



HAL
open science

Evaluation des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle

Coralie Biache

► **To cite this version:**

Coralie Biache. Evaluation des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle. Sciences agricoles. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10043 . tel-01748557

HAL Id: tel-01748557

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748557v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Laboratoire G2R Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques UMR 7566
Ecole doctorale RP2E : Ressources, Produits, Procédés, Environnements
UFR S.T.M.P.

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre
Docteur de l'Université Henri Poincaré
Spécialité Géosciences
par

Coralie BIACHE

ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES D'UN SOL DE COKERIE EN CONTEXTE D'ATTENUATION NATURELLE

Mme Agnès LABOUDIGUE	Professeur, Ecole des Mines de DOUAI	Rapporteur
Melle Marie-France DIGNAC	Chargée de recherche, UMR 7618	Rapporteur
M. Christian RUBY	Professeur, UHP	Examineur
M. Thilo HOFMANN	Professeur, Vienna University	Examineur
M. Pierre FAURE	Chargé de recherche, UMR 7566	Directeur de thèse
Mme Laurence MANSUY-HUAULT	Maitre de conférence, UHP	Co-directrice de thèse
Mme Corinne LEYVAL	Directrice de recherche, UMR 7137	Invitée

Soutenue publiquement le 19 juillet 2010

Laboratoire G2R Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques UMR 7566
Ecole doctorale RP2E : Ressources, Produits, Procédés, Environnements
UFR S.T.M.P.

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre
Docteur de l'Université Henri Poincaré
Spécialité Géosciences
par

Coralie BIACHE

ÉVOLUTION DES COMPOSANTS ORGANIQUES D'UN SOL DE COKERIE EN CONTEXTE D'ATTENUATION NATURELLE

Mme Agnès LABOUDIGUE	Professeur, Ecole des Mines de DOUAI	Rapporteur
Melle Marie-France DIGNAC	Chargée de recherche, UMR 7618	Rapporteur
M. Christian RUBY	Professeur, UHP	Examineur
M. Thilo HOFMANN	Professeur, Vienna University	Examineur
M. Pierre FAURE	Chargé de recherche, UMR 7566	Directeur de thèse
Mme Laurence MANSUY-HUAULT	Maitre de conférence, UHP	Co-directrice de thèse
Mme Corinne LEYVAL	Directrice de recherche, UMR 7137	Invitée

Soutenue publiquement le 19 juillet 2010

Avant-propos

Ces travaux ont été réalisés au sein du laboratoire G2R (Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques UMR 7566). Je remercie Michel Cathelineau et Jacques Pironon de m'avoir accueillie au sein du laboratoire pour réaliser cette thèse.

Je remercie vivement Laurence Mansuy-Huault et Pierre Faure qui m'ont encadrée, conseillée et soutenue tout au long de ces années de recherche.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : merci à Mme Agnès Laboudigue et à Melle Marie-France Dignac qui ont bien voulu juger ce travail en étant rapporteurs de cette thèse. Merci également à MM. Thilo Hofmann et Christian Ruby qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Mme Corinne Leyval, directrice du LIMOS (Laboratoire de Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière organiques dans les sols UMR 7137) pour m'avoir accueillie au LIMOS pour réaliser une partie de mes expériences et aussi pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles), je tiens à remercier toutes les personnes impliquées dans ce groupe pour avoir permis les nombreux échanges qui ont eu lieu au cours de ces années de recherche.

Je remercie également Emmanuelle Montargès-Pelletier du LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie URM 7569) pour les informations concernant la minéralogie des échantillons de sol.

Je tiens à remercier tous les membres du G2R que j'ai croisés durant cette thèse.

Merci aux ex-G2Riens qui étaient là au tout début pour m'accueillir, je pense à Emilie, Fred, Dani, Marcel et aussi à Sophie et Laurent mes anciens collègues de bureau pour les bons moments passés. Merci aussi à Roland, pro de l'info et de "VindoZ".

Je remercie vivement Marie-Camille pour toute l'aide et les conseils qu'elle m'a apportés pour mes expériences de sorption.

Merci aussi à Patrick, Christine, Marie-Odile et Laurence pour tous les précieux services rendus.

Un énorme merci à Gilles qui a sauvé mes manip un nombre incalculable de fois grâce à ses inventions, et merci aussi pour les discussions « café du matin ».

Je tiens également à exprimer ma gratitude à toutes ces personnes que j'ai côtoyées jour après jour, qui m'ont conseillée et soutenue dans les moments difficiles mais qui étaient

Avant-propos

aussi là pour partager les bons. Merci donc à Titi, Oliv', Sabrina " super docteur ", Aurélien, Phuc, Aimeryc, Pascale, Yueming, Fatima, Yann, Seyed. Merci aussi à Raymond, spécialiste du pétrole, de la madeleine, des méduses... pour toutes les discussions constructives (et aussi les autres).

Je remercie également les LIMOSiens que j'ai eu la chance de croiser au cours de ces années. Merci à mes amis, anciens collègues de promo, Clarisse et Brice et leurs moitiés respectives Emile et Elsa. Je remercie Aurélie, Cécile et Thierry pour leurs conseils et leur bonne humeur. Merci aussi à Colette, Jeanne, Christine, Geneviève, Hervé, Patrick, Christian, Anne et à tous ceux que j'ai oubliés (et je suis sûre qu'ils sont nombreux).

Je terminerai en remerciant tous les membres de ma petite famille qui m'ont toujours épaulée et encouragée durant toutes ces années. Plus particulièrement, merci à "Madré" pour son soutien absolu et inconditionnel et ses encouragements illimités, merci aussi à ma sœur Claire et mon frère Frédéric pour m'avoir supportée (dans tous les sens du terme) pendant toutes ces années. Enfin, les derniers mots seront pour mon père, il m'a permis de réaliser toutes ces années d'études et c'est grâce à lui que je suis arrivée jusque là. Malheureusement il n'est pas là pour en voir l'aboutissement. C'est à lui que je dédie cette thèse.

A mon père,

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE I : Synthèse bibliographique Interactions et évolutions de la matière organique de sols de cokerie	
1. Composition d'un sol de cokerie	15
1.1. Les composés organiques de sols de cokerie	15
1.1.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	15
1.1.1.1. Définition.....	15
1.1.1.2. Origine.....	16
1.1.1.3. Propriétés.....	17
1.1.2. Les autres composés	18
1.1.2.1. Les hydrocarbures aliphatiques	18
1.1.2.2. Les composés polaires.....	20
1.1.2.3. Le kérogène.....	21
1.1.2.4. Les substances humiques	21
1.2. Les éléments métalliques	22
1.2.1. Les éléments métalliques en solution aqueuse	22
1.2.2. La complexation.....	24
1.2.3. Les complexes organo-métalliques	26
2. Le rôle de la matière organique : une phase porteuse.....	28
2.1. Les processus de sorption	28
2.1.1. Définitions.....	28
2.1.2. Les paramètres influençant l'adsorption	30
2.1.2.1. Le pH	30
2.1.2.2. La force ionique.....	30
2.1.2.3. L'adsorbant	31
2.1.2.4. La composition de la solution	33
2.2. Le rôle de la matière organique dans les processus de sorption.....	33
2.2.1. La nature de la matière organique	34
2.2.2. L'âge de la matière organique et de la pollution	35
2.3. Les modèles d'adsorption	36
2.3.1. Le modèle linéaire	36
2.3.2. Le modèle de Langmuir	37
2.3.3. Le modèle de Freundlich	38
3. Les processus de transformations des HAP	40
3.1. La biodégradation des HAP	40
3.1.1. Introduction.....	40
3.1.2. Les différentes voies de biodégradation des HAP.....	41
3.1.2.1. La dégradation par les bactéries	41
3.1.2.2. La dégradation par les champignons.....	42
3.1.2.3. La dégradation par les algues.....	43

Sommaire

3.1.2.4.	Dégradation des HAP en conditions anaérobies.....	43
3.1.3.	Paramètres contrôlant la biodégradation.....	45
3.1.3.1.	La biodisponibilité des HAP.....	45
3.1.3.2.	La température.....	46
3.1.3.3.	Le pH.....	46
3.1.3.4.	L'humidité.....	47
3.1.3.5.	Propriétés physico-chimiques des HAP.....	47
3.1.3.6.	Nature et teneur des matières organiques.....	48
3.1.3.7.	Nature, structure et texture du sol.....	49
3.1.3.8.	Présence de contaminants.....	49
3.1.3.9.	Facteur biologique.....	49
3.1.4.	Les produits de la dégradation biotique des HAP.....	50
3.1.4.1.	Cas du phénanthrène.....	50
3.1.4.2.	Cas de l'anthracène.....	52
3.1.4.3.	Cas du fluoranthène.....	54
3.1.4.4.	Cas du pyrène.....	55
3.1.5.	Conclusion.....	56
3.2.	Les processus de transformations abiotiques des HAP.....	57
3.2.1.	Introduction.....	57
3.2.2.	L'oxydation.....	58
3.2.2.1.	Les radicaux hydroxyles.....	59
3.2.2.2.	L'ozone.....	59
3.2.2.3.	L'oxygène singulet et la photodégradation.....	60
3.2.2.4.	L'auto-oxydation.....	62
3.2.3.	La condensation.....	64
3.2.4.	La catalyse.....	67
3.2.5.	Les produits de dégradation abiotique des HAP.....	67
3.3.	Conclusion.....	71
4.	Références bibliographiques.....	73

PARTIE II : Echantillons et méthodes analytiques

1.	Les échantillons.....	93
1.1.	Echantillons des parcelles lysimétriques.....	93
1.2.	Echantillons choisis pour les expériences en laboratoire.....	95
1.2.1.	Les HAP purs.....	96
1.2.2.	Matrices complexes.....	97
1.2.2.1.	Le goudron de houille.....	97
1.2.2.2.	Le bitume routier.....	98
1.2.2.3.	Le charbon.....	98
1.2.2.4.	Le coke.....	99
1.2.2.5.	Le sol de Homécourt.....	99
2.	Plan des expériences et analyses.....	101
3.	Prétraitement des échantillons.....	103
3.1.	Détermination de la teneur en eau et lyophilisation.....	103

3.2. Tamisage et broyage.....	104
4. Extraction et fractionnement de la matière organique extractible	105
4.1. Extraction de la matière organique extractible (MOE) de l'échantillon	105
4.1.1. Principe	105
4.1.2. Protocole	106
4.1.2.1. Pour analyses qualitatives (échantillons des parcelles GISFI).....	106
4.1.2.2. Pour le dosage des HAP (échantillons des parcelles GISFI).....	107
4.1.2.3. Pour analyses quantitatives (échantillons des expériences en laboratoire).....	108
4.2. Précipitation des asphaltènes	109
4.2.1. Principe	109
4.2.2. Protocole	109
4.3. Chromatographie liquide sur phase solide	110
4.3.1. Principe	110
4.3.2. Fractionnement pour analyses qualitatives (échantillons parcelles GISFI).....	111
4.3.2.1. Fractionnement sur alumine	111
4.3.2.2. Fractionnement sur silice	112
4.3.3. Fractionnement pour analyses quantitatives.....	113
4.3.3.1. Fractionnement sur colonne d'alumine	113
4.3.3.2. Echange de solvant	114
4.3.3.3. Fractionnement sur silice	114
5. Analyse des fractions organiques par chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS).....	115
5.1. Principe de la GC-MS	115
5.2. Protocole d'analyse	117
5.2.1. Analyse des fractions organiques	117
5.2.1.1. Analyses qualitatives	117
5.2.1.2. Analyses quantitatives	118
5.2.2. Dosage des HAP	119
5.3. Quantification par GC-MS	119
5.3.1. Principe de la quantification par GC-MS	119
5.3.2. Calibration de l'appareil	121
5.3.3. Dosage des molécules	121
6. Comptage de la microflore cultivable totale et dégradant les HAP	122
6.1. Suspension – dilution	122
6.2. Comptage de la microflore totale cultivable	122
6.3. Comptage de la microflore cultivable dégradant les HAP	122
7. Dosage du CO₂.....	123
8. Analyse de la MOE par chromatographie à perméation de gel (GPC).....	124
8.1. La chaîne de chromatographie liquide (LC).....	124
8.2. La colonne GPC.....	126
8.3. Appareillage	127
9. Analyses fonctionnelles de la MOE par microscopie infrarouge à transformée de Fourier	128
9.1. Principe	128

9.2. L'appareillage	130
9.3. Méthode d'intégration des bandes infrarouges	131
10. Dosage du cuivre par spectrophotométrie	132
10.1. Principe de la spectrophotométrie	132
10.2. Appareillage	134
10.3. Dosage du cuivre et réactif	134
11. Références bibliographiques	135

PARTIE III : Evolution in-situ d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle

1. Introduction	143
2. Résultats.....	144
2.1. Evolution de la quantité de MOE	144
2.2. Analyse qualitative de la MOE	145
2.2.1. Composition de la MOE	145
2.2.2. Analyse moléculaire des hydrocarbures aliphatiques.....	146
2.2.3. Les hydrocarbures aromatiques.....	147
2.2.4. Les résines.....	147
2.3. Quantification des HAP.....	157
3. Discussion	158
4. Conclusion	160
5. Références bibliographiques	162

PARTIE IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : Expériences en laboratoire

1. Expérience d'oxydation à l'air à basse température	171
1.1. Conditions expérimentales	171
1.2. Protocole expérimental	172
1.3. Oxydation abiotique de couples de HAP purs	172
1.3.1. Introduction.....	172
1.3.2. Résultats	173
1.3.2.1. Suivi du dégagement de CO ₂	173
1.3.2.2. Quantités de HAP.....	174
1.3.3. Discussion – conclusion	174
1.4. Oxydation à basse température d'un sol de cokerie et de ses constituants : simulation d'une évolution à long terme par une approche expérimentale.....	175
1.4.1. Introduction.....	177
1.4.2. Experimental section	179
1.4.2.1. Soil and isolated matrices	179
1.4.2.2. Oxidation experiments.....	179

Sommaire

1.4.2.3. Organic analyses.....	179
1.4.3. Results.....	181
1.4.3.1. Characterization of the initial matrices	181
1.4.3.2. Oxidation experiments.....	186
1.4.4. Discussion	190
1.4.4.1. Low temperature oxidation to simulate the long term evolution of a contaminated soil? 190	
1.4.4.2. Case of the coke:.....	191
1.4.4.3. PAH degradation and limitation:.....	191
1.4.4.4. Oxygen incorporation and oxygenated by-products	193
1.4.4.5. Evidence of organic condensation:	194
1.4.5. Conclusion	195
1.4.6. Acknowledgements	196
1.4.7. References.....	196
1.5. Bilan des effets de l'oxydation abiotique à l'échelle moléculaire sur la dégradation de HAP.....	201
1.5.1. Introduction.....	201
1.5.2. Résultats	204
1.5.2.1. Bilan sur la MOE.....	204
1.5.2.2. Le goudron de houille.....	205
1.5.2.1. Le charbon.....	210
1.5.2.2. Le sol de Homécourt.....	213
1.5.3. Discussion	216
1.5.4. Conclusion	217
2. Expérience de biodégradation contrôlée	218
2.1. Introduction	218
2.2. Protocole expérimental	219
2.2.1. Préparation de l'inoculum.....	219
2.2.2. Préparation des échantillons.....	219
2.3. Résultats des expériences de biodégradation.....	220
2.3.1. Mesures de l'activité bactérienne.....	220
2.3.1.1. Comptage des bactéries cultivables totales et dégradantes.....	220
2.3.1.2. Suivi de la production de CO ₂	222
2.3.2. Biodégradation des couples de HAP purs sur silice.....	225
2.3.2.1. Couple phénanthrène/anthracène (Mw = 178)	225
2.3.2.2. Couple fluoranthène/pyrène (Mw=202)	226
2.3.3. Biodégradation des matrices complexes.....	228
2.3.3.1. Evolution des teneurs en COT, H et O des matrices au cours de la biodégradation	228
2.3.3.2. Evolution de la matière organique extractible des matrices complexes au cours de la biodégradation.....	228
2.4. Discussion	241
2.4.1. Composés purs	241
2.4.2. Matrices complexes.....	242
2.4.2.1. Goudron de houille.....	242
2.4.2.2. Charbon.....	243
2.4.2.3. Sol de Homécourt.....	245

2.5. Conclusion.....	247
3. Expériences de vieillissement	248
3.1. Le dispositif des expériences de vieillissement naturel	249
3.2. Résultats	250
3.2.1. Bilan de masse	250
3.2.2. Quantité de MOE	251
3.2.3. Evolution de la distribution moléculaire de la MOE déduite par GPC	251
3.2.4. Composition de la MOE	252
3.2.5. Concentrations des différentes familles de composés	254
3.2.5.1. Goudron de houille.....	254
3.2.5.2. Bitume routier.....	256
3.2.5.3. Charbon.....	257
3.2.5.4. Sol de Homécourt.....	259
3.3. Discussion	261
3.3.1. Goudron de houille	261
3.3.2. Bitume routier	262
3.3.3. Charbon	262
3.3.4. Le sol de Homécourt.....	263
4. Discussion – Oxydation – biodégradation – vieillissement	264
4.1. Matrice et constituants du sol de cokerie (Homécourt)	264
4.2. Les compartiments organiques des différentes matrices	265
4.3. Comparaison oxydation abiotique – biodégradation – vieillissement	267
4.3.1. Signatures des processus d’altération.....	268
4.3.1.1. Signatures caractéristiques de l’oxydation	268
4.3.1.2. Signatures caractéristiques de la biodégradation	268
4.3.1.3. Transfert dans les différents compartiments.....	269
4.3.2. Du laboratoire au vieillissement naturel	270
4.4. Comparaison du goudron de houille bitume routier	271
5. Conclusion	272
6. Références bibliographiques	273

PARTIE V : Impact de l’évolution d’un sol de cokerie sur la rétention des métaux

1. Introduction	287
2. Protocole de mise en contact	288
2.1. Matériel et réactifs	288
2.2. Tests préliminaires	289
2.2.1. Détermination du rapport solide : solution	289
2.2.2. Détermination du temps d’équilibre.....	289
2.2.3. Expériences de sorption	290
3. Résultats.....	291
3.1. Matrices non altérées.....	291

Sommaire

3.1.1.	Goudron de houille	291
3.1.2.	Le charbon	291
3.1.3.	Le coke	292
3.1.4.	Le sol de Homécourt.....	293
3.2.	Les matrices altérées	293
3.2.1.	Le carbone organique dissous	293
3.2.2.	Le goudron de houille	295
3.2.3.	Le charbon	296
3.2.4.	Le coke	296
3.2.5.	Le sol de Homécourt.....	297
4.	Discussion	298
4.1.	Matrices initiales	298
4.2.	Influence des expériences d'altération.....	300
5.	Conclusion	302
6.	Références bibliographiques	304
	CONCLUSION	309

LISTE DES ILLUSTRATIONS

INTRODUCTION

Figure 1 : Photographies d'un anthroposol prises sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt-----	3
--	---

PARTIE I Synthèse bibliographique

Liste des figures :

Figure 1 : Les 16 HAP considérés comme polluants prioritaires par l'US-EPA-----	16
Figure 2 : Exemples d'hydrocarbures aliphatiques -----	19
Figure 3 : Exemples de structure de hopanes -----	20
Figure 4 : Les différentes zones entourant un cation métallique.-----	23
Figure 5 : Domaines d'existence des cations métalliques aqueux, des hydroxy- et oxy-complexes en fonction du pH et du degré d'oxydation -----	24
Figure 6 : La liaison de coordination -----	25
Figure 7 : Exemples de complexes aqueux -----	26
Figure 8 : Les différents mécanismes de sorption -----	28
Figure 9 : Différents types d'adsorption -----	29
Figure 10 : Schéma de la surface d'un oxyde métallique non hydratée (a.) adsorbant des molécules d'eau par complexation (b.) et hydroxylée suite à la dissociation d'un proton (c.) d'après (Warren and Haack, 2001)-----	32
Figure 11 : Les différentes réactions de complexation de surface par un oxyde hydraté (Warren and Haack, 2001) -----	32
Figure 12 : Isotherme linéaire. -----	37
Figure 13 : Isotherme de Langmuir.-----	38
Figure 14 : Isothermes de Freundlich. -----	38
Figure 15 : Les différentes voies de dégradation microbienne des HAP d'après Cerniglia (1992) -----	42
Figure 16 : Mécanisme proposé pour la dégradation anaérobie du naphthalène (Zhang et al., 2000)-----	44
Figure 17 : Différents processus contrôlant la biodisponibilité-----	46
Figure 18 : Génotoxicité de certains HAP en fonction de leur masse moléculaire (d'après Cerniglia, 1992)-----	48
Figure 19 : Voies de dégradation du phénanthrène par Mycobacterium sp. souche PYR-1 (d'après Moody et al., 2001) -----	51
Figure 20 : Dégradation du phénanthrène par Panerochaete chrysosporium (selon Hammel et al., 1992 et Tatarko and Biumpus, 1993) -----	52
Figure 21 : Voies de dégradation de l'antracène par Rhodococcus opacus 421 (R. opacus) d'après Leneva et al., 2009), par Mycobacterium sp. PYR-1 (M. sp. PYR-1) d'après Moody et al., 2001), par Pseudomonas NGK1 (P. NGK1) d'après Manohar et al., 1999) et par Mycobacterium sp. LB501T (M. LB501T) d'après Van Herwijnen et al., 2003)-----	53
Figure 22 : Dégradation de l'antracène par Pleutorus ostreatus (Bezalel et al., 1996)-----	54

