retrouvent rapidement en nappe, pour disparaître ensuite, alors que les composés de plus hauts poids moléculaires apparaissent plus tardivement. Les HAP les plus lourds, mais aussi des composés aromatiques NSO peuvent être mesurés dans les panaches après plusieurs dizaines d'années. Les flux globaux de polluants semblent progressivement s'atténuer, pour autant que l'architecture de la source de pollution et les conditions d'oxydo-réduction en nappe soient favorables. Les panaches persistent donc durant plusieurs dizaines d'années en aval des sites pollués, avec là encore une composition chimique évoluant dans le temps sans que l'eau perde de sa toxicité.

Ces informations nous laissent penser que les contaminations aux hydrocarbures lourds constituent un danger pour les générations futures, dans la mesure où, bien qu'évolutives, elles ne perdent pas de leur toxicité au cours du temps.

5.2. Recommandations

5.2.1. Une liste de substances à reconsidérer à moyen terme

Les investigations de sites pollués menées dans le cadre légal actuel (cf. § 2.3) ne permettent pas d'apprécier ce danger dans sa globalité. La liste des hydrocarbures lourds à analyser dans les sols et les eaux est en effet limitée principalement aux 16 HAP de la liste US EPA. Or les produits hydrocarbonés à l'origine des contaminations sont constitués d'une gamme nettement plus étendue de substances, qui génèrent elles-mêmes de nombreux produits de dégradation, de sorte que la liste des 16 HAP ne rend compte que de manière très incomplète de l'état de contamination des sols et des panaches.

Le cas des composés aromatiques hétérocycliques NSO est particulièrement critique. Leur présence dans les sites contaminés aux hydrocarbures lourds n'est révélée que depuis une quinzaine d'années, alors qu'ils pourraient former une part importante de la contamination. Ils seraient aussi toxiques, voire

davantage que les HAP de même poids moléculaire, tout en étant plus solubles et moins biodégradables.

Nous pensons que les listes réglementaires de substances à analyser dans le cadre des investigations et surveillances de sites pollués devraient être reconsidérées pour tenir compte de ces nouvelles connaissances. Il est cependant prématuré de les modifier maintenant, car des travaux complémentaires doivent encore être réalisés pour consolider les découvertes des dernières années. Les retours d'expérience sur des cas réels doivent être multipliés. La toxicité et l'écotoxicité des substances doivent encore être précisées. Les laboratoires d'analyse doivent établir des protocoles de quantification de ces substances. Une réflexion sur les composés NSO à analyser prioritairement dans les sites contaminés est encore en cours dans différents pays, pour les intégrer dans la réglementation.

Nous estimons que les connaissances devraient être consolidées dans les 5 prochaines années, délai à partir duquel il nous semble raisonnable de reconsidérer les listes réglementaires des substances à analyser en Suisse pour caractériser au mieux le danger à long terme des contaminations aux hydrocarbures lourds.

5.2.1. Des recherches à mener sur des sites suisses à court terme

Les retours d'expérience sur l'évolution à long terme des contaminations aux hydrocarbures lourds qui ont pu être rassemblés dans cette étude concernent des sites nord-américains et européens, dont le passé industriel et le contexte géologique peuvent être très différents de ceux rencontrés en Suisse.

Nous pensons qu'il serait utile de mener une étude détaillée de la contamination d'un ou plusieurs sites suisses, pour évaluer notamment le type de composés NSO présents en zone saturée et non saturée, et apprécier l'extension des panaches dans des contextes géologiques typiques de la Suisse.

Les mécanismes de dissémination en nappe pourraient être étudiés dans le détail, dont notamment le transport des composés organiques les plus lourds avec la matière en suspension (colloïdes), qui s'ajoute au transport des composés sous forme dissoute. La composition des mélanges hydrocarbonés présents dans les sols et la zone non saturée pourrait être caractérisée. L'évolution de la contamination à différentes échelles de temps pourrait de plus être prédite à l'aide de modèles avancés d'écoulement et de transport.

Une évaluation de la toxicité et de l'écotoxicité des composés NSO selon la démarche d'évaluation des risques propre à la Suisse serait également très utile. Une évaluation de la toxicité des mélanges de substances tels que l'on retrouve dans les sites contaminés aux hydrocarbures lourds dérivés de la houille ou du pétrole serait la bienvenue.