Liste des illustrations

Figure 23 : Dégradation du fluoranthène par Mycobacterium sp. PYR-1 (M. PYR-1) d'après Kelley et al., 1993), Pasteurella sp. IFA (Past. IFA) d'après Sepic et al., 1998), Pseudomonas alcaligenes PA-10 (P.a. PA-1) d'après Gordon and Dobson, 2001) et Mycobacterium sp. KR20 (M. KR20) d'après Rehmann et al., 2001).-----	55
Figure 24 : Voies de dégradation du pyrène par Mycobacterium vanbaalenii PYR-1 (M. v. PYR-1) d'après Kim et al., 2007 et Mycobacterium flavescens (M. fla.) d'après Dean-Ross and Cerniglia, 1996-----	56
Figure 25 : Les différentes réactions d'oxydation impliquant un radical hydroxyle -----	59
Figure 26 : Les différents états énergétiques de l'oxygène moléculaire-----	61
Figure 27 : Réactions d'auto-oxydation des n-alcanes en présence de smectite (d'après Faure et al., 2003)-----	64
Figure 28 : Six exemples de croissance moléculaire de HAP par addition d'acétylène selon Pope et al., 2000 -----	65
Figure 29 : Mécanismes de croissance moléculaire de HAP à partir d'indène selon Lu and Mulholland, 2001 -----	66
Figure 30 : Mécanisme de polymérisation thermique des hydrocarbures aromatiques proposés par Lewis, 1980 -----	66
Figure 31 : Cinétique de photo-oxydation de l'antracène et de production de photo-produits d'après Mallakin et al., 2000-----	68
Figure 32 : Chemin réactionnel de la photodégradation de l'antracène proposé par Mallakin et al., 2000, avec pour (a) les hydroxyanthraquinones photostables, (b) les hydroxyanthraquinones photolabiles et (c) les produits monoaromatiques-----	69
Figure 33 : Voie réactionnelle de la dégradation du benzo(a)anthracène par ozonation proposée par Yao et al., 1998a-----	71

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Propriétés des 16 HAP figurant sur la liste de l'US-EPA (Lundstedt, 2003) -----	18
---	----

PARTIE II : Echantillons et méthodes analytiques

Liste des figures :

Figure 1 : Photographie du dispositif des parcelles lysimétriques prise sur le site de la station expérimentale du GISFI à Homécourt (54)-----	94
Figure 2 : Plan du dispositif expérimental des parcelles lysimétriques-----	94
Figure 3 : Evolution de la complexité des matrices sélectionnées pour les études expérimentales. -----	96
Figure 4 : Photo au MEB de particules de sol de Homécourt (grossissement 800x)-----	100
Figure 5 : Plan des expériences réalisées et des techniques analytiques employées -----	102
Figure 6 : Diagramme de phase (pression-température) de l'eau avec les différentes étapes subi par l'échantillon lors de la lyophilisation -----	104
Figure 7 : Schéma de fonctionnement de l'extracteur automatique Dionex ASE 200-----	106
Figure 8 : Schéma du dispositif utilisé lors des différentes étapes de la précipitation des asphaltènes-----	109
Figure 9 : Schéma du déroulement du fractionnement sur alumine-----	112
Figure 10 : Schéma du déroulement du fractionnement sur silice -----	113
Figure 11 : Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse-----	115
Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse à quadripôle -----	116

Liste des illustrations

Figure 13 : Silylation d'un acide carboxylique et d'un alcool	118
Figure 14 : Schéma d'une chaîne HPLC	124
Figure 15 : Schéma du principe de la GPC	126
Figure 16 : Exemple de courbes obtenues en GPC avec le chromatogramme (a.) et l'équivalent en distribution de masses (b.)	127
Figure 17 : Vibrations d'élongation (ν) symétriques et asymétriques pour un vibreur constitué de trois atomes	128
Figure 18 : Vibrations de déformation dans le plan de la molécule (δ), de cisaillement et de rotation, dans le cas d'un vibreur constitué de trois atomes	129
Figure 19 : Vibrations de déformation hors du plan de la molécule (γ), de balancement et de rotation, dans le cas d'un vibreur constitué de trois atomes	129
Figure 20 : Principe d'intégration des bandes organiques majeures	132
Figure 21 : Schéma du principe de mesure par spectrophotométrie	133

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Structure, masse moléculaire, solubilité aqueuse et pression de vapeur des 4 HAP utilisés lors des expériences d'incubation	97
Tableau 2 : COT, MOE et proportion de MOE sur silice du goudron de houille et du bitume routier	98
Tableau 3 : COT, MOE et surface spécifique du charbon et du coke	99
Tableau 4 : Indentification des objets numérotés de la Figure 4	101
Tableau 5 : Teneurs en COT, MEO et en certains métaux dans le sol de la cokerie de Homécourt	101
Tableau 6 : Attribution des principales bandes d'absorbance en μ IRTF	130

Partie III : Evolution in-situ d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation

Liste des figures :

Figure 1 : Evolution des quantités de MOE des différentes parcelles	145
Figure 2 : Evolution des proportions d'asphaltènes, de résines et d'hydrocarbures dans la MOE des parcelles (les dates de prélèvement sont figurées en dégradé de couleur, les plus claires représentant les prélèvements initiaux)	146
Figure 3 : Chromatogrammes des n-alcanes (m/z 57) des différentes parcelles en automne 2005 et au printemps 2009	148
Figure 4 : Evolution des rapports moléculaires (aires) pour les différentes modalités. 2/9-MP : 2-méthylphénanthrène/9-méthylphénanthrène, 16/15-DMN : 1,6-diméthylnaphtalène/1,5-diméthylnaphtalène, 136/124-TMN : 1,3,6-triméthylnaphtalène/1,2,4-triméthylnaphtalène, n-alcanes/UCM : somme des aires de n-alcanes / aire de l'Unresolved Complex Mixture à m/z 57, CPI : Carbon Preference Index $0,5 * (((n-C25+n-C27+n-C29+n-C31+n-C33)/(n-C24+n-C26+n-C28+n-C30+n-C32)) + ((n-C25+n-C27+n-C29+n-C31+n-C33)/(n-C26+n-C28+n-C30+n-C32+n-C34)))$, LMW/HMW : somme n-alcanes \leq n-C20 / somme n-alcanes $>$ n-C20	150
Figure 5 : Chromatogrammes de la fraction aromatique des prélèvements de printemps 2006 et 2009 pour les différentes parcelles (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)	151
Figure 6 : Chromatogrammes de la fraction polaire des différentes parcelles aux prélèvements de printemps 2006 et 2009 (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)	154

Liste des illustrations

Figure 7 : Evolution des sommes des 16 HAP réglementaires pour les différentes parcelles, au cours du temps (les barres d'erreur représentent les E.-T.)	158
Figure 8 : Evolution de la proportion relative des HAP réglementaire regroupés en 2 cycles (naphtalène, acénaphène, acénaphylène et fluorène), 3-4 cycles (phénanthrène, anthracène, pyrène et fluoranthène) et 5+ cycles (benzo[a]anthracène, chysène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et benzo[g,h,i]perylène) pour les six modalités et les 8 temps de prélèvement.	159

Liste des tableaux :

Tableau 1: Identification des composés représentés sur les Figures 5 et 6	157
---	-----

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Liste des figures :

Figure 1 : Schéma du dispositif utilisé lors des expériences d'oxydation abiotique	172
Figure 2 : Suivi du dégagement de CO ₂ au cours de l'oxydation à 100°C des couples de HAP	173
Figure 3 : Evolution des masses de HAP au cours de l'expérience d'oxydation abiotique	174
Figure 4: FTIR spectra of the initial and 180d oxidized EOM of the samples	185
Figure 5: Amount of CO ₂ carbon released during the oxidation experiment, normalized to the initial samples TOC content.	186
Figure 6: Evolution of the EOM amounts of the different samples during oxidation, error bars represent standard deviation	187
Figure 7: Variation of the aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, polar compounds and polar macromolecules proportions during oxidation	188
Figure 8: Evolution of the PAH, alk-PAH, aromatic ketones (aro-Ket.) and aldehydes (aro-Ald.) contents during oxidation, error bars represent standard deviation	189
Figure 9 : Evolution de la quantité de MOE en différenciant la part de la MOE quantifiée à l'échelle moléculaire de celle quantifiée globalement ainsi que le CO ₂ dégagé (en µg/g d'échantillon) au cours de l'oxydation à 100°C des différentes matrices (les barres d'erreur représentent les E.-T)	204
Figure 10 : Dégradation de l'acénaphylène (a.), de l'acénaphène (a. et b.), du fluorène (c.), du phénanthrène (d.), de l'anthracène (e.), du benzo(a)anthracène (f.) et du pyrène (g.) du goudron de houille et les produits de dégradation formés au cours de l'oxydation	207
Figure 11 : Dégradation du dibenzothiophène (a.), du benzonaphtothiophène (b.) et de l'azapyrène (c.) du goudron de houille ainsi que la formation de produits de dégradation au cours de l'expérience d'oxydation	209
Figure 12 : Dégradation du diphénylméthane (a.), du fluorène (b.), du phénanthrène (c.), de l'anthracène (d.), du pyrène (e.), du C1-Naphtalène (f.), du C2-Naphtalène (g.) et du propylnaphtalène (h.) du charbon et les produits de dégradation formés au cours de l'oxydation	211
Figure 13 : Dégradation du C1-Dibenzofurane et production de dibenzofurane carboxaldéhyde au cours de l'oxydation du charbon	213
Figure 14 : Dégradation de l'acénaphylène et de l'acénaphène (a.), du fluorène (b.) du phénanthrène et du cyclopenta(def)phénanthrène (c.), de l'anthracène (d.) et du	

Liste des illustrations

benzo(a)anthracène du sol de Homécourt ainsi que les produits formés au cours de l'oxydation	215
Figure 15 : Schéma du dispositif utilisé lors des expériences de biodégradation	220
Figure 16 : Nombre de bactéries totales (1 semaine) et dégradantes (2 semaines) cultivables contenues dans les échantillons biodégradés et dans l'inoculum de départ. Les barres d'erreur représentent l'écart-type, les pourcentages indiqués au dessus des bâtons indiquent la proportion de bactéries dégradantes par rapport aux bactéries totales.	222
Figure 17 : Suivi de la production de CO ₂ au cours de la biodégradation des couples phénanthrène/anthracène et fluoranthène/pyrène sur silice	223
Figure 18 : Suivi de la production de CO ₂ durant la biodégradation des matrices complexes (charbon, goudron de houille, bitume routier)	224
Figure 19 : Suivi de la production de CO ₂ durant la biodégradation du sol de Homécourt	225
Figure 20 : Evolution des teneurs en HAP 178 et production de produits de dégradation lors de l'expérience de biodégradation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	226
Figure 21 : Distribution des masses des extraits organiques du couple phénanthrène/anthracène au cours de la biodégradation, obtenue avec le détecteur à barrette de diodes à 254nm.	226
Figure 22 : Bilan des concentrations en HAP 202 au cours de l'expérience de biodégradation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	227
Figure 23 : Distribution des masses des extraits organiques du couple fluoranthène/pyrène au cours de l'expérience de biodégradation, obtenue avec le détecteur à barrette de diodes à 254nm.	227
Figure 24 : Evolution de la quantité et de la composition des extraits organiques en termes d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et de composés polaires (les barres d'erreur représentent les écarts-types sur la MOE).	229
Figure 25 : Distribution des composés polaires au cours pour les échantillons initiaux et biodégradés (les barres d'erreur représentent les écarts-types sur les polaires totaux).	229
Figure 26: Distribution des masses de l'extrait initial du goudron de houille et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.	230
Figure 27 : Distribution des masses de l'extrait initial du bitume routier et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.	230
Figure 28 Distribution des masses de l'extrait initial du charbon et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.	231
Figure 29 : Distribution des masses de l'extrait initial du sol de Homécourt et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.	231
Figure 30 : Spectres infrarouges des extraits organiques du goudron de houille avant et après biodégradation.	232
Figure 31 : Spectres infrarouges des extraits organiques du bitume routier avant et après biodégradation	232
Figure 32 : Spectres infrarouges des extraits organiques du charbon avant et après biodégradation	233
Figure 33 : Spectres infrarouges des extraits organiques du sol de Homécourt avant et après biodégradation	233
Figure 34 : Concentrations en HAP, hétéroatomes (somme des cétones, aldéhydes, alcools, acides, oxaarènes, azaarène et thiaarènes), hydrocarbures aliphatiques et UCM (m/z 57) dans les extraits des différentes matrices avant et après biodégradation.	234
Figure 35 : Distribution des n-alcanes du bitume routier avant et après biodégradation	238

Liste des illustrations

Figure 36 : Distribution des n-alcane du sol de Homécourt avant et après biodégradation	240
Figure 37 : Schéma conceptuel de la biodégradation du charbon	244
Figure 38 : Photos du dispositif utilisé lors de l'expérience d'altération naturelle	249
Figure 39 : Evolution des masses d'échantillons au cours de l'expérience	250
Figure 40 : Evolution de la quantité de MOE au cours des expériences de vieillissement (les barres d'erreur représentent les écart-types)	251
Figure 41 : Distribution des masses de la MOE du goudron de houille, du bitume routier, du charbon et du sol de Homécourt après vieillissement	252
Figure 42 : Quantités d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, de composés polaires et de macromolécules polaires dans la MOE des différents échantillons après vieillissement (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	253
Figure 43 : Evolution des quantités des différentes familles de composés présents dans la MOE du goudron de houille au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	254
Figure 44 : Evolution des concentrations des différentes familles de composés présents dans la MOE du bitume routier au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	257
Figure 45 : Evolution des concentrations des différentes familles de composés présents dans la MOE du charbon au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	258
Figure 46 : Evolution des concentrations des différentes familles de composés présents dans la MOE du sol de Homécourt au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	259
Figure 47 : Schéma des différents transferts ayant lieu lors de l'expérience de vieillissement du goudron de houille	261
Figure 48 : Schéma des différents transferts ayant lieu lors de l'expérience de vieillissement du sol de Homécourt	263
Figure 49 : Exemple de corrélation entre goudron de houille, charbon et sol de Homécourt avec les spectres Infrarouge (a.), la distribution des masses des différents échantillons (b.) et la proportion des différentes familles de composés (c.)	265
Figure 50 : Evolution des proportions des différents compartiments organique des échantillons étudiés, au cours des expériences en conditions contrôlées (a.) et de l'expérience de vieillissement (b.)	267
Figure 51 : Schéma conceptuel des transferts ayant lieu entre les différentes phases comprises dans le goudron de houille, le charbon et le sol de Homécourt au cours de l'oxydation et de la biodégradation	269

Liste des tableaux :

Table 1: Evolution of the sample organic characteristics in mg.g-1 dw \pm SD, during the oxidation experiment	182
Table 2: Evolution of the molecule concentrations in μ g.g-1 dw \pm SD, during the oxidation experiment.	184
Table 3: 16 PAH concentrations (μ g.g-1 dw \pm SD) in the coal, coal-tar and coking plant soil samples before and after the oxidation experiment	190
Tableau 4 : Produits d'oxydation de HAP trouvés dans la littérature	202

Liste des illustrations

Tableau 5 : Evolution des teneurs des différentes familles de composés quantifiés, et leurs pourcentages par rapport à la totalité des molécules quantifiées, au cours de l'oxydation du goudron de houille (\pm E.-T.)	205
Tableau 6 : Evolution des teneurs des différentes familles de composés quantifiés, et leurs pourcentages par rapport à la totalité des molécules quantifiées, au cours de l'oxydation du charbon (\pm E.-T.)	210
Tableau 7 : Evolution des teneurs des différentes familles de composés quantifiés, et leurs pourcentages par rapport à la totalité des molécules quantifiées, au cours de l'oxydation du sol de Homécourt (\pm E.-T.)	214
Tableau 8 : Evolution des teneurs en COT en %, des rapports H/C et O/C des différentes matrices au cours de la biodégradation (\pm l'écart-type)	228
Tableau 9 : Teneurs initiales en HAP du goudron de houille, après 9 mois de biodégradation et pourcentage de dégradation (\pm E.-T.)	236
Tableau 10 : Evolution des teneurs en hétéroatomes et en anthraquinone après biodégradation du goudron de houille en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon (\pm E.-T.)	237
Tableau 11 : Teneurs initiales en HAP du charbon, après 9 mois de biodégradation et pourcentage d'augmentation (\pm E.-T.)	237
Tableau 12 : Evolution des teneurs en hétéroatomes et en anthraquinone après biodégradation du charbon en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillons (\pm E.-T.)	238
Tableau 13 : Teneurs initiales en HAP du sol de Homécourt et pourcentage de dégradation après l'expérience de biodégradation (\pm E.-T.)	239
Tableau 14 : Evolution des teneurs en hétéroatomes et en anthraquinone après biodégradation du sol de Homécourt en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon (\pm E.-T.)	240
Tableau 15 : Evolution des teneurs en HAP du goudron de houille au cours des différentes expériences d'incubation (\pm écarts-types) et pourcentage de dégradation moyen par rapport aux concentrations initiales (%var. négatif pour une dégradation et positif pour une augmentation)	255
Tableau 16 : Evolution des quantités cétones du goudron de houille au cours de l'expérience de vieillissement (\pm écarts-types) et pourcentage de variation par rapport aux concentrations initiales (% var. négatif pour une dégradation et positif pour une augmentation)	256
Tableau 17 : Evolution des teneurs en cétones au cours de différentes expériences d'incubation du charbon (\pm écart-type)	258
Tableau 18 : Evolution des teneurs en HAP du sol de Homécourt au cours de différentes expériences d'incubation (\pm écart-type) et pourcentage moyen de dégradation	260

Partie V : Impact de l'évolution d'un sol de cokerie sur la rétention des métaux

Liste des figures :

Figure 1 : Isotherme de sorption du cuivre pour le goudron de houille sur silice non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	291
Figure 2 : Isotherme de sorption du cuivre pour le charbon non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	292
Figure 3 : Isotherme de sorption du cuivre pour le coke non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	292
Figure 4 : Isotherme de sorption du cuivre pour le sol de Homécourt non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)	293

Liste des illustrations

Figure 5 : Valeurs de carbone organique dissous obtenues lors des expériences de sorption sur les matrices initiales et altérées (\pm E.-T.)-----	294
Figure 6 : Isothermes de sorption du cuivre pour le goudron de houille oxydé et biodégradé - -----	295
Figure 7 : Isothermes de sorption du cuivre pour le charbon oxydé et biodégradé -----	296
Figure 8 : Isothermes de sorption du cuivre pour le coke oxydé-----	297
Figure 9 : Isothermes de sorption du cuivre pour le sol de Homécourt oxydé et biodégradé--- -----	298

Liste de tableaux :

Tableau 1 : Rapports solide : solution et temps d'équilibre utilisés lors des expériences de sorption -----	290
Tableau 2 : Paramètres des modèles de Freundlich et de Langmuir pour les différents isothermes et coefficients de détermination R^2 correspondant -----	294

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La fin des activités liées au charbon et à son exploitation a laissé de nombreux sites et sols pollués, en particulier dans le Nord et l'Est de la France. Les terres que l'on retrouve sur les sites de cokerie sont constituées de divers matériaux, comme des matériaux de construction et diverses matrices organiques telles que le coke, le charbon, le goudron de houille formant ainsi un anthroposol (Figure 1). La présence de pollutions multiples nécessite presque systématiquement des traitements de dépollution. De plus, l'hétérogénéité de ces sols, ajoutée à la nature des différents constituants, rend l'évolution de ces anthroposols très difficile à prévoir. En effet, certaines de ces matrices vont se comporter comme des phases adsorbantes. C'est le cas du coke, solide à haute teneur en carbone et de structure non graphitique, ou du charbon de composition très riche en composés aromatiques dont la surface spécifique est importante et dont les propriétés adsorbantes trouvent de nombreuses applications industrielles. Ces deux matrices jouent donc un rôle essentiel dans la mobilité des micropolluants dans ces anthroposols. D'autres matrices comme le goudron de houille, résidu de la cokéfaction, et dans une bien moindre mesure le charbon sont des sources de polluants organiques et notamment d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP. Les modifications de ces matrices au cours de l'évolution des sols vont directement impacter la nature et le comportement des contaminants présents.



Figure 1 : Photographies d'un anthroposol prises sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt

Introduction

Afin de diminuer les teneurs en contaminants organiques, plusieurs techniques industrielles de dépollution sont couramment utilisées. Parmi elles figurent les traitements thermiques qui consistent à chauffer les terres excavées à des températures élevées. Dans le cas de la destruction thermique, les terres sont chauffées à 900°C provoquant la destruction des composés organiques par craquage (Oppelt, 1986). Lors de la désorption thermique, les composés sont volatilisés suite au chauffage des terres à 500°C (de Percin, 1995; Merino *et al.*, 2003). Les composés volatilisés sont ensuite soit recondensés et récupérés, soit brûlés. Ces techniques sont relativement efficaces pour diminuer les teneurs en polluants organiques, cependant les réactions intervenant au cours de ces traitements ne sont pas vraiment maîtrisées et connues. Ainsi, si dans le cas de la désorption thermique une diminution des teneurs en polluants est observée, celle-ci n'est pas due uniquement à la volatilisation des composés mais principalement à une condensation amenant à la formation de composés de plus hauts poids moléculaires (Biache *et al.*, 2008).

Des techniques de bioremediation peuvent également être utilisées. Celles-ci ciblent les composés de bas poids moléculaires qui sont plus facilement dégradables par les microorganismes qui les utilisent comme seule source de carbone et d'énergie ou les dégradent par co-métabolisme (Alexander, 1999; Lundstedt, 2003; Bamforth and Singleton, 2005; Johnsen *et al.*, 2005). Différentes techniques de bioremédiation sont proposées, elles peuvent être réalisées *in-situ* (Dott *et al.*, 1995) ou sur des terres excavées comme le landfarming, la biopile ou le bioréacteur (Alexander, 1999; Lundstedt, 2003; Straube *et al.*, 2003).

Des techniques émergentes de bioremédiation sont également étudiées. C'est le cas de la phytoremédiation qui utilise les plantes et les microorganismes qui leur sont associés pour traiter différentes contaminations (micro-polluants organiques et éléments traces métalliques) (Alkorta and Garbisu, 2001; Corgié *et al.*, 2003; Joner and Leyval, 2003a; Joner and Leyval, 2003b).

L'atténuation naturelle qui est déjà utilisée depuis plus d'une dizaine d'années aux Etats-Unis est également de plus en plus souvent envisagée en Europe (Khan *et al.*, 2004; Saada *et al.*, 2005). Elle est définie comme étant l'ensemble des « processus se produisant naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, visant à

Introduction

réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des contaminants dans ces milieux. Les processus pris en considération sont : la dispersion, la dilution, la volatilisation, l'adsorption, les mécanismes de stabilisation ou de destruction des polluants, qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques » (USEPA, 1999). Dans le cas des HAP ou hydrocarbures aromatiques polycycliques, qui sont les principaux contaminants organiques des sols de cokerie, quatre processus majeurs sont retenus : la volatilisation (qui ne concerne que les HAP les plus légers), l'adsorption, la photodégradation et la biodégradation (Saada *et al.*, 2005) auxquels il semble nécessaire de rajouter l'oxydation abiotique. L'atténuation naturelle est donc la résultante de plusieurs processus qui ont lieu de façon simultanée et sur le long terme.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre l'évolution d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle à travers l'influence des différents matériaux constitutifs, notamment vis-à-vis des micropolluants organiques et des éléments métalliques, mais aussi par le rôle des différents processus impliqués, en particulier la biodégradation et l'oxydation abiotique. Pour cela, des expériences en conditions contrôlées ont été réalisées sur un sol de cokerie mais également sur ses matériaux constitutifs que sont le goudron de houille, le coke, le charbon et le bitume routier. Ces expériences en laboratoire permettent d'une part de s'affranchir du facteur temps qui est très limitant au cours du suivi de l'atténuation naturelle. En effet les expériences de biodégradation, réalisées au LIMOS (Laboratoire des Interactions Microorganismes - Minéraux - Matière Organique dans les Sols UMR 7137), ont été effectuées dans des conditions optimales pour le développement et l'activité des microorganismes et les expériences d'oxydation à l'air ont été réalisées à 100°C dans le but d'accélérer les réactions et donc de simuler une oxydation abiotique sur le long terme. D'autre part, la réalisation de ces expériences a permis de simplifier le système en étudiant de façon isolée les processus majeurs d'oxydation et de biodégradation.

Les propriétés de sorption de ces différentes matrices vis-à-vis du cuivre ont également été testées, ainsi que l'influence des processus d'altération sur ces capacités de rétention. De façon à mettre en perspective ces résultats de laboratoire avec la complexité des mécanismes mis en jeu dans des sols pollués en place, ils ont été comparés aux résultats obtenus dans un dispositif expérimental de terrain. Le GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles), est un consortium de 12 laboratoires de recherche

Introduction

publique de Lorraine relevant de Nancy-Université (INPL, UHP, Nancy II) et de l'université de Metz, de l'INRA, du CNRS, de l'INERIS et du BRGM, dont les membres appartiennent à un large spectre de disciplines allant des géosciences aux sciences humaines. Le GISFI a mis en place un site expérimental basé sur l'ancienne cokerie de Homécourt (Meurthe et Moselle, France). Ce site est équipé de parcelles lysimétriques mises en place en 2005 qui sont dédiées à l'étude de sols contaminés et de leur dépollution. Ce dispositif a été mis en place dans le but :

- d'étudier *in situ* le devenir des polluants du sol sous l'influence de diverses espèces végétales et de microorganismes associés
- de préciser les mécanismes pour prévoir le devenir des polluants sur le long terme et les conséquences de leur présence dans le système eau-sol-plante

Il offre la possibilité de réaliser des expériences en milieu contrôlé à l'échelle du terrain. L'intégration de la dimension lysimétrique, permettra de valider les expériences réalisées en laboratoire et de mieux interpréter les observations de terrain

Ce travail permet donc d'intégrer des études réalisées à **différentes échelles** permettant de tenir compte de différents niveaux de complexité:

- par le dispositif expérimental allant des expériences **en laboratoire** sous conditions contrôlées et correspondant à un **dispositif simplifié** qui permet de suivre l'atténuation naturelle de quelques grammes d'échantillon jusqu'à un dispositif à **l'échelle du terrain** grâce aux parcelles lysimétriques,
- par les échantillons choisis allant de composés purs jusqu'au sol comportant une fraction minérale en passant par deux fractions intégralement organiques : le goudron de houille (constitué essentiellement d'un mélange de composés polycycliques aromatiques) totalement extractible et le charbon qui contient une part non extractible (kérogène) en plus du compartiment extractible.

Ce travail s'articule en cinq parties :

La partie I synthétise les informations **bibliographiques** disponibles sur les interactions et l'évolution de la matière organique des sols de cokerie.

La partie II présente les **méthodes et techniques d'analyse** employées.

Introduction

La partie III décrit l'évolution sur 3 ans de la composition du compartiment organique dans les **parcelles lysimétriques** du dispositif expérimental du GIFSI.

Dans la partie IV sont présentés les résultats des différentes **expériences d'incubation en conditions contrôlées**. Elle est subdivisée en trois sous-parties, la première présente les résultats obtenus suite à l'expérience d'**oxydation abiotique**, la deuxième concerne les expériences de **biodégradation** et la dernière compile les données obtenues au cours de l'expérience d'**atténuation naturelle** et offre un comparatif avec les données des expériences d'oxydation et de biodégradation.

La partie V concerne l'étude des **propriétés de sorption** des différentes matrices vis-à-vis du cuivre et étudie l'influence des différents processus d'altération sur ces propriétés de rétention.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alexander, M. (1999). Biodegradation and Bioremediation. San Diego, Academic Press. pp 453
- Alkorta, I. and Garbisu, C. (2001). "Phytoremediation of organic contaminants in soils." *Bioresource Technology* **79**: 273-276.
- Bamforth, S. M. and Singleton, I. (2005). "Review - Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **80**: 723-736.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C. and Leyval, C. (2008). "Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability." *Environmental Pollution* **156**(3): 671-677.
- Corgié, S. C., Joner, E. J. and Leyval, C. (2003). "Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots." *Plant and Soil* **257**: 143-150.
- de Percin, P. R. (1995). "Application of thermal desorption technologies to hazardous waste sites." *Journal of Hazardous Materials* **40**: 203-209.
- Dott, W., Feidieker, D., Steiof, M., Becker, P. M. and Kämpfer, P. (1995). "Comparison of *Ex situ* and *In Situ* Techniques for Bioremediation of Hydrocarbons-polluted Soils." *International Biodeterioration & Biodegradation* **35**(1-3): 301-316.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H. (2005). "Principles of microbial PAH-degradation in soil." *Environmental Pollution* **133**: 71-84.
- Joner, E. J. and Leyval, C. (2003a). "Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions." *Agronomie* **23**: 495-502.
- Joner, E. J. and Leyval, C. (2003b). "Rhizosphere Gradients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Dissipation in Two Industrial Soils and the Impact of Arbuscular Mycorrhiza." *Environmental Science and Technology* **37**(11): 2371-2375.
- Khan, F. I., Husain, T. and Hejazi, R. (2004). "An overview and analysis of site remediation technologies." *Journal of Environmental Management* **71**(2): 95-122.
- Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Department of Chemistry Environmental Chemistry. Umea (Sweden), Umea University: 56.

Introduction

Merino, J., Piña, J., Errazu, A. F. and Bucalá, V. (2003). "Fundamental Study of Thermal Treatment of Soil." *Soil and Sediment Contamination* **12**(3): 417-441.

Oppelt, E. T. (1986). "Hazardous waste destruction." *Environmental Science and Technology* **20**(4): 312-318.

Saada, A., Nowak, C. and Coquereau, N. (2005). *Etat des connaissances sur l'attenuation naturelle des hydrocarbures*. BRGM, BRGM: 107.

Straube, W. L., Nestler, C. C., Hansen, L. D., Ringleberg, D., Pritchard, P. H. and Jones-Meehan, J. (2003). "Remediation of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) through Landfarming with Biostimulation and Bioaugmentation." *Acta Biotechnologica* **23**(2-3): 179-196.

USEPA. (1999). *Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites*. Office of Solide Waste and Emergency Response: Washington (DC), USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington (DC). OSWER Directive number 9200.4-17P.

PARTIE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTERACTIONS ET EVOLUTION

DE LA MATIERE

ORGANIQUE

DANS LES SOLS DE COKERIE

Sommaire de la Partie I

1. Composition d'un sol de cokerie.....	15
1.1. Les composés organiques de sols de cokerie.....	15
1.1.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	15
1.1.1.1. Définition.....	15
1.1.1.2. Origine.....	16
1.1.1.3. Propriétés.....	17
1.1.2. Les autres composés.....	18
1.1.2.1. Les hydrocarbures aliphatiques.....	18
1.1.2.2. Les composés polaires.....	20
1.1.2.3. Le kérogène.....	21
1.1.2.4. Les substances humiques.....	21
1.2. Les éléments métalliques.....	22
1.2.1. Les éléments métalliques en solution aqueuse.....	22
1.2.2. La complexation.....	24
1.2.3. Les complexes organo-métalliques.....	26
2. Le rôle de la matière organique : une phase porteuse.....	28
2.1. Les processus de sorption.....	28
2.1.1. Définitions.....	28
2.1.2. Les paramètres influençant l'adsorption.....	30
2.1.2.1. Le pH.....	30
2.1.2.2. La force ionique.....	30
2.1.2.3. L'adsorbant.....	31
2.1.2.4. La composition de la solution.....	33
2.2. Le rôle de la matière organique dans les processus de sorption.....	33
2.2.1. La nature de la matière organique.....	34
2.2.2. L'âge de la matière organique et de la pollution.....	35
2.3. Les modèles d'adsorption.....	36
2.3.1. Le modèle linéaire.....	36
2.3.2. Le modèle de Langmuir.....	37
2.3.3. Le modèle de Freundlich.....	38
3. Les processus de transformations des HAP.....	40
3.1. La biodégradation des HAP.....	40
3.1.1. Introduction.....	40
3.1.2. Les différentes voies de biodégradation des HAP.....	41
3.1.2.1. La dégradation par les bactéries.....	41
3.1.2.2. La dégradation par les champignons.....	42
3.1.2.3. La dégradation par les algues.....	43
3.1.2.4. Dégradation des HAP en conditions anaérobies.....	43
3.1.3. Paramètres contrôlant la biodégradation.....	45
3.1.3.1. La biodisponibilité des HAP.....	45
3.1.3.2. La température.....	46

Partie I : Synthèse bibliographique

3.1.3.3.	<i>Le pH</i>	46
3.1.3.4.	<i>L'humidité</i>	47
3.1.3.5.	<i>Propriétés physico-chimiques des HAP</i>	47
3.1.3.6.	<i>Nature et teneur des matières organiques</i>	48
3.1.3.7.	<i>Nature, structure et texture du sol</i>	49
3.1.3.8.	<i>Présence de contaminants</i>	49
3.1.3.9.	<i>Facteur biologique</i>	49
3.1.4.	Les produits de la dégradation biotique des HAP	50
3.1.4.1.	<i>Cas du phénanthrène</i>	50
3.1.4.2.	<i>Cas de l'antracène</i>	52
3.1.4.3.	<i>Cas du fluoranthène</i>	54
3.1.4.4.	<i>Cas du pyrène</i>	55
3.1.5.	Conclusion	56
3.2.	Les processus de transformations abiotiques des HAP	57
3.2.1.	Introduction.....	57
3.2.2.	L'oxydation	58
3.2.2.1.	<i>Les radicaux hydroxyles</i>	59
3.2.2.2.	<i>L'ozone</i>	59
3.2.2.3.	<i>L'oxygène singulet et la photodégradation</i>	60
3.2.2.4.	<i>L'auto-oxydation</i>	62
3.2.3.	La condensation	64
3.2.4.	La catalyse	67
3.2.5.	Les produits de dégradation abiotique des HAP	67
3.3.	Conclusion	71
4.	Références bibliographiques	73

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

INTERACTIONS ET ÉVOLUTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

DANS LES SOLS DE COKERIE

1. COMPOSITION D'UN SOL DE COKERIE

1.1. Les composés organiques de sols de cokerie

Les sols de cokerie sont constitués de diverses phases organiques. Le goudron de houille, résidu de la cokéfaction, est considéré comme la source majeure de contamination organique de ce type de sol (Luthy *et al.*, 1994). Le charbon, source moins importante de contamination, est également présent en quantité non-négligeable. Ces sols contiennent également des particules de coke ainsi que de la matière organique naturelle mais en moindre proportion. Ces différentes phases organiques, présentes en proportions variables, sont elles-mêmes constituées de différentes familles de composés organiques, dont les plus importantes seront présentées par suite.

1.1.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

1.1.1.1. Définition

Les HAP ou hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des molécules composées d'au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone. Il en existe des centaines, mais parmi eux, seize figurent sur la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency)

car ils sont reconnus pour leurs propriétés toxiques, cancérigènes et pour certains, mutagènes (Figure 1).

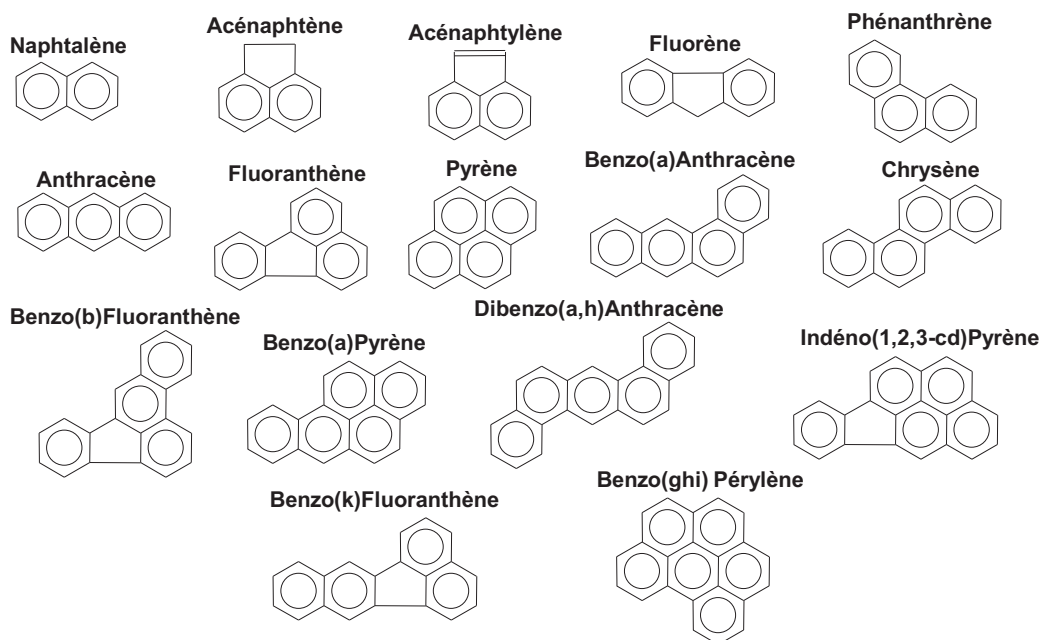


Figure 1 : Les 16 HAP considérés comme polluants prioritaires par l'US-EPA

1.1.1.2. Origine

Trois processus sont connus comme étant à l'origine de la formation de HAP (Tolosa *et al.*, 1996): les processus biogéniques, les processus diagénétiques, les processus pyrolytiques (réactions de combustion).

Les HAP d'origine naturelle, synthétisés par certaines plantes (origine biogénique), ne représentent qu'une faible proportion des HAP libérés annuellement.

En revanche, environ 230 000 tonnes de HAP d'origine anthropique atteignent l'environnement marin chaque année, une partie pouvant se retrouver dans les sédiments (Witt, 1995). Ces derniers proviennent de sources pétrolières et pyrolytiques :

- Les HAP anthropiques d'origine pétrolière (nommés HAP fossiles) correspondent aux HAP provenant des pétroles bruts et de ses produits dérivés (essence, fioul, lubrifiant, bitume) obtenus par distillation dans les raffineries. Dans une acceptation plus large du terme d'« origine pétrolière », nous incluons tous les HAP issus de matières organiques fossiles incluant ainsi le charbon qui est une matière organique

fossile issue de transformations diagénétiques de matières organiques continentales initialement riches en structures aromatiques.

- Les HAP d'origine pyrolytique sont produits par la combustion incomplète de toute matière organique à haute température (biomasse, charbon, pétrole, etc.) (Menzie *et al.*, 1992). Ces HAP de combustion sont émis dans l'atmosphère et engendrent une pollution diffuse de l'atmosphère, des sédiments aquatiques et des sols.

1.1.1.3. Propriétés

Les HAP sont des composés hydrophobes. Leur hydrophobicité augmente avec le nombre de cycles alors que leur solubilité et leur volatilité diminuent (Tableau 1). L'hydrophobicité est quantifiée grâce au coefficient de partage entre l'octanol et l'eau (K_{ow}). Ce coefficient est un bon indicateur de la capacité d'un polluant à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes.

Excepté pour les composés les plus légers (2 et 3 noyaux), la solubilité et la volatilité des HAP sont très faibles, impliquant la forte tendance des HAP à persister dans les sols et les eaux par adsorption sur des molécules hydrophobes telles que les molécules organiques.

Le caractère lipophile (forte affinité pour les lipides) des HAP est un motif de transfert vers les organismes vivants, induisant une bioaccumulation importante au niveau des tissus adipeux. Ceci implique des risques de bioconcentration tout au long de la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme.