5.2.1. Des compléments d'investigation pour les sites actuels les plus sensibles

Dans l'attente de nouvelles avancées dans la connaissance sur l'atténuation naturelle des pollutions hydrocarbonées, et d'éventuelles adaptations réglementaires, nous recommandons aux autorités, bureaux d'étude et propriétaires de sites, d'approfondir les investigations lorsque le contexte est particulièrement sensible : en présence d'un captage d'eau potable en aval proche du site pollué, ou bien pour une utilisation du sol en jardin ou aire de jeux pour enfants par exemple.

Nous recommandons dans ce cas d'élargir le programme analytique, en lui ajoutant d'autres HAP que la liste des 16 de l'US EPA, ainsi que des composés aromatiques hétérocycliques NSO (cf. chapitre 4). Une empreinte GC/MS peut être utilisée en préalable pour identifier les substances les plus abondantes, et cibler les composés à quantifier.

Rappelons par ailleurs qu'il est toujours très utile de mesurer sur site les paramètres redox en nappe dans les différents forages piézométriques présents dans- et à proximité du site pollué, car cela fournit, à moindre coût, une information précieuse sur les possibilités de dégradation de la contamination en nappe, et donc sur le potentiel d'atténuation naturelle des composés au fil du temps.

La persistance à long terme des hydrocarbures dans la matrice solide montre enfin l'importance de ne pas limiter les investigations de ces sites à la qualité des eaux souterraines en aval à proximité, mais

d'évaluer également le potentiel de pollution, en termes de type et de quantités de substances présentes dans le terme source.

Hélène Demougeot-Renard
Neuchâtel, le 11 Juillet 2017



Annexe 1 Bibliographie

- Agency for Toxic Substances and Disease. 1995. « Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons ». US Department of Health and Human Service. <https://www.atsdr.cdc.gov/PHS/PHS.asp?id=120&tid=25>.
- Biache, C. 2010. « Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle ». Nancy: Université de Lorraine.
- Biache, Coralie, Thierry Ghislain, Pierre Faure, et Laurence Mansuy-Huault. 2011. « Low Temperature Oxidation of a Coking Plant Soil Organic Matter and Its Major Constituents: An Experimental Approach to Simulate a Long Term Evolution ». *Journal of Hazardous Materials* 188 (1-3): 221-30. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.102.
- Blum, Philipp, Anne Sagner, Andreas Tiehm, Peter Martus, Thomas Wendel, et Peter Grathwohl. 2011. « Importance of Heterocyclic Aromatic Compounds in Monitored Natural Attenuation for Coal Tar Contaminated Aquifers: A Review ». *Journal of Contaminant Hydrology* 126 (3-4): 181-94. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.08.004.
- Canet, R, J.G Birnstingl, D.G Malcolm, J.M Lopez-Real, et A.J Beck. 2001. « Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Native Microflora and Combinations of White-Rot Fungi in a Coal-Tar Contaminated Soil ». *Bioresource Technology* 76 (2): 113-17. doi:10.1016/S0960-8524(00)00093-6.
- D'Affonseca, Fernando Mazo, Henning Prommer, Michael Finkel, Philipp Blum, et Peter Grathwohl. 2011. « Modeling the Long-Term and Transient Evolution of Biogeochemical and Isotopic Signatures in Coal Tar-contaminated Aquifers ». *Water Resources Research* 47 (5). doi:10.1029/2010WR009108.
- Doonaert, B., et Pochard, A. 2006. « Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique – FET) et approche par mélanges. Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérigènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) ». DRC-03-47026-ETSC. INERIS.
- Duan, Luchun, Ravi Naidu, Palanisami Thavamani, Jean Meaklim, et Mallavarapu Megharaj. 2015. « Managing Long-Term Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soils: A Risk-Based Approach ». *Environmental Science and Pollution Research* 22 (12): 8927-41. doi:10.1007/s11356-013-2270-0.
- Eisenträger, Adolf, Corinna Brinkmann, Henner Hollert, Anne Sagner, Andreas Tiehm, et Judith Neuwoehner. 2007. « Heterocyclic Compounds: Toxic Effects Using Algae, Daphnids and the Salmonella/Microsome Test Taking Methodical Quantitative Aspects into Account ». *Environmental Toxicology and Chemistry* preprint (2008): 1. doi:10.1897/07-201.
- Fraser, M., J.F. Barker, B. Butler, F. Blaine, S. Joseph, et C. Cooke. 2008. « Natural Attenuation of a Plume from an Emplaced Coal Tar Creosote Source over 14 Years ». *Journal of Contaminant Hydrology* 100 (3-4): 101-15. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.06.001.
- Hartnik, Thomas, Hans Ragnar Norli, Trine Eggen, et Gijsbert D. Breedveld. 2007. « Bioassay-Directed Identification of Toxic Organic Compounds in Creosote-Contaminated Groundwater ». *Chemosphere* 66 (3): 435-43. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.06.031.
- King, Mark W.G., et James F. Barker. 1999. « Migration and Natural Fate of a Coal Tar Creosote Plume ». *Journal of Contaminant Hydrology* 39 (3-4): 249-79. doi:10.1016/S0169-7722(99)00039-X.
- Knecht, Andrea L., Britton C. Goodale, Lisa Truong, Michael T. Simonich, Annika J. Swanson, Melissa M. Matzke, Kim A. Anderson, Katrina M. Waters, et Robert L. Tanguay. 2013. « Comparative Developmental Toxicity of Environmentally Relevant Oxygenated PAHs ». *Toxicology and Applied Pharmacology* 271 (2): 266-75. doi:10.1016/j.taap.2013.05.006.
- Lee, Linda S., P. Suresh C. Rao, et Itaru Okuda. 1992. « Equilibrium Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal Tar into Water ». *Environmental Science & Technology* 26 (11): 2110-15. doi:10.1021/es00035a006.
- Lemaire, J. 2011. « Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ». Nancy: Université de Lorraine.
- Lundstedt, Staffan. 2003. « Analysis of PAHs and Their Transformation Products in Contaminated Soil and Remedial Processes. » Umeå: Umeå University.
- Lundstedt, Staffan, Ylva Persson, et Lars Öberg. 2006. « Transformation of PAHs during Ethanol-Fenton Treatment of an Aged Gasworks' Soil ». *Chemosphere* 65 (8): 1288-94. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.031.
- Mallakin, Ali, D George Dixon, et Bruce M Greenberg. 2000. « Pathway of Anthracene Modification under Simulated Solar Radiation ». *Chemosphere* 40 (12): 1435-41. doi:10.1016/S0045-6535(99)00331-8.