Tableau 1 : Propriétés des 16 HAP figurant sur la liste de l'US-EPA (Lundstedt, 2003)

	Nombre de cycles	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Pression de vapeur (Pa)	Coefficient de partage octanol/eau : log(K _{ow})
Naphtalène	2	31	1,0.10 ⁻²	3,37
Acénaphtylène	3	16	9,0.10 ⁻¹	4,00
Acénaphtène	3	3,8	3,0.10 ⁻¹	3,92
Fluorène	3	1,9	9,0.10 ⁻²	4,18
Phénanthrène	3	1,1	2,0.10 ⁻²	4,57
Anthracène	3	0,045	1,0.10 ⁻³	4,54
Fluoranthène	4	0,26	1,2.10 ⁻³	5,22
Pyrène	4	0,13	6,0.10 ⁻⁴	5,18
Benzo(a)anthracène	4	0,011	2,8.10 ⁻⁵	5,91
Chrysène	4	0,006	5,7.10 ⁻⁵	5,91
Benzo(b)fluoranthène	5	0,0015	/	5,80
Benzo(k)fluoranthène	5	0,0008	5,2.10 ⁻⁸	6,00
Benzo(a)pyrène	5	0,0038	7,0.10 ⁻⁷	5,91
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	6	0,00019	/	6,50
Benzo(ghi)pérylène	6	0,00026	1,4.10 ⁻⁸	6,50
Dibenzo(ah)anthracène	6	0,0006	3,7.10 ⁻¹⁰	6,75

1.1.2. Les autres composés

1.1.2.1. Les hydrocarbures aliphatiques

Les composés aliphatiques ou saturés sont constitués de *n*-alcanes, d'iso-alcanes, d'isoprénoïdes et de cyclo-alcanes (Figure 2). Les *n*-alcanes sont des composés ubiquistes, ils peuvent être synthétisés de façon biotique et abiotique. Les origines biogéniques des *n*-alcanes sont nombreuses, ils peuvent être directement synthétisés par de nombreux organismes soit être issus de la diagénèse de composés linéaires fonctionnalisés. Leur distribution peut néanmoins apporter des informations sur leur origine. Ainsi l'abondance de *n*-alcanes constitués de longues chaînes à nombre de carbone impaire est caractéristique des végétaux supérieurs car ils sont dérivés de cire cuticulaire alors que les *n*-alcanes à courte chaîne sont préférentiellement synthétisés par les algues et organismes marins

Partie I : Synthèse bibliographique

(Philp, 1985). Les iso-alcane possèdent un ou plusieurs groupements alkyles le long de la chaîne hydrocarbonée. Certaines de ces molécules sont des biomarqueurs très spécifiques et d'autres, comme le pristane et le phytane, sont utilisés comme indicateurs du milieu de dépôts et peuvent donner des indices sur le degré de biodégradation

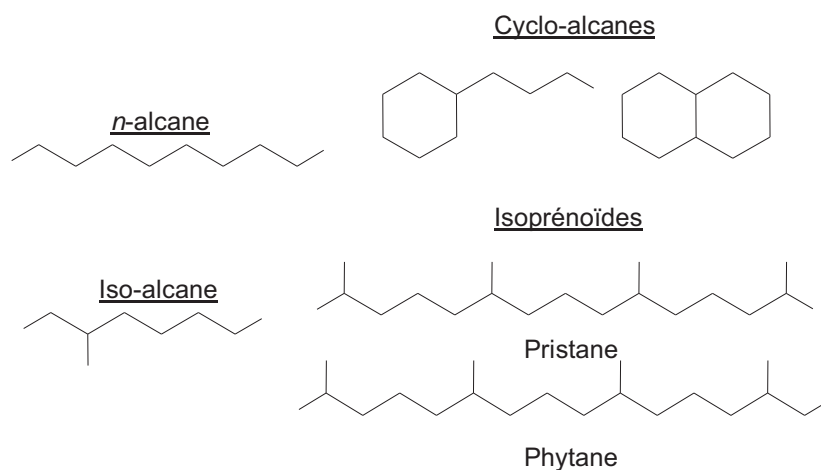
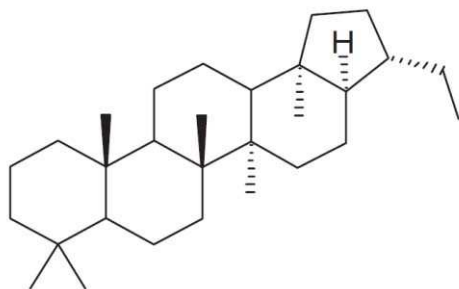


Figure 2 : Exemples d'hydrocarbures aliphatiques

Les hopanes ou triterpanes pentacycliques (Figure 3), appartenant eux aussi aux hydrocarbures aliphatiques, sont également des biomarqueurs fossiles. Ils sont utilisés comme indicateurs de la source et de la maturité de la matière organique fossile en géochimie organique pétrolière (van Duin *et al.*, 1997). Dans un contexte de pollution, leur présence signe de façon souvent non spécifique la présence d'une contamination du matériel analysé par des produits pétroliers ou par des produits issus du charbon. C'est seulement dans le cas de pollution par des pétroles bruts que la signature des triterpanes pentacycliques deviendra un outil très pertinent pour la corrélation avec une source de pollution (Bence *et al.*, 1996)

17 α (H),21 β (H)-30-Norhopane



22S-17 α (H),21 β (H)-30-Homohopane

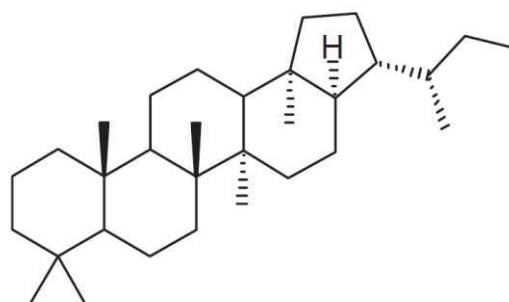


Figure 3 : Exemples de structure de hopanes

1.1.2.2. Les composés polaires

Les composés polaires sont des molécules, qui, en plus du carbone et de l'hydrogène, contiennent dans leur structure des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote à travers différents groupes fonctionnels dont voici quelques exemples:

- alcools (-OH)
- thiols (-SH)
- acide carboxylique (-COOH),
- cétones (RR'-C=O)
- éthers-oxydes (R-O-R'),
- esters (R-COO-R'),
- aldéhydes (R-CH=O)
- amines (-NH₂)

Ils entrent dans la composition des résines, des asphaltènes.

La définition des asphaltènes est basée sur leur propriété insoluble dans les solvants de types *n*-alcanes (*n*-pentane, *n*-heptane) plutôt que sur leur structure. Ils sont constitués principalement de noyaux aromatiques condensés contenant des atomes de C, H, N, S et O (Liao *et al.*, 2009) dont les molécules sont comprises entre 200 et 1500 Da (Pomerantz *et al.*, 2008). Ils représentent une fraction non négligeable de la matière organique d'origine pétrolière comme les fuels et les charbons.

Les résines constituent la fraction polaire se retrouvant dans la fraction soluble dans les solvants de type *n*-alcanes.

1.1.2.3. Le kérogène

Le kérogène constitue la fraction de la MO qui est insoluble dans les solvants organiques couramment utilisés en géochimie organique (chloroforme, dichlorométhane,...). Il est constitué de molécules hydrocarbonées condensées et polymérisées et contient des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre. Le kérogène représente la fraction majeure du charbon et provient de la lignine et de la cellulose présentes dans les végétaux supérieurs, ce qui lui confère une structure fortement aromatique avec de nombreuses fonctions oxygénées mais peu de chaînes aliphatiques.

1.1.2.4. Les substances humiques

La terminologie des composés ou substance humiques concerne la MO d'origine naturelle et est surtout utilisée en pédologie. Ces composés proviennent de la dégradation de MO fraîche. Ils sont constitués de noyaux à structure condensée reliés entre eux par des chaînes aliphatiques (peptides, saccharides, alcanes) et des groupements fonctionnels acides (-COOH, -OH). Ces composés sont eux même séparés en trois familles en fonction de leur solubilité dans des solutions à différents pH : les acides fulviques qui sont solubles quel que soit le pH, les acides humiques qui sont insolubles à pH acide (<2) et l'humine la fraction insoluble (Duchaufour, 2001). Ils évoluent par polymérisation progressive des noyaux et diminution de l'importance relative des chaînes aliphatiques et des fonctions oxygénées : acide fulvique → acide humique → humine.

1.2. Les éléments métalliques

Une grande partie de la classification périodique est constituée par des éléments métalliques. La majorité de ces métaux ne sont présents qu'à l'état de trace (en quantité inférieure à 100 ppm) dans les milieux naturels.

Certains de ces éléments en trace (comme Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn), sont essentiels pour les organismes vivants en très faibles quantités mais deviennent toxiques à hautes concentrations. Ils sont appelés oligo-éléments ou micronutriments.

D'autres éléments comme Pb, Hg et Cd ne sont pas nécessaires et ne produisent que des effets toxiques.

Certains de ces métaux peuvent se retrouver en concentrations importantes dans les sols de cokerie qui sont généralement touchés par une pollution mixte, à la fois organique et métallique.

La toxicité des éléments métalliques dépend surtout de leurs spéciations, c'est-à-dire des différentes formes ou espèces chimiques sous lesquelles ils sont présents dans le milieu (Buffle *et al.*, 1990).

1.2.1. Les éléments métalliques en solution aqueuse

En solution aqueuse, les cations métalliques sont entourés de plusieurs molécules d'eau qui forme la sphère d'hydratation. Par exemple, pour un cation métallique, Me^{2+} est l'écriture simplifiée de l'ion hydraté $Me(H_2O)_n^{2+}$.

On distingue trois zones autour de l'ion métallique (Figure 4) :

- La sphère de coordination interne (ou 1^{ère} sphère de coordination) dans laquelle les molécules d'eau sont directement fixées sur le cation
- La sphère de coordination externe (ou 2^{ème} sphère de coordination) où les molécules d'eau sont orientées par le champ électrostatique du cation sans être directement fixées au cation mais peuvent être reliées par des liaisons hydrogènes. Le volume de cette sphère augmente avec la charge de l'ion et est inversement influencé par sa taille.
- Les molécules d'eau non influencées par le cation.

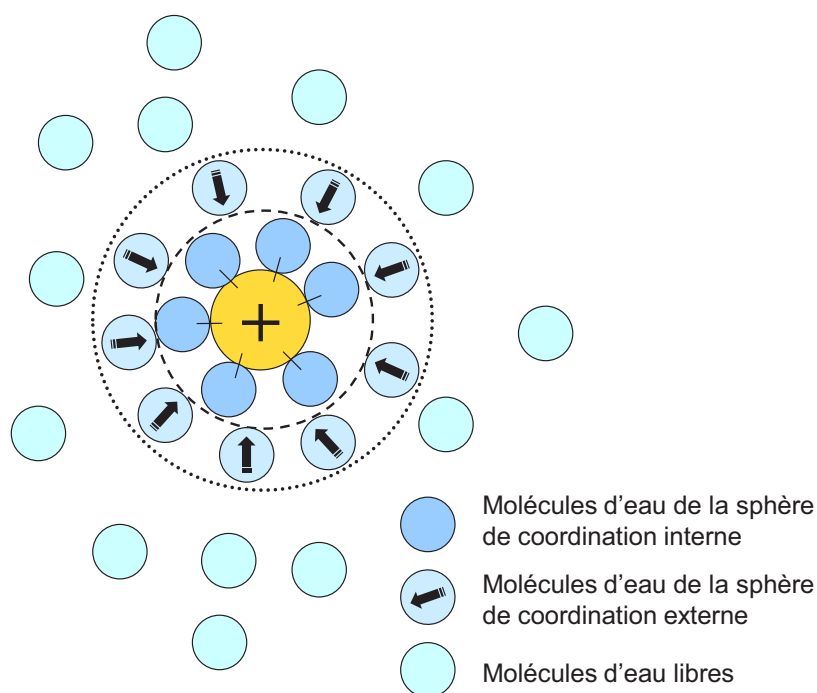


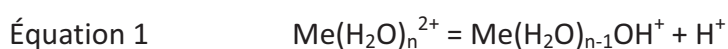
Figure 4 : Les différentes zones entourant un cation métallique.

Des échanges ont lieu continuellement entre les sphères de coordination et le solvant. Lors du déplacement du cation, les deux sphères de coordination sont emportées avec lui.

On distingue le nombre de coordination (NC) qui est égal au nombre de liaisons chimiques cation-ligand (1^{ière} sphère de coordination), et le nombre de solvatation qui correspond au nombre de molécules se déplaçant avec le solvant (1^{ière} et 2^{ième} sphères de coordination).

Lors de l'hydrolyse, les molécules d'eau de la sphère d'hydratation du cation sont déprotonées, les ions métalliques agissent donc comme des acides faibles.

Des déprotonations successives peuvent avoir lieu selon la réaction suivante :



La dissociation d'un proton d'un cation va être proportionnelle à sa charge et inversement proportionnelle au rayon ionique du fait de la répulsion électrostatique des protons.

Les cations ayant perdu un ou plusieurs protons peuvent être considérés comme des espèces complexées avec l'ion OH^- et sont appelés hydroxy-complexes. Dans des cas

extrêmes, pour des cations de valence élevée et de faible rayon ionique, il y a perte de plusieurs protons et formation de complexes anioniques de type MeO_n^{x-} appelés oxy-complexes.

Dans le domaine de pH des eaux naturelles (entre 7 et 9), la majorité des cations se trouvent sous la forme d'oxy et d'hydroxy-complexes (Figure 5).

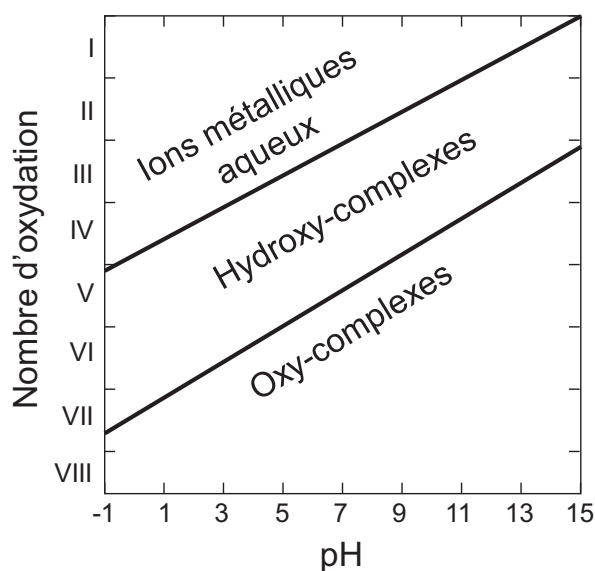


Figure 5 : Domaines d'existence des cations métalliques aqueux, des hydroxy- et oxy-complexes en fonction du pH et du degré d'oxydation

1.2.2. La complexation

La formation d'un complexe est décrite comme la réaction qui a lieu entre deux espèces solubles pour en former une troisième (Morel, 1983). Un complexe métallique est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer des molécules neutres ou des ions : les ligands.

Les liaisons qui interviennent dans la formation de complexes sont des liaisons de coordination : les ligands (ions ou molécules) fournissent un doublet électronique au cation métallique.

Les ions métalliques en solution forment en fait des complexes avec les molécules d'eau de la sphère d'hydratation. L'eau elle-même joue le rôle de ligand, ainsi toutes les réactions de complexation sont en fait des réactions d'échanges de ligands.

Les ligands susceptibles de remplacer une ou des molécules d'eau autour de l'atome central (ici l'ion métallique), sont des espèces chimiques qui ont une paire d'électrons libres

à partager avec le métal. Ces espèces peuvent être de simples anions (Cl^- , F^- , Br^- , I^-), des composés inorganiques plus complexes (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NH_3 , S^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , CN^-), ainsi qu'une grande variété de molécules organiques possédant des groupes fonctionnels qui contiennent des atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote comme fournisseurs de paires d'électrons, notamment dans les groupements R-COO^- , R-OH , R-NH_3 , R-SH .

La liaison de coordination possède une contribution électrostatique ainsi qu'une contribution covalente (Figure 6), la force de cette liaison dépend de ces deux facteurs. La contribution électrostatique résulte de l'attraction entre la charge positive du cation et la charge ou fraction de charge négative portée par les atomes donateurs du ligand. La magnitude de l'interaction électrostatique dépend de la charge du cation (z) ainsi que de son rayon ionique (r_i) et pourra être définie par la densité de charge qui correspond à z^2/r_i . La contribution covalente est associée au recouvrement entre les orbitales atomiques du cation métalliques et les orbitales moléculaires des ligands (ou atomique dans le cas d'ions simples).

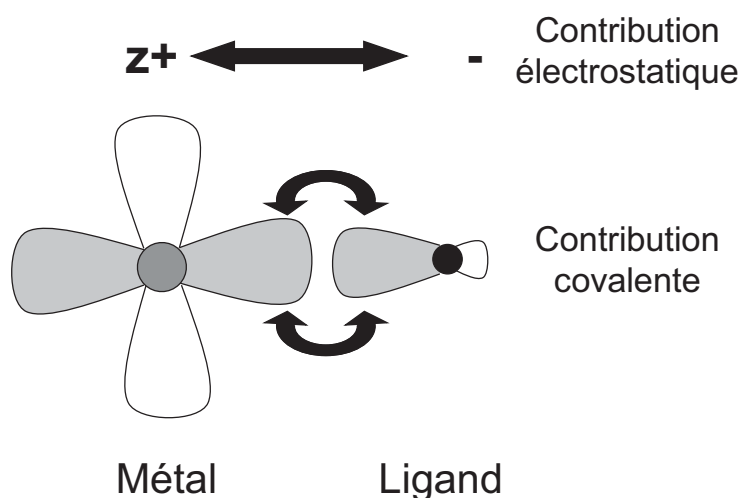


Figure 6 : La liaison de coordination

Dans le cas d'une réaction principalement électrostatique, des molécules d'eau sont retenues entre les deux réactifs (Figure 7), le produit est appelé complexe de sphère externe (*outer sphere complex*).

Lorsque la réaction de complexation implique plusieurs sites de coordination on parle de chélation (Figure 7). Ce type de réaction nécessite un métal de nombre de coordination élevé et un ligand présentant plusieurs sites de coordination dit polydentate. Ces ligands polyvalents sont des composés organiques possédant plusieurs groupes fonctionnels

réactifs. Ce type de complexes peut également impliquer plusieurs atomes de métaux (Figure 7), ce sont les complexes polynucléaires (polynuclear complexes).

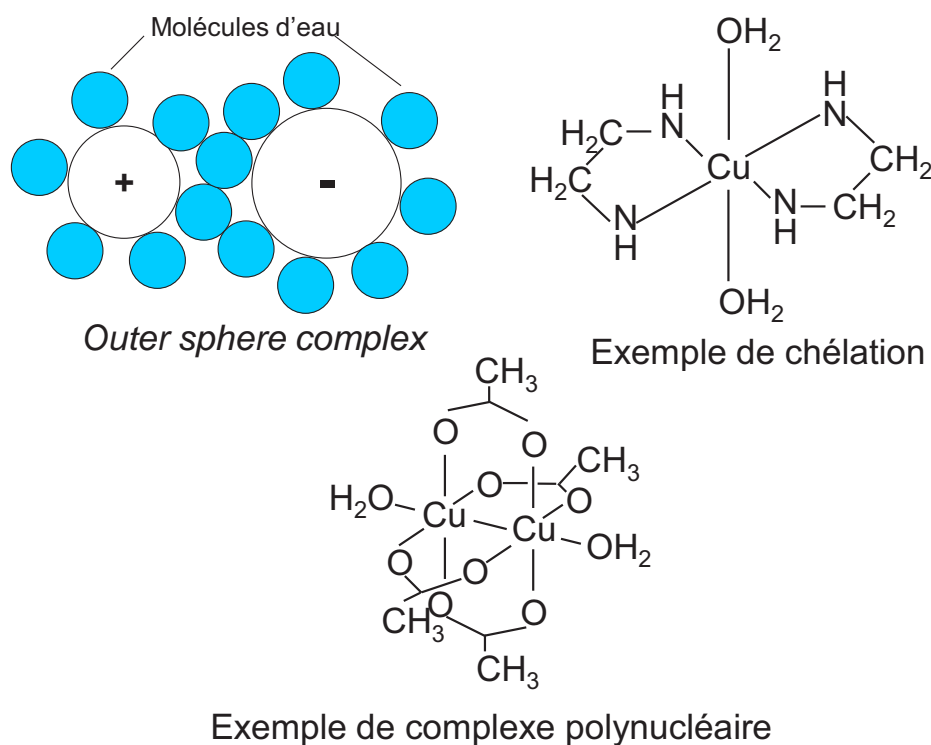
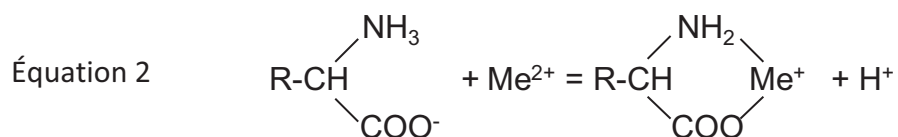


Figure 7 : Exemples de complexes aqueux

1.2.3. Les complexes organo-métalliques

Il est connu que les composés organiques dissous présentent de fortes propriétés complexantes vis-à-vis des métaux comme Cu, Pb, Cd, Zn et Ni (Wells *et al.*, 1998; Sauvé *et al.*, 2000; Weng *et al.*, 2002). Parmi les ligands organiques présents dans les sols figurant notamment les acides aminés et la fraction soluble des substances humiques (acide fulvique) (McLean and Bledsoe, 1992). Cependant la complexation des métaux par des ligands organiques n'est pas très bien définie car l'identification de ligands organiques présents en grand nombre est difficile. La plupart des complexes organo-métalliques qui ont été étudiés proviennent de l'interaction avec des acides aminés (Wu and Tanoue, 2001) et des acides fulviques (Breault *et al.*, 1996; Jordan *et al.*, 1997; Kinniburgh *et al.*, 1999).

En effet, de par la présence d'un groupe fonctionnel carboxyle et d'un groupement amine, les acides aminés sont des ligands bivalents ce qui leur permet de lier les métaux à deux positions, comme dans l'exemple ci-dessous :



Concernant les acides fulviques, et les substances humiques en général, ce sont les nombreux groupements fonctionnels présents dans leur structure qui sont responsables de la complexation, les principaux sont les groupements carboxyle, alcool et phénol. Comme ils possèdent des groupes fonctionnels dans plusieurs configurations différentes, il est supposé que les composés humiques complexent les métaux sur plusieurs sites, de différentes affinités.

La présence de métal sous forme complexé peut affecter significativement sa mobilité dans le sol par rapport à sa forme libre. Le complexe formé peut être chargé négativement, positivement ou être une espèce neutre et interagir différemment avec les éléments présents dans le sol.

De plus la spéciation influence non seulement la mobilité mais aussi la biodisponibilité et la toxicité du métal. Le métal libre étant généralement la forme la plus biodisponible et la plus toxique (McLean and Bledsoe, 1992).

2. LE ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE : UNE PHASE PORTEUSE

Un des phénomènes majeurs conditionnant la biodisponibilité d'un polluant, qu'il soit organique ou métallique, est le processus d'adsorption/désorption. La matière organique est un constituant majeur des sols intervenant dans ce type de réactions du fait de son hétérogénéité et de sa grande réactivité.

2.1. Les processus de sorption

2.1.1. Définitions

La sorption décrit la rétention d'un élément ou d'une molécule par une phase solide (Voice and Weber, 1983). Elle englobe l'absorption, l'adsorption et la précipitation de surface (Davis *et al.*, 1987) (Figure 8).

L'absorption est décrite comme la diffusion d'une espèce chimique dissoute en solution aqueuse à l'intérieur d'une phase solide (Honeyman and Santschi, 1988).

L'adsorption est définie comme étant la rétention de molécules ou d'éléments à la surface ou à l'interface d'un solide, suivant une géométrie bidimensionnelle. La désorption est le processus inverse, de libération de molécules ou d'éléments retenus à la surface ou à l'interface d'un solide dans le soluté (Davis *et al.*, 1987).

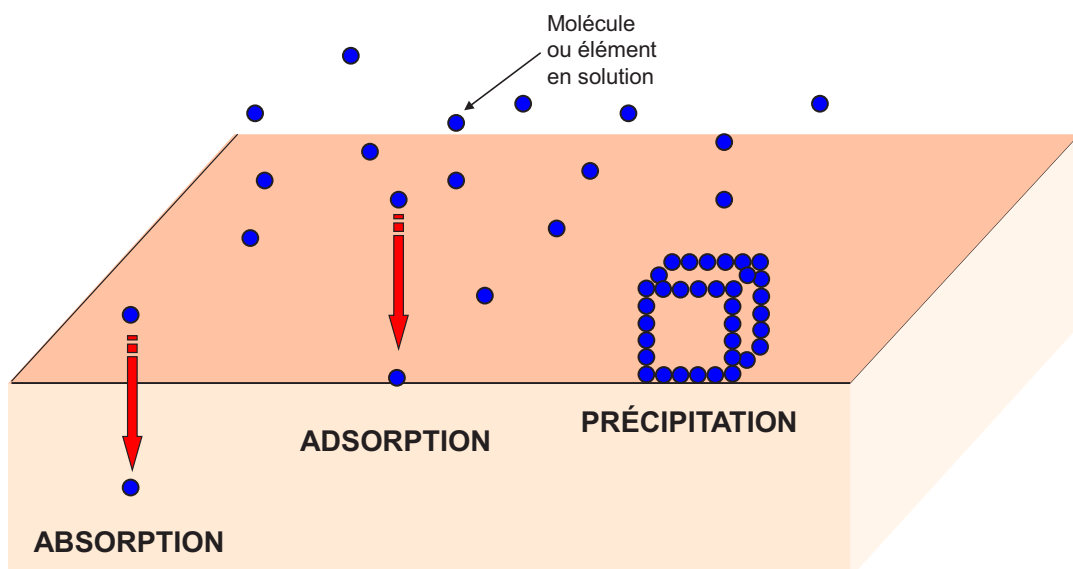


Figure 8 : Les différents mécanismes de sorption

Les réactions d'adsorption sont en fait des réactions de complexation de surface. On distingue plusieurs types d'adsorption en fonction des liaisons et des interactions impliquées :

- La physisorption, ou adsorption physique, fait intervenir des forces électrostatiques comme les forces de Van der Waals (Voice and Weber, 1983). Les molécules et éléments présents dans le soluté sont attirés par la surface polarisée d'un solide afin d'assurer l'électroneutralité. Ce sont généralement des liaisons de faible énergie qui mettent en jeu des complexes de sphère externe (Figure 9) et la physisorption est facilement réversible (Deschamps *et al.*, 2006). Ce sont des réactions qui ont lieu sur le complexe d'échange.
- La chimisorption, ou adsorption chimique, met en jeu des liaisons ioniques et/ou covalentes qui sont des liaisons beaucoup plus fortes que les liaisons électrostatiques impliquées dans la physisorption. Les complexes formés sont des complexes de sphère interne (Figure 9). De ce fait, la chimisorption est plutôt considérée comme un phénomène irréversible (Deschamps *et al.*, 2006).

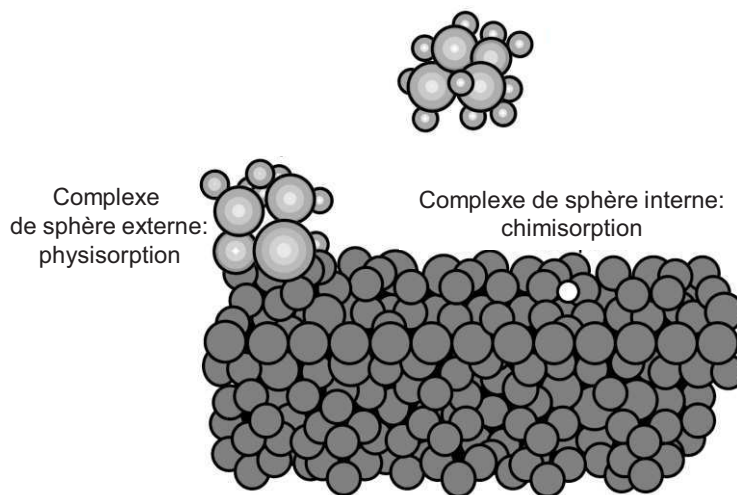


Figure 9 : Différents types d'adsorption

Enfin, la précipitation implique une croissance d'une phase solide par la répétition d'une unité moléculaire dans un arrangement tridimensionnel. Pour permettre la précipitation, la solution doit être sursaturée (Davis *et al.*, 1987; Honeyman and Santschi, 1988).

2.1.2. Les paramètres influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres peuvent avoir des incidences sur les processus d'adsorption en les favorisant ou au contraire en favorisant la mise en solution des composés adsorbés. Ces paramètres vont être fonction de la molécule ou de l'élément impliqué dans l'adsorption, certains paramètres vont avoir une grande influence sur un type de composés alors que pour un autre, ils n'auront aucune incidence.

2.1.2.1. Le pH

L'adsorption des composés ioniques et des composés organiques ou inorganiques ionisables est grandement influencée par le pH (Roy *et al.*, 1991). Le pH est considéré comme étant la variable majeure contrôlant le comportement des éléments métalliques en solution (Warren and Haack, 2001). Il agit sur plusieurs points. Il contrôle, avec le potentiel redox, l'état d'oxydation d'un élément (ou d'un élément de liaison) ainsi que la forme sous laquelle il va être présent (par exemple ionique en solution ou précipité) ce qui va jouer sur sa mobilité (Deschamps *et al.*, 2006). Les charges des groupements fonctionnels de surface (comme les groupements OH) sont également affectées par le pH du fait de leur capacité à tamponner le pH d'une solution en acceptant ou en libérant un proton. A pH basique, un groupement fonctionnel déprotoné va agir comme site de liaison pour un ion chargé positivement, alors qu'à faible pH, un groupe fonctionnel protoné est capable d'adsorber des anions (Warren and Haack, 2001).

L'adsorption des composés organiques hydrophobes non polaires n'est pas affectée par les variations de pH (Roy *et al.*, 1991).

2.1.2.2. La force ionique

La force ionique I est définie par la formule suivante :

Équation 3
$$I = 0,5 \cdot \sum C_i \times z_i^2$$

Elle affecte les activités des espèces en solution, une augmentation de la force ionique se traduit par une diminution des activités des espèces en solution, autrement dit de leurs concentrations effectives pour participer à des réactions. Une force ionique élevée va

diminuer les interactions électrostatiques par un effet écran de l'électrolyte (Lopez-Ramon *et al.*, 2003). La force ionique agit sur l'épaisseur de l'interface qui est une zone de charges différentielles entre la surface du solide et la solution. L'augmentation de la force ionique va induire une diminution de l'épaisseur de cette zone qui va se traduire par une diminution des réactions de complexation de surface entre les ions en solution et la surface du solide (Puls *et al.*, 1991).

2.1.2.3. L'adsorbant

La nature des phases solides présentes va jouer un grand rôle dans l'adsorption de certains composés. On distingue trois grands types de solide qui ont des propriétés adsorbantes importantes : les argiles, les oxydes et hydroxydes (de fer, d'aluminium, de manganèse), et la matière organique.

Les argiles constituent de bons adsorbants pour les composés ioniques, du fait des substitutions isomorphes fréquentes dans le réseau cristallin qui leur confèrent des charges négatives à leurs surfaces. Ces matériaux possèdent également de grandes surfaces spécifiques (Piwoni and Keeley, 1990) donc de grandes surfaces disponibles pour l'adsorption.

Les oxydes et hydroxydes sont des composants importants des particules car ils se présentent souvent sous forme d'enrobage suite à des réactions d'altération (Coston *et al.*, 1995). Des surfaces hydratées d'oxyde se forment en milieu aqueux, il en résulte des groupements OH de surface avec lesquels de nombreuses réactions sont possibles (Morel, 1983; Sigg *et al.*, 1992). La Figure 10 montre la surface d'un oxyde dans différentes conditions d'hydratation et la Figure 11, les différents types de complexation possibles à sa surface.

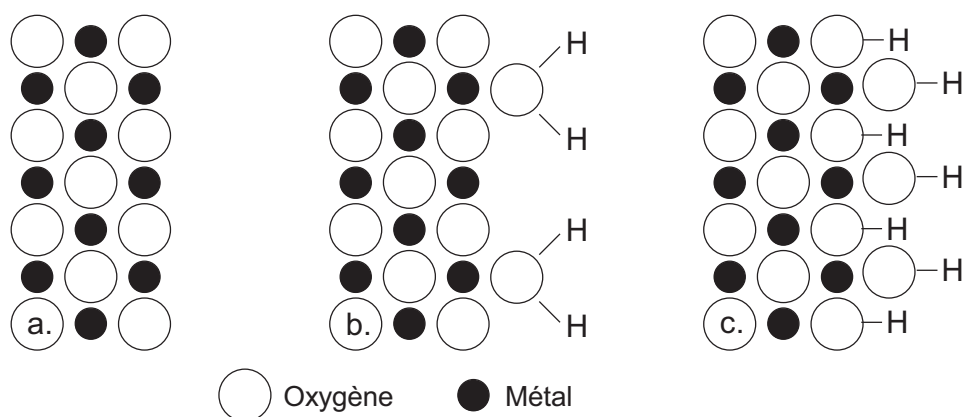


Figure 10 : Schéma de la surface d'un oxyde métallique non hydratée (a.) adsorbant des molécules d'eau par complexation (b.) et hydroxylée suite à la dissociation d'un proton (c.) d'après (Warren and Haack, 2001)

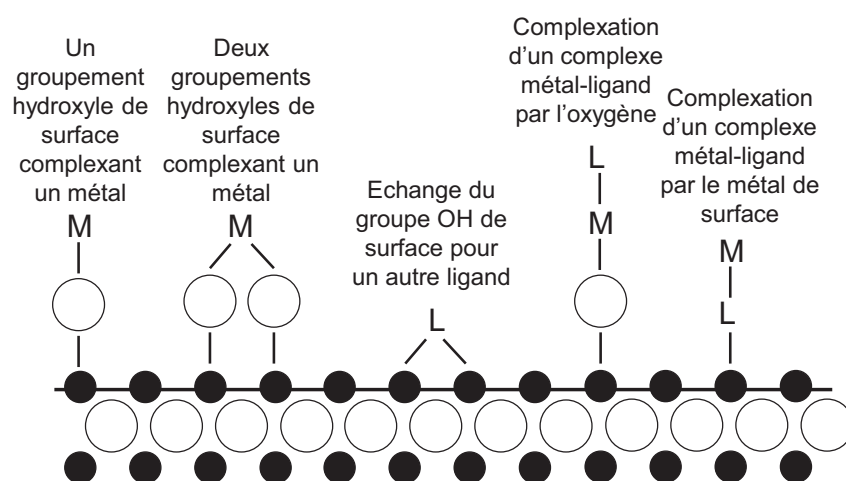


Figure 11 : Les différentes réactions de complexation de surface par un oxyde hydraté (Warren and Haack, 2001)

La matière organique constitue également un adsorbant majeur des composés organiques hydrophobes tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Santschi *et al.*, 1997) en mettant en jeu les interactions d'hydrophobicité-hydrophilicité. Elle agit également comme rétenteur pour les composés ioniques comme les éléments métalliques ou les composés organiques ioniques (Warren and Haack, 2001) de par la présence de groupements fonctionnels tels que les groupements phénoliques et acides carboxyliques. Ses propriétés adsorbantes varient en fonction de différents paramètres et seront présentées de façon plus détaillée par la suite (cf. 2.2.).

2.1.2.4. La composition de la solution

Les composés présents en solution vont avoir une incidence lors des processus d'adsorption. La composition et la concentration des espèces en solution vont avoir une incidence sur la force ionique (cf. 2.1.2.2.). Des phénomènes de compétition vont également avoir lieu entre les différents composés présents. Des expériences de sorption compétitive, mettant en jeu différents métaux : Pb, Cu, Cd, Zn, Cr et Ni, ont été réalisées sur différentes matrices (Covelo *et al.*, 2007). Parmi elles figurent des matrices naturelles simples comme les argiles, les oxydes métalliques, la matière organique humifiée, ou des matériaux plus complexes comme des sols ayant subi différents traitements et/ou présentant des propriétés différentes (Gao *et al.*, 1997; Echeverria *et al.*, 1998; Veeresh *et al.*, 2003) et des mâchefers de hauts fourneaux (López-Delgado *et al.*, 1998). Les métaux les plus adsorbés par ces différents solides se trouvent être le plomb et le cuivre. Saison *et al.* (2004) et Gao *et al.* (2006) ont montré que l'adsorption du phénanthrène était augmentée en présence de métaux lourds.

Les propriétés de sorption des différentes matrices étudiées varient en fonction des métaux. Ainsi, Covelo *et al.* (2007), lors d'expériences de sorption compétitives de différents métaux sur différentes matrices ont montré que la kaolinite retient préférentiellement le chrome, la vermiculite le cuivre et le zinc, et la matière organique et oxyde de Fe et Mn piègent le cuivre et le plomb en grande quantité. Mais globalement ce sont la vermiculite et l'oxyde de Mn qui présentent la plus grande capacité de sorption.

2.2. Le rôle de la matière organique dans les processus de sorption

De nombreuses expériences d'adsorption de métaux ou de composés organiques hydrophobes ont été réalisées sur des matériaux organiques afin de déterminer le rôle et l'importance de ces matrices dans les processus de rétention des polluants dans les sols et sédiments. La plupart de ces expériences ont été réalisées sur des matières organiques dites naturelles de type substances humiques mais très peu d'expériences sont effectuées sur des composés "anthropiques".

2.2.1. La nature de la matière organique

La nature de la MO va contrôler la solubilité des éléments métalliques. Si la MO est sous forme particulaire, elle va jouer un rôle de piège pour des polluants qui seront adsorbés à sa surface. Sous forme dissoute, elle permet au contraire une plus grande mobilité des composés complexés. Sous forme colloïdale, son comportement et donc la mobilité des composés associés vont dépendre du pH et de la force ionique qui vont déterminer son état : dispersé ou floculé.

Deux modes d'adsorption sont à considérer en fonction du type de composés. Dans le cas de composés ioniques (qu'ils soient organiques ou métalliques), c'est principalement les charges à la surface de l'adsorbant qui contrôlent l'adsorption. Le caractère fonctionnel de la MO va donc jouer un rôle majeur dans la sorption des composés ioniques avec le type de groupements fonctionnels présents à sa surface et leur nombre. Les principaux groupements présents à la surface de la MO naturelle sont les groupements phénoliques et carboxyliques. Encore une fois, le pH va avoir une incidence majeure puisqu'il détermine l'état du groupement fonctionnel c'est-à-dire s'il est déprotonné et donc possesseur d'une charge négative capable d'attirer un composé porteur de charge positive. Cependant, le pK_a qui indique que le groupement est sous forme dissociée selon le pH (déprotonnée), varie d'un groupement fonctionnel à un autre. Par exemple, le pK_a d'un acide carboxylique est de 3 à 6 alors que celui d'un groupement phénolique varie de 9 à 11 (Warren and Haack, 2001). Ainsi, les groupements acides carboxyliques seront porteurs d'une charge négative à partir de pH relativement faibles (3 à 6) alors que des pH supérieurs à 9 se traduiront par la déprotonation des groupements phénoliques.

Ce sont les propriétés hydrophobes qui sont responsables de l'adsorption de composés organiques hydrophobes (tel que les HAP). Les liaisons hydrophobes mises en jeu sont en fait la résultante de liaisons hydrogènes ayant lieu entre les composés polaires présents dans la solution. Les composés hydrophobes, ne pouvant former ce type de liaison sont donc repoussés et se regroupent de façon à minimiser l'entropie c'est-à-dire le désordre de la solution. La capacité de la MO à sorber des composés hydrophobes, est à relier au nombre de groupements fonctionnels porteurs d'oxygène que certains auteurs estiment par l'utilisation de rapports globaux C/O (Garbarini and Leonard, 1986) et H/O (Grathwohl, 1990). Ces rapports augmentent avec l'aptitude à la sorption de la MO.

Le degré d'aromaticité de l'adsorbant, également exprimé par le rapport H/C, peut aussi influencer l'adsorption de composés hydrophobes à sa surface. En effet, la capacité de rétention des HAP par diverses MO augmente avec leur degré d'aromaticité (Xing, 1997 Gauthier *et al.*, 1987).

Dans les sols et les sédiments, la phase organique est souvent très hétérogène, particulièrement dans des sites pollués. Les multiples composants de cette MO peuvent avoir des origines variées (naturelle ou anthropique) et peuvent avoir subi des processus d'évolution très différents. Ces divers constituants de la phase organique vont avoir des comportements distincts vis-à-vis des contaminants, certains ayant une forte influence sur la rétention des polluants. Dans des expériences de sorption de phénanthrène, Karapanagioti *et al.*, (1999) montrent que la présence de particules de charbon augmente les valeurs de K_{oc} , le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (rapport entre la teneur du composé associé au carbone organique et sa teneur dans la phase aqueuse à l'équilibre) des échantillons, ce qui indique une augmentation de l'adsorption du phénanthrène du fait de la présence de ces particules de charbon. Plusieurs études (Weber *et al.*, 1992; McGinley *et al.*, 1993; Young and Weber, 1995; Huang *et al.*, 1997) ont également montré que les MO réduites et condensées du fait de la diagenèse (charbon) ont des capacités de sorption vis-à-vis de composés organiques hydrophobes apolaires et peu polaires plus importantes que les MO récentes comme les substances humiques.