- Michel, J. 2017. « Evaluation de la mobilité des CAP oxygénés dans les eaux souterraines sur site atelier. Projet Memotraces ». ADEME. INERIS.
- Naidu, R. 2014. « Remediating soils: bioavailability as a tool in site management ». In . Bruxelles.
- Ranc, B. sous presse. « Oxydation chimique in situ de la zone non saturée de sols industriels lourdement contaminés par des composés aromatiques polycycliques ». Nancy: Université de Lorraine.
- SCAHT. 2015. « Risikobeurteilung von Bodenschadstoffen in Haus und Familiengärten gemäss Anhang 3, Ziffer 2 AltIV für die menschliche Gesundheit ». SCAHT.
- Wehrer, M., T. Rennert, T. Mansfeldt, et K. U. Totsche. 2011. « Contaminants at Former Manufactured Gas Plants: Sources, Properties, and Processes ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41 (21): 1883-1969. doi:10.1080/10643389.2010.481597.
- Wenger, C., Ziegler, U., Schocher, R.J., Philipp, R., et Brechbühler, Y.-A. s. d. « Établissement du cadastre des sites pollués ». Aide à l'exécution VU-3411-F. L'environnement pratique. OFEV.
- Wincent, Emma, Maria E. Jönsson, Matteo Bottai, Staffan Lundstedt, et Kristian Dreij. 2015. « Aryl Hydrocarbon Receptor Activation and Developmental Toxicity in Zebrafish in Response to Soil Extracts Containing Unsubstituted and Oxygenated PAHs ». *Environmental Science & Technology* 49 (6): 3869-77. doi:10.1021/es505588s.
- Wincent, Emma, Florane Le Bihanic, et Kristian Dreij. 2016. « Induction and Inhibition of Human Cytochrome P4501 by Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ». *Toxicol. Res.* 5 (3): 788-99. doi:10.1039/C6TX00004E.