2.2.2. L'âge de la matière organique et de la pollution

Un autre facteur très important dans la rétention des composés et éléments est l'âge de la MO ou plus précisément sa maturité au sens géochimique du terme. Il est aussi en relation avec la nature de la MO discutée précédemment. Certains auteurs définissent les matières organiques fossiles condensées telles que le charbon comme des matériaux de type vitreux ou « glassy » (Xing and Pignatello, 1997). La sorption sur ces matériaux a tendance à être irréversible et présente un comportement non linéaire du fait de la présence de pores dans lesquels les molécules restent piégées plus facilement qu'à la surface même du solide. La présence de pores augmente encore la surface spécifique, donc la capacité d'adsorption. Par opposition, la MO de type « rubbery » (caoutchouteuse)

correspond à une matière organique plus jeune comme les substances humiques, présentant un comportement de sorption réversible suivant un modèle linéaire.

L'âge de la pollution joue également un rôle très important lors de la sorption. Eriksson *et al.* (2000) ont montré que lors d'ajout de phénanthrène et d'anthracène dans un sol déjà pollué par des HAP, les composés fraîchement ajoutés sont beaucoup plus facilement dégradés que les composés déjà présents dans le sol. Le temps de contact, et donc l'âge de la pollution, est donc un facteur important dans la rétention des polluants dans les sols.

Plusieurs études montrent qu'avec le temps, les composés organiques deviennent de plus en plus résistants à la désorption et à la minéralisation (Chung and Alexander, 1998; Alexander, 1999; Dictor *et al.*, 2003). Ce phénomène est appelé « ageing » ou vieillissement car il dépend du temps de contact nécessaire à la séquestration des molécules. Plusieurs hypothèses ont été proposées afin d'expliquer ce piégeage qui rend la molécule inaccessible (Hatzinger and Alexander, 1995; Alexander, 1999) :

- Par la formation de liaisons fortes qui rendrait la sorption irréversible.
- Par la diffusion lente des molécules à travers des nanopores où elles peuvent s'adsorber. Les pores étant tellement petits, la molécule deviendrait inaccessible, même pour le plus petit microorganisme.

2.3. Les modèles d'adsorption

Différents modèles sont utilisés pour décrire la sorption de certains composés comme les composés organiques hydrophobes tels que les HAP mais aussi des éléments métalliques.

2.3.1. Le modèle linéaire

Lors des premières recherches sur la sorption des composés organiques hydrophobes (Karickhoff *et al.*, 1979) a décrit un modèle de partage linéaire des HAP dans l'eau et la matière organique des sols, selon un processus réversible et pour des concentrations inférieures à la moitié de leur solubilité

Ce partage est décrit par l'isotherme linéaire (Figure 12) :

Équation 4 $q = K_d \times C_e$

Avec : q la quantité de composés (mol.kg^{-1})

K_d le coefficient de partage entre la phase aqueuse et la phase organique solide ($L.kg^{-1}$)

C_e la concentration du composé ($mol.L^{-1}$)

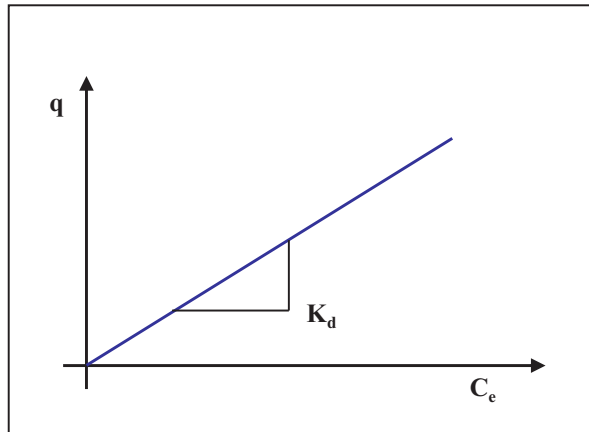


Figure 12 : Isotherme linéaire.

La matière organique étant le principal sorbant des HAP (Dictor *et al.*, 2003), la fraction en carbone organique naturel du milieu a été reliée au coefficient de partage.

Équation 5
$$K_d = K_{oc} \times f_{oc}$$

Avec : K_{oc} le coefficient de partage du HAP entre le carbone organique et l'eau ($L.kg^{-1}$)

f_{oc} le pourcentage de carbone organique de l'adsorbant

Ce modèle ne prend pas en compte la limitation du nombre de sites offerts à la sorption lorsque la concentration en soluté augmente.

2.3.2. Le modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir définit la fixation du soluté sur des sites en nombre limité.

A faible concentration l'isotherme de Langmuir suit une loi linéaire. Le nombre de sites étant limité, une quantité maximum de composés sorbés, q_{max} , est définie (Figure 13).

L'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation :

Équation 6
$$q = q_{max} \times K_L \times C_e / (1 + K_L \times C_e)$$

Avec : q la quantité de composés adsorbée ($mol.kg^{-1}$)

q_{max} la quantité maximale du composé ($mol.kg^{-1}$)

K_L le coefficient de partage de Langmuir ($L.kg^{-1}$)

C_e la concentration du composé en solution à l'équilibre ($mol.L^{-1}$).

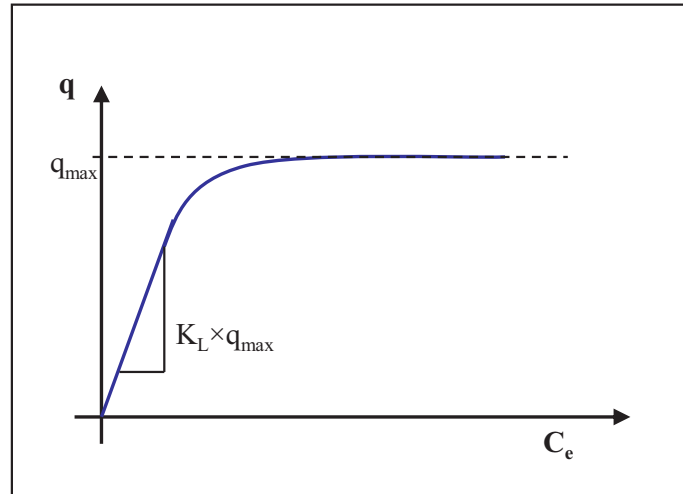


Figure 13 : Isotherme de Langmuir.

2.3.3. Le modèle de Freundlich

Les isothermes de Freundlich sont définies par l'équation suivante :

Équation 7
$$q = K_F \times C_e^n$$

Avec : q la quantité de composés adsorbés (mol.kg⁻¹)

K_F le coefficient de partage de Freundlich

C_e la concentration du composé en solution (mol.L⁻¹)

L'unité de K_F est non fixée, elle dépend de n. Pour n = 1, l'isotherme de Freundlich suit une loi linéaire et l'unité de K_F est en L.kg⁻¹. (Figure 14).

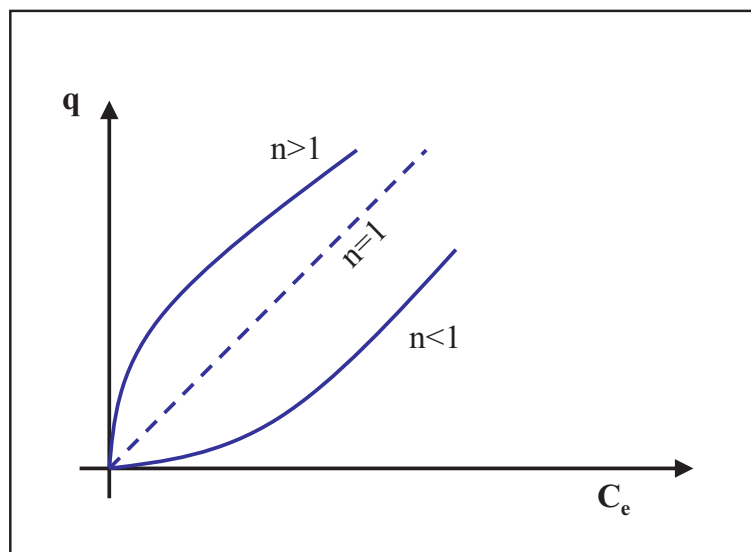


Figure 14 : Isothermes de Freundlich.

Les paramètres n et K_F dépendent des propriétés du sol, des caractéristiques physico-chimiques et de la concentration des polluants organiques hydrophobes

Au travers de ce paragraphe, il apparaît donc clairement que la mobilité des micropolluants organiques et des éléments traces métalliques dépend pour partie de la MO et que l'importance des processus de sorption par la MO est variable selon la nature et la composition de la MO. Or, toute MO est instable thermodynamiquement et évolue sous l'effet de différents processus de transformation. Ces transformations vont avoir une influence sur les quantités de polluants et sur la composition des phases organiques et donc modifier à long terme la mobilité des polluants.

3. LES PROCESSUS DE TRANSFORMATIONS DES HAP

Les constituants du sol sont soumis à divers processus au cours de l'atténuation naturelle qui peuvent aboutir à leur transformation et à leur dégradation.

Malgré la diversité des composés organiques présents, les HAP restent la contamination organique majeure dans les sols de cokerie. C'est pourquoi les voies de transformation de ces composés seront particulièrement développées par la suite en se focalisant essentiellement sur les phénomènes oxydatifs par voie biologique et abiotiques. Elles font l'objet d'une littérature abondante dont une synthèse exposée dans ses grandes lignes est proposée ici.

3.1. La biodégradation des HAP

3.1.1. Introduction

En contexte naturel, la biodégradation est souvent considérée comme le mécanisme principal de dégradation des HAP dans les sols (Cerniglia, 1992 ; Pathak *et al.*, 2009) car une grande variété d'organismes (bactéries, champignons, algues) a la capacité de métaboliser (c.à.d. transformer et/ou assimiler) les HAP. Les végétaux, notamment à travers leur association avec des champignons mycorhiziens (Corgié *et al.*, 2003; Joner and Leyval, 2003a; Joner and Leyval, 2003b), ainsi que la faune du sol sont des acteurs intervenant dans la biodégradation des HAP (Eijsackers *et al.*, 2001). Cependant, seul le rôle des micro-organismes (bactéries et champignons) sera présenté.

La biodégradation primaire (ou biotransformation) par les microorganismes de contaminants organiques implique une incorporation intégrale ou partielle des composés dans le matériel cellulaire des organismes ou encore l'utilisation de ces composés en tant que source d'énergie (Simj *et al.*, 2007).

Dans le contexte de sols contaminés par les HAP, ces composés organiques peuvent être ainsi transformés en d'autres produits organiques (biotransformation) ou minéralisés en CO₂ et en H₂O (biodégradation totale ou minéralisation - Neilson and Allard, 2008). L'efficacité de ces processus de biodégradation est influencée par de nombreux paramètres, qu'ils soient physico-chimiques, biologiques ou environnementaux.

3.1.2. Les différentes voies de biodégradation des HAP

3.1.2.1. La dégradation par les bactéries

Lorsque les HAP sont utilisés comme seule source de carbone et d'énergie, la biodégradation bactérienne aérobie des HAP commence généralement par une **dioxygénase** (addition de deux atomes d'oxygène) qui « attaque » un des noyaux aromatiques pour former un *cis*-dihydrodiol. Celui-ci est ensuite déshydraté en catéchol (Figure 15). Le catéchol est un produit intermédiaire décisif à partir duquel peut avoir lieu l'ouverture du noyau aromatique. Cette ouverture se localise entre les deux groupements hydroxyles (ortho-fission) ou adjacente (méta-fission) et va conduire à la formation de composés simples (pyruvates, succinates) pouvant entrer dans la voie métabolique centrale des bactéries (cycle de Krebs). Cette biodégradation directe a lieu pour les HAP de faible poids moléculaire (jusqu'à 4 cycles).

En revanche, peu de bactéries sont capables d'utiliser les HAP de haut poids moléculaire comme unique source de carbone et d'énergie. Ainsi, la biodégradation des HAP de haut poids moléculaire se fait généralement par co-métabolisme. Dans ce cas, la biodégradation s'effectue avec un substrat de croissance structurellement proche, qui peut-être un HAP de bas poids moléculaire. La dégradation des HAP se fait via des réactions enzymatiques non spécifiques, sans apport de carbone ou d'énergie pour la cellule bactérienne (Johnsen *et al.*, 2005). Les métabolites ainsi formés peuvent être les produits finaux de dégradation, en particulier dans le cas de culture pure (une seule souche de bactéries présente) mais dans le cas de culture mixte ou dans l'environnement, ces produits peuvent être dégradés par d'autres souches présentes (dégradation en chaîne).

Enfin, quelques bactéries, comme les *Mycobacterium* sp (Kelley *et al.*, 1990), sont aussi capables de dégrader les HAP par l'action de **monooxygénases** à cytochrome P450 pour former des *trans*-dihydrodiols (Figure 15) de façon similaire aux champignons non lignolytiques (cf.3.1.2.2.1.).

Partie I : Synthèse bibliographique

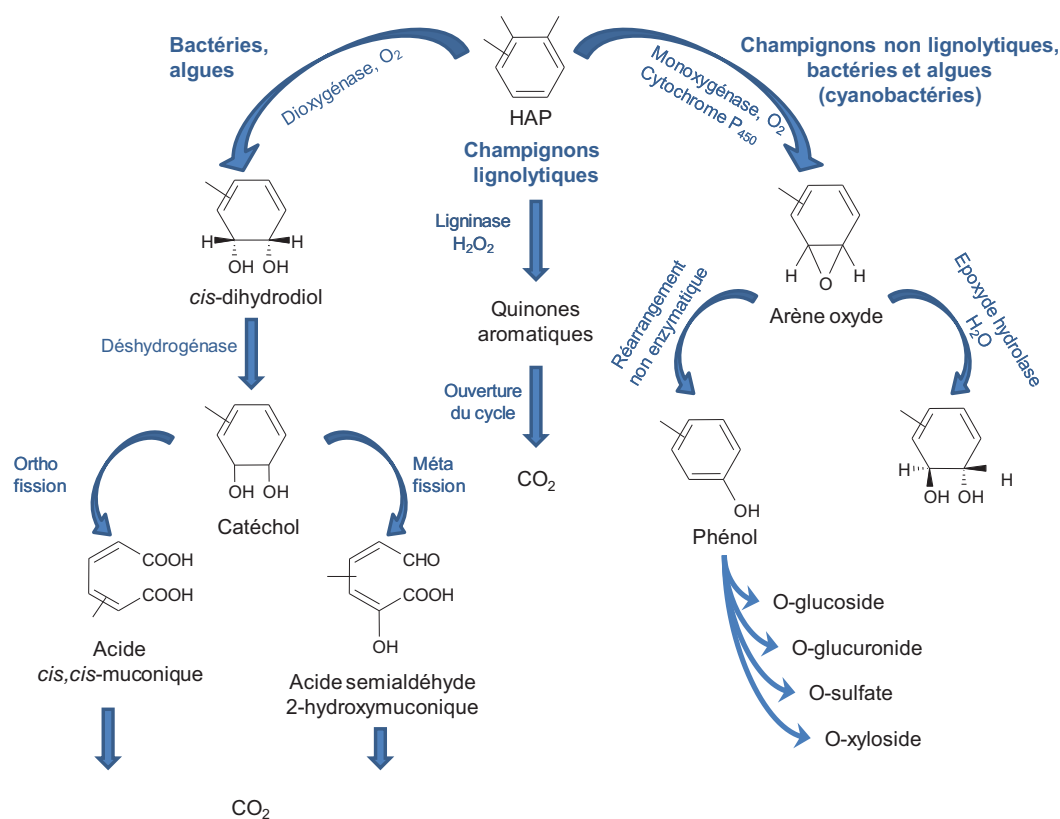


Figure 15 : Les différentes voies de dégradation microbienne des HAP d'après Cerniglia (1992)

3.1.2.2. La dégradation par les champignons

Il existe deux voies principales de dégradation des HAP par les champignons, elles concernent les champignons non lignolytiques, qui sont généralement majoritaires, et les champignons lignolytiques également connus sous le terme de champignons de pourriture blanche.

3.1.2.2.1. Les champignons non-lignolytiques

La première étape de dégradation consiste en une oxydation du HAP par le système enzymatique du cytochrome P450 pour produire une arène oxyde (Figure 17). L'enzyme **monooxygénase** incorpore un seul atome d'oxygène. L'oxyde d'arène subit ensuite une réaction d'hydratation catalysée par des enzymes époxide hydrolases, conduisant à la formation de *trans*-dihydrodiols. L'arène oxyde peut également être transformée en dérivé phénol par un réarrangement non enzymatique. Ce dérivé phénolique peut ensuite servir de substrat pour des réactions de sulfatation, méthylation ou de conjugaison avec un glucose, un xylose ou un acide glucuronique (Cerniglia, 1992).

3.1.2.2.2. Les champignons lignolytiques (ou de pourriture blanche)

Les champignons lignolytiques ou de pourriture blanche ont la capacité de produire des enzymes lignolytiques impliqués dans l'oxydation de la lignine (structure complexe avec présence de nombreux noyaux aromatiques) présente notamment dans le bois. Il existe deux types d'enzymes lignolytiques, les **peroxydases** et les **laccases**. Ces enzymes sont secrétées par voie extracellulaire et oxydent la matière organique de façon aspécifique. Il y a deux principaux types de peroxydases, selon le type de substrat réducteur : la lignine peroxydase et la manganèse peroxydase, toutes deux capables d'oxyder les HAP. Les laccases qui sont des enzymes phénols oxydases sont également capables d'oxyder les HAP. Ces champignons lignolytiques peuvent oxyder les HAP en générant des radicaux libres (hydroxyles) par transfert d'électrons, conduisant à la formation de quinones et d'acides aromatiques.

3.1.2.3. *La dégradation par les algues*

Les algues microscopiques sont également présentes à la surface des sols. Exceptées les cyanobactéries procaryotes (algues bleues-vertes), ce sont des organismes eucaryotes (Berthelin *et al.*, 1994). Les algues photo-autotrophiques oxydent les HAP pour former des intermédiaires hydroxylés (Labana *et al.*, 2007).

L'oxydation de HAP, et notamment du naphthalène et du phénanthrène (Narro *et al.*, 1992a; Narro *et al.*, 1992b) par les cyanobactéries est catalysée par une **monooxygénase**. Le mécanisme impliqué est donc similaire à celui intervenant lors de la dégradation par les champignons non lignolytiques. Toutefois, Warshawsky *et al.* (1988) ont montré que la *Selenastrum capricornutum* métabolise le benzo(a)pyrène en *cis*-dihydrodiols par le système enzymatique **dioxygénase**. Les données concernant les enzymes impliquées dans la dégradation des HAP par les algues, en particulier les cyanobactéries, restent cependant plutôt rares.

3.1.2.4. *Dégradation des HAP en conditions anaérobies*

Les différentes voies de dégradation présentées jusqu'à présent faisant intervenir les bactéries, les champignons et les algues se déroulaient en conditions aérobie. Ce n'est qu'à la fin des années 90 que le potentiel des microorganismes à dégrader les HAP en conditions anaérobies a été reconnu et étudié. En l'absence d'oxygène moléculaire, d'autres accepteurs

d'électrons tels que les nitrates, le fer ferreux et les sulfates, sont nécessaires pour oxyder les HAP. Des études relativement récentes ont montré que la dégradation des HAP pouvait avoir lieu sous ces conditions anaérobies dénitrifiantes, et sulfatoréductrices. L'oxydation de différents HAP dans des sédiments en conditions anaérobies sulfato-réductrices (Coates *et al.*, 1996; Coates *et al.*, 1997; Meckenstock *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2000) et nitrato-réductrices (Rockne and Strand, 1998; Rockne *et al.*, 2000) a ainsi été mise en évidence.

A titre d'exemple, un mécanisme de la dégradation anaérobie du naphthalène a été proposé par Zhang *et al.* (2000) (Figure 16). Il commence par une étape de carboxylation suivie d'hydrogénations successives où l'eau serait la source de protons.

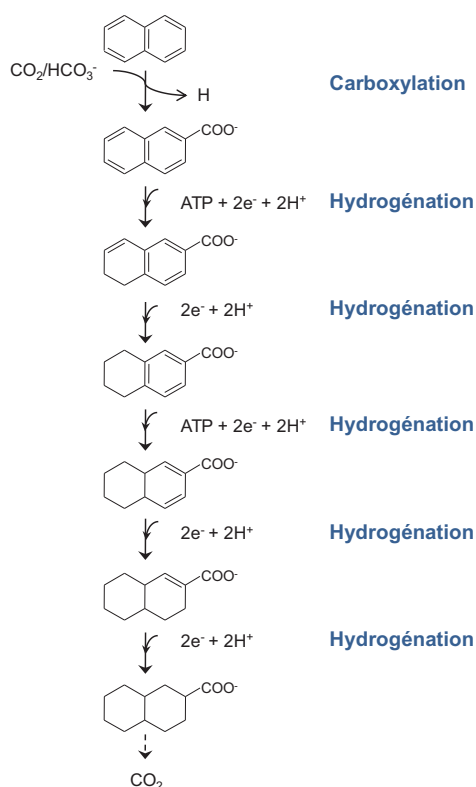


Figure 16 : Mécanisme proposé pour la dégradation anaérobie du naphthalène (Zhang *et al.*, 2000)

Toutes ces études en milieu anaérobie suggèrent que le potentiel de dégradation anaérobie des HAP par les microorganismes pourrait être plus important que reconnu jusqu'à présent et suggère une alternative intéressante aux traitements actuels de bioremédiation (aérobie).

3.1.3. Paramètres contrôlant la biodégradation

L'efficacité de la biodégradation des contaminants organiques (et dans notre cas les HAP) dépend de nombreux facteurs qui influencent directement ou indirectement un paramètre fondamental pour la biodégradation : la **biodisponibilité**.

3.1.3.1. La biodisponibilité des HAP

La fraction d'un composé ou d'un ensemble de composés qui est disponible pour interagir avec les êtres vivants est appelée la fraction biodisponible. Plus précisément, la fraction biodisponible est la fraction, présente dans un compartiment spécifique de l'environnement, qui, dans une période donnée, est disponible ou peut être rendue disponible pour les organismes, les microorganismes et les plantes (Van den Berg *et al.*, 2007). Le prélèvement peut avoir lieu soit directement du milieu environnant vers l'organisme ou la plante (par la phase aqueuse), soit par ingestion de nourriture, sol ou sédiment. La biodisponibilité est donc un paramètre majeur contrôlant la biodégradation des HAP.

La détermination de la teneur en HAP biodisponibles peut être effectuée à travers différentes techniques d'extraction. Des extractions douces avec des solvants comme le butanol ou le hydroxypropyl[β]cyclodextrine sont ainsi utilisées pour extraire la fraction biodisponible (Reid *et al.*, 2000; Liste and Alexander, 2002; Oleszczuk, 2009). Les extractions sur phases solides de type Tenax-TA, qui piègent les molécules passant en phase aqueuse, sont également employées dans le but de déterminer la fraction biodisponible (MacRae and Hall, 1998; Oleszczuk, 2009). Des extractions séquentielles à fluide supercritique ont également été utilisées dans ce but (Leonardi *et al.*, 2007). En plus des composés solubles en phase aqueuse, elles permettent également d'extraire la fraction faiblement sorbée sur les particules du sol ou sédiments qui est rapidement remobilisable.

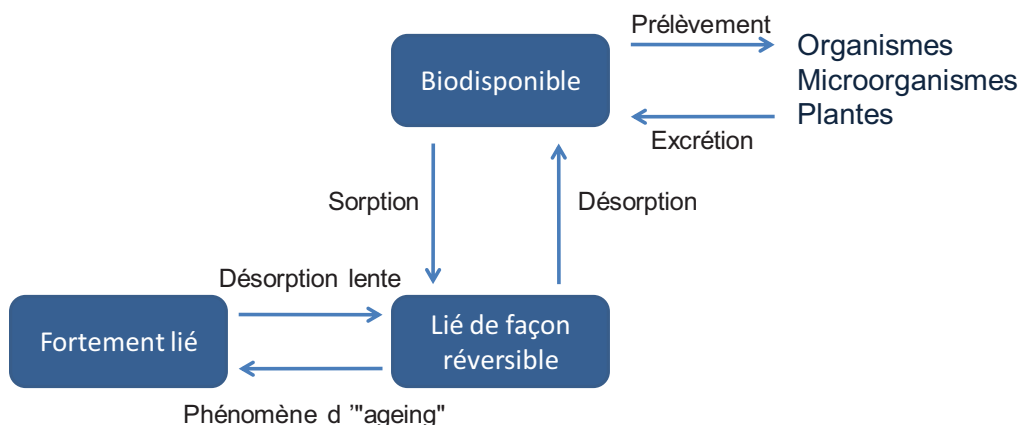


Figure 17 : Différents processus contrôlant la biodisponibilité

L'ensemble des facteurs physico-chimiques, biologiques et environnementaux contrôlant l'efficacité de la biodégradation intervient de façon directe ou indirecte sur la biodisponibilité. Toutefois, le processus majeur contrôlant la biodisponibilité est le processus de sorption (cf. 2.1) (Figure 19).

3.1.3.2. La température

La température a un effet considérable sur la capacité des microorganismes à dégrader les HAP. Iqbal *et al.* (2007) ont étudié l'influence de la température sur la dégradation des HAP et PCP (pentachlorophenol) lors d'expériences de bioremédiation de sols contaminés par du diesel. La croissance et l'activité des microorganismes indigènes de ces sols sont favorisées à température élevée (42°C), la bioremédiation étant accélérée de 19% par rapport à un traitement à température ambiante (21°C).

Outre l'augmentation de l'activité et de la croissance des organismes avec la température, la dégradation plus intense des HAP à plus forte température est également en lien étroit avec la solubilité des HAP qui augmente avec la température, les rendant plus biodisponibles.

3.1.3.3. Le pH

La plupart des microorganismes du sol croissent à des pH compris entre 5 et 9 (Berthelin *et al.*, 1994). Les conditions optimales semblent être cependant à pH 7. Kästner *et al.* (1998) ont étudié, entre autres, l'influence du pH sur la dégradation des HAP dans un sol agricole, par des bactéries dégradantes de type *Sphingomonas paucimobilis* et *Gordona*. Après neutralisation du pH du sol (passage de pH 5,2 à pH 7), la dégradation du phénanthrène est

dix fois plus importante. De la même façon, Wong *et al.* (2002) ont étudié la dégradation du phénanthrène à pH 5,5, pH 6,5, pH 7 et pH 7,5 et ont montré que les proportions de phénanthrène dégradé sont plus importantes aux pH neutres (6,5 ; 7 et 7,5) et atteignent 90% aux pH 6,5 et 7. Si le pH influence l'activité bactérienne, celle-ci a aussi un effet sur le pH. Lors de la biodégradation des HAP, des métabolites correspondant notamment à différents acides (phthalique, protocatéchique) sont produits, ce qui entraîne une diminution du pH.

3.1.3.4. L'humidité

De manière générale, l'eau dans les sols doit être en quantité suffisante pour permettre l'activité microbienne. Mais elle peut également la limiter, en empêchant la diffusion de l'oxygène, si elle se trouve en quantité trop importante (Berthelin *et al.*, 1994). Dans ce cas, c'est le développement de communautés bactériennes réductrices qui est favorisé.

C'est également vrai dans le cas des bactéries dégradant les HAP. Viñas *et al.* (2005) ont étudié la bioremédiation en microcosmes d'un sol contaminé à la crésote. Dans le cas d'un sol sec, aucune diminution des teneurs en contaminants n'était observée alors que pour un sol humidifié à 40% de la capacité au champ, la diminution des teneurs en HAP totaux atteint 87% au bout de 200 jours d'incubation. Antizar-Ladislao *et al.* (2008) ont, quant à eux, testé la bioremédiation en batch d'un ancien sol contaminé au goudron de houille à différentes teneurs en eau (0%, 40%, 60% et 80% d'humidité). Ici aussi la diminution des HAP est très faible dans le cas du sol sec. La teneur en eau optimale s'avère être de 60% avec près de 70% de dégradation des HAP après 98 jours d'expérience.

3.1.3.5. Propriétés physico-chimiques des HAP

Il a été montré et décrit par de nombreux auteurs que la biodégradabilité d'un HAP est inversement proportionnelle au nombre de cycles (Herbes, 1981; Cerniglia, 1992; Huang *et al.*, 2004). Ceci est directement à relier aux propriétés physico-chimiques des HAP notamment à la solubilité qui diminue et le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$) qui augmente avec le nombre de cycles (cf Tableau 1). Les HAP de haut poids moléculaire sont donc moins biodisponibles. De plus, leur toxicité augmente également avec le nombre de cycles (Cerniglia, 1992) ce qui contribue à la persistance de ces composés dans l'environnement (Figure 18).




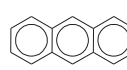

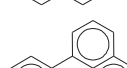
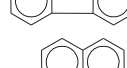

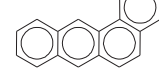
		Masses moléculaires	Génotoxicité	
		Naphthalène	128,2 g.mol ⁻¹	/
		Acénaphthène	154,2 g.mol ⁻¹	+ au test d'Ames (potentiel mutagène)
		Anthracène	178,2 g.mol ⁻¹	/
		Phénanthrène	178,2 g.mol ⁻¹	/
		Fluoranthène	202,3 g.mol ⁻¹	Faiblement cancérigène
		Pyrène	202,3 g.mol ⁻¹	+ au test d'Ames (potentiel mutagène) Synthèse d'ADN atypique Échange de chromatides sœurs
		Benzo(a)anthracène	228,3 g.mol ⁻¹	+ au test d'Ames (potentiel mutagène) Aberrations chromosomiques Échange de chromatides sœurs Cancérigène
		Benzo(a)pyrène	252,3 g.mol ⁻¹	+ au test d'Ames (potentiel mutagène) Aberrations chromosomiques Adduits d'ADN Synthèse d'ADN atypique Échange de chromatides sœurs Cancérigène

Figure 18 : Génotoxicité de certains HAP en fonction de leur masse moléculaire (d'après Cerniglia, 1992)

3.1.3.6. Nature et teneur des matières organiques

La nature des composés organiques présents dans les sols est très diversifiée. Elle peut être scindée en une fraction facilement assimilable (protéines, glucides notamment) et une fraction plus réfractaire (les lipides). Dans les sols, les matières organiques non minéralisées subissent les processus d'humification conduisant à la formation de substances humiques relativement complexes et stables qui peuvent être associées à la fraction réfractaire.

Suivant la quantité et la proportion relative des composés organiques (assimilable ou réfractaire), les conséquences sur la dégradation des contaminants organiques vont être opposées.

Les substances réfractaires peuvent intervenir dans la sorption des contaminants comme cela a été évoqué au § 2.2. , favorisant ainsi leur séquestration et diminuant leur biodisponibilité. En revanche, les fractions organiques facilement assimilables peuvent jouer un rôle de stimulant pour le développement des microorganismes (« priming effect »). Certaines études ont en effet montré que l'apport d'amendement organique favorisait le développement microbien ainsi que la dégradation des HAP (Teng *et al.*, 2009).

3.1.3.7. Nature, structure et texture du sol

La nature minéralogique et la texture peuvent privilégier le développement d'une communauté microbienne. En effet, la présence d'argile limiterait la respiration et la croissance de champignons alors qu'elle favoriserait celles des bactéries (Berthelin *et al.*, 1994). Plus la texture du sol est fine, plus la surface spécifique est grande, ce qui favorise les mécanismes de sorption et limite la biodisponibilité des HAP (Chen *et al.*, ; Amellal *et al.*, 2001). La structure, qui correspond à la présence et au type d'agrégat du sol, est également un paramètre important. Elle détermine la taille et la forme des pores qui sont directement à relier avec la présence d'oxygène et d'eau au sein des particules de sol.

3.1.3.8. Présence de contaminants

Les sols de friches industrielles, et particulièrement les sols de cokerie sont contaminés par une grande diversité de contaminants, qu'ils soient organiques ou métalliques. La présence de métaux lourds aura bien évidemment des conséquences sur l'activité et le développement des microorganismes. Il en va de même pour certaines substances organiques, comme les hétéro-HAP, qui peuvent également limiter la biodégradation (Meyer and Steinhart, 2000).

Même certains produits de dégradation des HAP peuvent inhiber la croissance et l'activité de certaines communautés bactériennes. Kazunga *et al.* (2001) ont mis en évidence un effet toxique du fluoranthène-2,3-dione sur une souche de *Sphingomonas yanoikuyae*. Ce composé est un produit de la biodégradation du fluoranthène par une souche de *Pseudomonas sutzeri*.

Bien que l'exposition à de fortes concentrations en HAP favoriserait le développement des microorganismes dégradants (Herbes, 1981; Johnsen *et al.*, 2005), la présence de HAP en grande quantité peut également avoir un effet toxique sur cette microflore dégradante (Abbondanzi *et al.*, 2005).

3.1.3.9. Facteur biologique

La présence de microorganismes ayant la capacité de dégrader les HAP va bien évidemment être nécessaire à la biodégradation des HAP. Des phénomènes de compétition entre espèces peuvent avoir lieu et limiter la dégradation des HAP. Au contraire, dans un

consortium, les microorganismes présents, peuvent avoir des rôles complémentaires. Ainsi la dégradation d'un composé par une souche ou une espèce peut entraîner la formation de métabolites pouvant eux-mêmes être dégradés par une autre.

Certaines bactéries comme les *Pseudomonas*, peuvent augmenter la biodisponibilité par la production d'un surfactant. Un surfactant est une molécule possédant des propriétés tensioactives, réduisant les tensions inter-faciales entre une ou deux phases de polarités différentes (West and Harwell, 1992). Ce surfactant va pouvoir augmenter la solubilité des HAP, et de ce fait augmenter leur biodisponibilité (Eriksson *et al.*, 2000).

3.1.4. Les produits de la dégradation biotique des HAP

Dans le cas idéal d'une minéralisation totale, les produits finaux sont de l'eau et du CO₂. Or lors de la biodégradation des HAP de nombreux composés, qu'ils soient intermédiaires ou finaux, peuvent être générés. De nombreuses études traitent des voies de dégradation des HAP par différents microorganismes, avec l'identification de métabolites et d'intermédiaires de réaction. Ces études ont pour but de clarifier le mécanisme réactionnel de dégradation par une souche bien spécifique pour un HAP en particulier. En voici quelques exemples, concernant le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène.

3.1.4.1. Cas du phénanthrène

Moody *et al.* (2001) ont étudié la dégradation du phénanthrène par une bactérie du genre *Mycobacterium* sp. PYR-1 (Figure 19). Suite à l'identification d'intermédiaires et de produits de la biodégradation par HPLC-DAD, GC-MS, LC-MS (APCI) et RMN, trois voies métaboliques différentes ont été mises en évidence. La majorité des produits formés au cours de la biodégradation du phénanthrène par *Mycobacterium* sp. correspond à des alcools et des acides aromatiques.

Partie I : Synthèse bibliographique

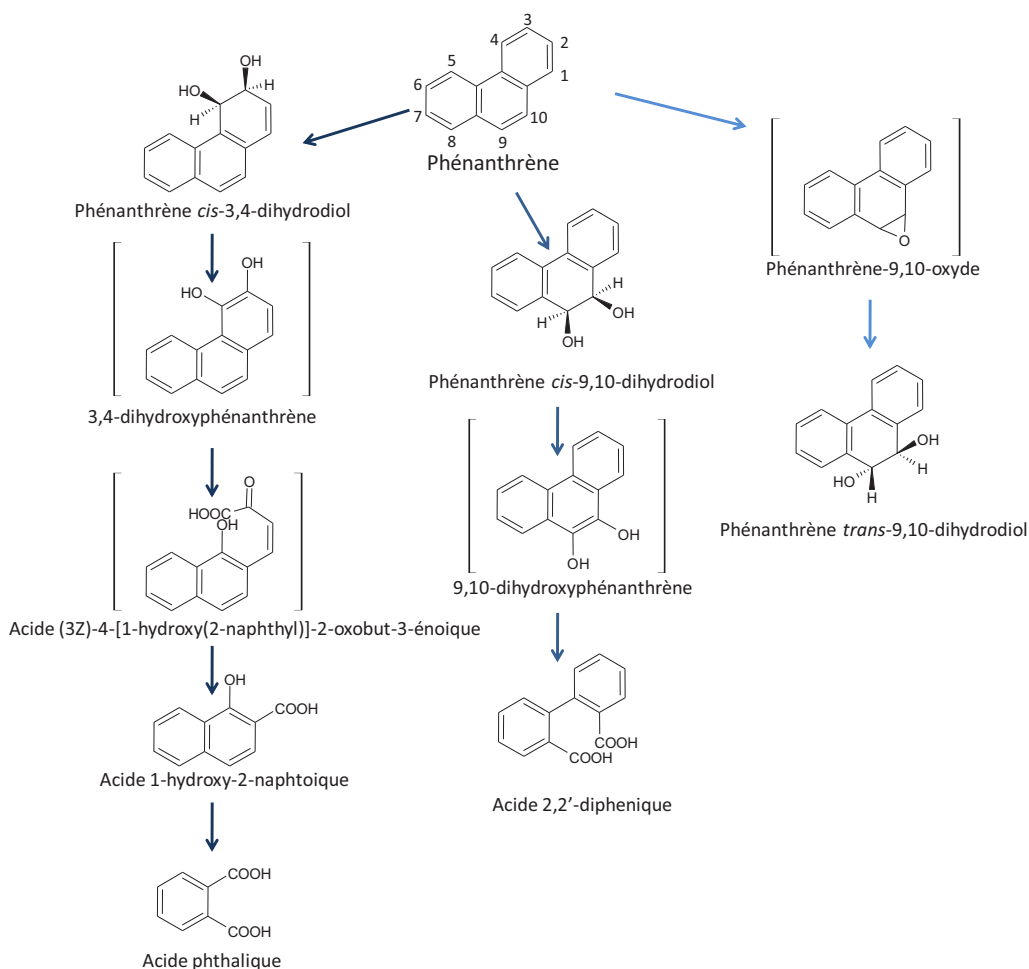


Figure 19 : Voies de dégradation du phénanthrène par *Mycobacterium sp.* souche PYR-1 (d'après Moody *et al.*, 2001)

Hammel *et al.* (1992) ont étudié la dégradation du phénanthrène par la lignine peroxydase de *Phanerochate chrysosporium*, un champignon lignolytique. Ce travail a été complété (Tatarko and Biumpus, 1993) par l'étude de l'oxydation du 9-phénanthrérol par cette même lignine peroxydase. Le 9-phénanthrérol est formé durant la dégradation du phénanthrène par ce même champignon en condition non lignolytique. Il est intéressant de constater la jonction des deux voies de dégradation étudiées (Figure 20).

Partie I : Synthèse bibliographique

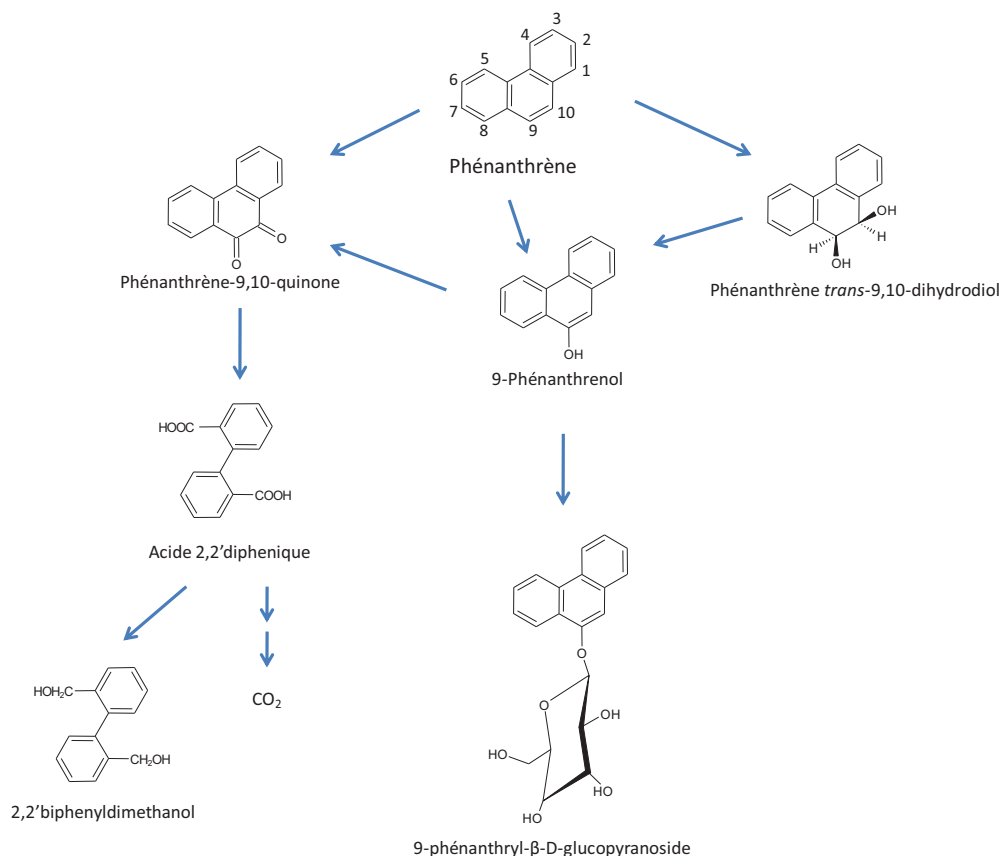


Figure 20 : Dégradation du phénanthrène par *Panerochaete chrysosporium* (selon Hammel *et al.*, 1992 et Tatarko and Biumpus, 1993)

3.1.4.2. Cas de l'antracène

Les études concernant la biodégradation de l'antracène par différentes souches bactériennes sont également nombreuses (Manohar *et al.*, 1999; Moody *et al.*, 2001; Van Herwijnen *et al.*, 2003; Leneva *et al.*, 2009). Les produits formés sont principalement des acides, des diols et des quinones (Figure 21). Les voies de dégradation de l'antracène par différentes bactéries s'entrecroisent. Certains composés issus de la dégradation de l'antracène qui sont des produits finaux pour une espèce pourront être métabolisés par une autre. Par exemple, le 6,7-benzocoumarine est un produit final de la dégradation de l'antracène par *Rhodococcus opacus*, mais ce composé peut être dégradé en acide 2-hydroxy-3-naphthoïque par *Mycobacterium* sp. LB501T qui pourra lui-même être dégradé en acide protocatéchique par cette même souche ou en catéchol par *Pseudomonas* NGK1.

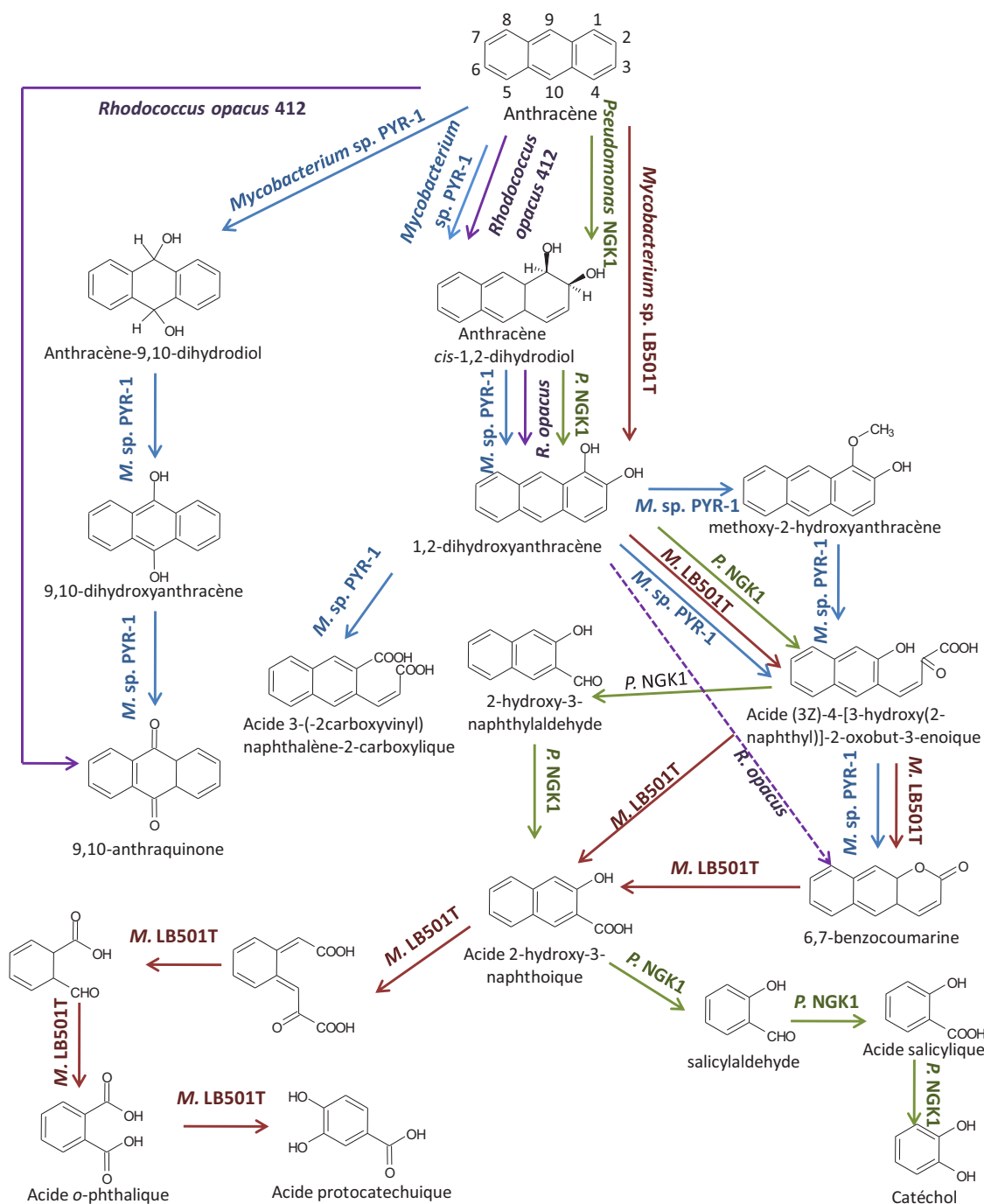


Figure 21 : Voies de dégradation de l'anthracène par *Rhodococcus opacus* 412 (*R. opacus*) d'après Leneva et al., 2009), par *Mycobacterium sp. PYR-1* (*M. sp. PYR-1*) d'après Moody et al., 2001), par *Pseudomonas NGK1* (*P. NGK1*) d'après Manohar et al., 1999) et par *Mycobacterium sp. LB501T* (*M. LB501T*) d'après Van Herwijnen et al., 2003)

Bezalel et al. (1996) ont étudié les produits initiaux de dégradation de l'anthracène par un champignon lignolytique, *Pleurotus ostreatus* (Figure 22). L'attaque se fait à travers deux systèmes enzymatiques différents. La ligninase produit ainsi l'anthraquinone alors que le cytochrome P450 conduit à la formation d'anthracène *trans*-1,2-dihydrodiols. Ce dernier peut être minéralisé en CO₂ suite à l'action d'enzymes permettant l'ouverture du noyau.

L'antraquinone est le produit final majoritaire de la dégradation fongique de l'anthracène (Cerniglia, 1997) mais certaines espèces, comme *Trametes versicolor* et *Phanerochaete chrysosporium* sont capables minéraliser l'antraquinone en CO₂ (Bezalel *et al.*, 1996).

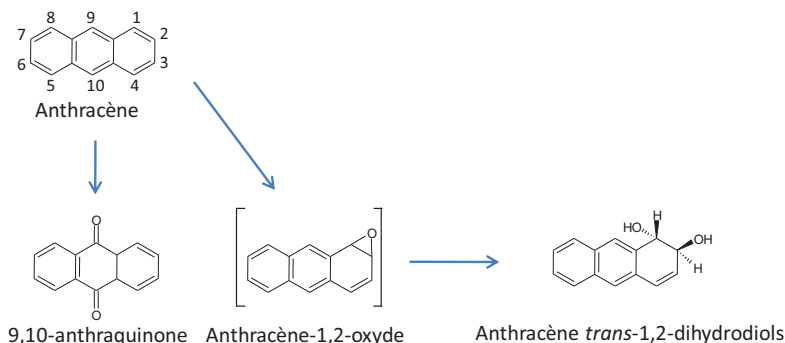


Figure 22 : Dégradation de l'anthracène par *Pleurotus ostreatus* (Bezalel *et al.*, 1996)

3.1.4.3. Cas du fluoranthène

Plusieurs chemins réactionnels ont été mis en évidence lors de la dégradation bactérienne du fluoranthène (Figure 23). Les produits finaux sont principalement des cétones, des acides et des alcools. Pour l'espèce *Mycobacterium* sp. PYR-1, trois voies de dégradation ont été observées (Kelley *et al.*, 1993). L'une d'entre elle, conduisant à la formation de fluorènone et d'hydroxyfluorène, est commune à plusieurs espèces, notamment à *Pseudomonas alcaligenes* PA-10 (Gordon and Dobson, 2001) et *Pasteurella* IFA (Sepic *et al.*, 1998). Dans ces études, le fluoranthène a été l'unique source de carbone pour les bactéries. Kazunga *et al.* (2001) qui ont étudié la dégradation co-métabolique du fluoranthène par *Pseudomonas stutzeri* P16 et *Bacillus cereus* P21 en présence de phénanthrène ont mis en évidence deux produits issus de cette transformation, les fluoranthène-2,3- et -1,5-diones.

Partie I : Synthèse bibliographique

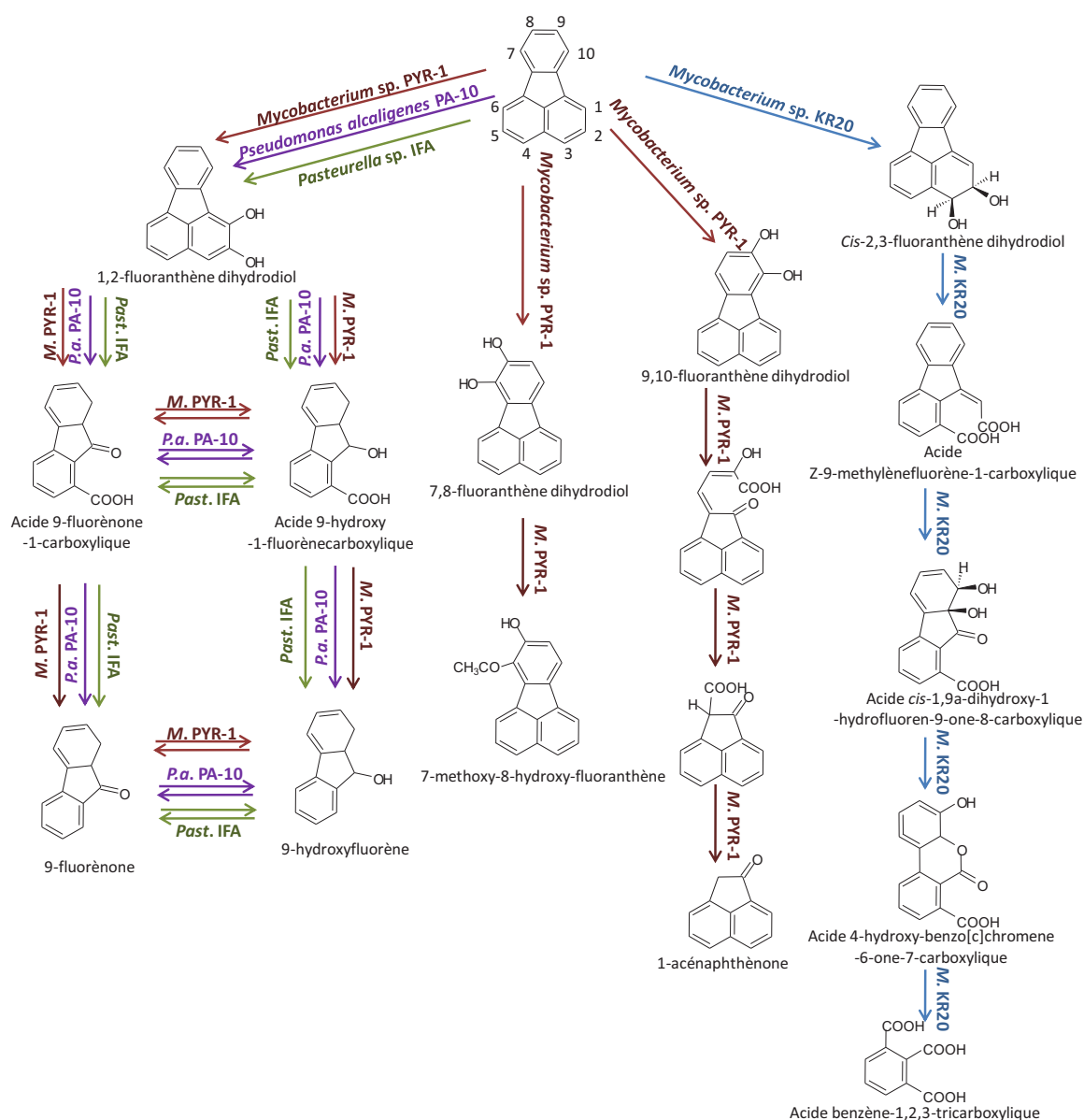


Figure 23 : Dégradation du fluoranthène par *Mycobacterium sp. PYR-1* (*M. PYR-1*) d'après Kelley et al., 1993), *Pasteurella sp. IFA* (*Past. IFA*) d'après Sepic et al., 1998), *Pseudomonas alcaligenes PA-10* (*P.a. PA-1*) d'après Gordon and Dobson, 2001) et *Mycobacterium sp. KR20* (*M. KR20*) d'après Rehmann et al., 2001).

3.1.4.4. Cas du pyrène

Le pyrène est considéré comme un HAP de haut poids moléculaire, cependant certaines bactéries sont capables de le dégrader entièrement comme *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1 ou *Mycobacterium flavescens* (Figure 24). Les intermédiaires réactionnels sont nombreux et consistent à nouveau en alcools, acides et aldéhydes.

Partie I : Synthèse bibliographique

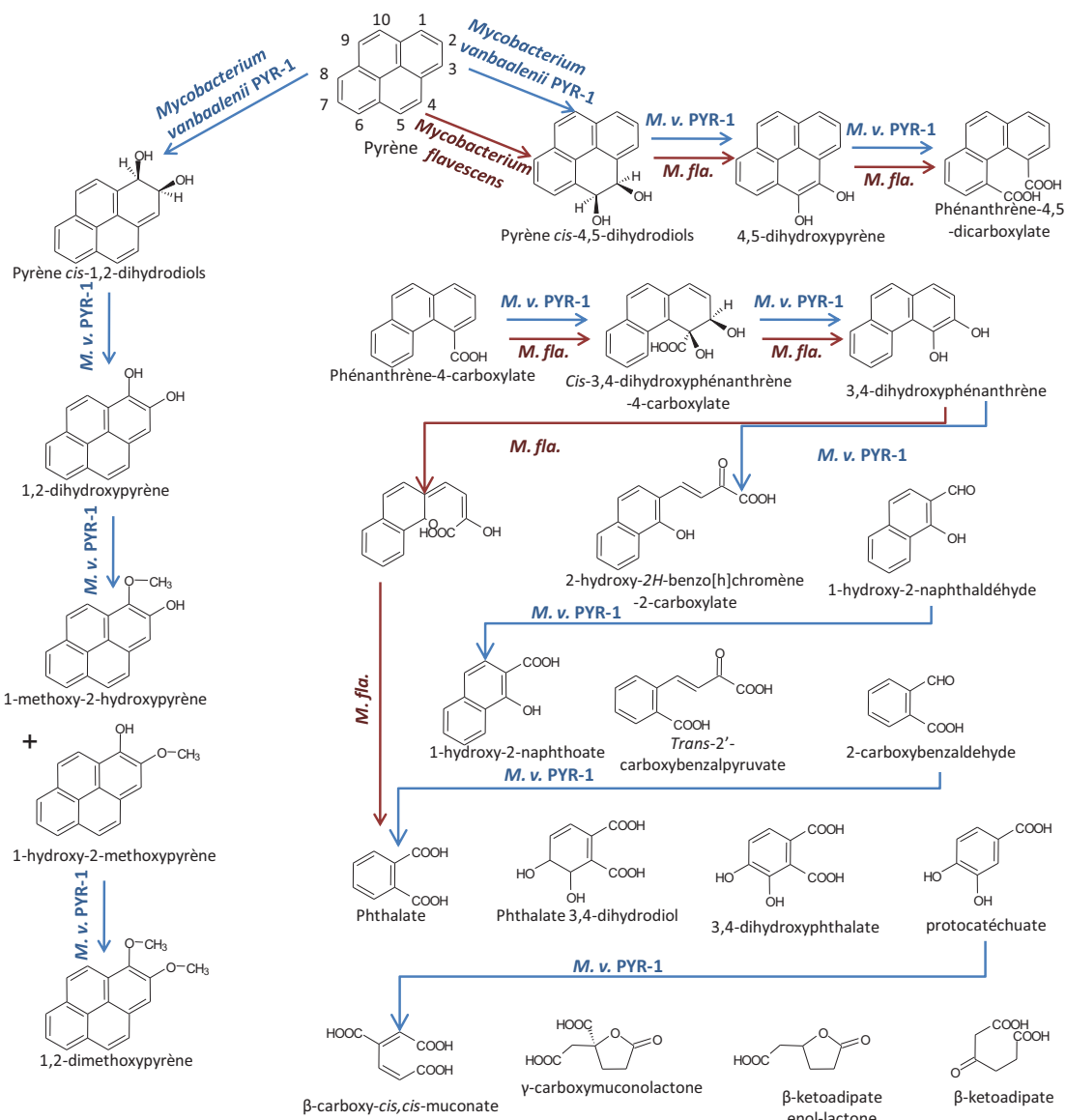


Figure 24 : Voies de dégradation du pyrène par *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1 (*M. v. PYR-1*) d'après Kim et al., 2007 et *Mycobacterium flavescens* (*M. fla.*) d'après Dean-Ross and Cerniglia, 1996

3.1.5. Conclusion

La biodégradation est influencée par de nombreux facteurs qui englobent les propriétés physico-chimiques des composés eux-mêmes, les conditions du milieu (paramètres environnementaux et composition du milieu), ainsi que la communauté microbienne présente. Les influences de ces différents paramètres peuvent interagir et avoir des effets contraires ou combinés sur la biodisponibilité qui ne sont pas représentés lors de la biodégradation d'un seul HAP par une seule souche bactérienne ou une espèce fongique.

Cependant ces études ont permis de déterminer les chemins de dégradation de différents HAP par différentes souches ou espèces de microorganisme à travers l'identification de produits finaux de dégradation et intermédiaires réactionnels. En considérant seulement une seule molécule et une seule souche, ces produits et intermédiaires sont très nombreux et sont constitués majoritairement de composés de types cétones et alcools. Il est bien évident que dans le cas d'un sol contaminé, la variété de HAP et de microorganismes présents est très importante. Il en va de même pour les différents constituants présents dans le sol (minéraux, contaminant, composés organiques, ...) ce qui peut rendre difficile l'interprétation des résultats obtenus.

3.2. Les processus de transformations abiotiques des HAP

3.2.1. Introduction

Dans un contexte d'atténuation naturelle, plusieurs types de processus peuvent intervenir dans la transformation et la dégradation des composés organiques et notamment des HAP. Comme il a été vu précédemment, lorsque les microorganismes sont responsables de ces transformations, il est question de biodégradation primaire ou biotransformation au cours desquelles les composés sont incorporés intégralement ou partiellement dans le matériel cellulaire ou encore utilisé en tant que source d'énergie.

Toutefois, en parallèle de ces processus biologiques, des processus abiotiques peuvent également conduire à la transformation des composés organiques dans les sols (Simj *et al.*, 2007). Ces transformations abiotiques sont principalement associées à quatre processus :

- l'hydrolyse
- l'oxydation
- la réduction
- la dégradation photochimique

La réaction d'**hydrolyse** est une altération chimique directe avec l'eau au cours de laquelle un groupement hydroxyle remplace un autre groupement chimique. Toutefois, la grande majorité des composés présents dans les sols contaminés notamment par des hydrocarbures (alcanes, alcènes, benzènes, biphényles, composés polyaromatiques, alcools,

esters et cétones) sont très souvent inertes face à l'hydrolyse (Simj *et al.*, 2007). L'implication de la réaction d'hydrolyse dans les processus de transformation abiotique des HAP sera donc considérée comme mineure et négligeable.

L'**oxydation** est un processus chimique dans lequel une molécule déficiente en électron (oxydant) accepte des électrons d'un composé qui sera ainsi oxydé. Ce processus de transformation abiotique est le plus important dans les sols (Lundstedt, 2003) et il sera donc développé par la suite.

La **réduction**, à l'inverse de l'oxydation, fait intervenir un transfert d'électron d'un donneur (le réducteur) au composé à réduire. Les réactions de réduction ont lieu dans des systèmes anoxiques comme les boues d'épuration, des systèmes biologiques anaérobiques, des sols saturés, des sédiments anoxiques... (Simj *et al.*, 2007). La majorité des sols contaminés ne se trouvant pas en conditions réductrices, ce type de réaction peut être également considéré comme négligeable dans le cadre de ce travail.

La **dégradation photochimique** est une transformation chimique due aux interactions avec les rayons solaires. C'est un processus de surface non négligeable, qui peut générer, de façon directe ou indirecte, des molécules intervenant dans les réactions d'oxydation (Lundstedt, 2003).

En plus de ces processus, des phénomènes plus complexes et moins bien compris sont également susceptibles de jouer un rôle lors de la transformation abiotique des HAP et seront également traités : **la condensation et la catalyse**.

3.2.2. L'oxydation

Différents types d'oxydant se retrouvent dans l'environnement en suffisamment grande quantité et peuvent réagir rapidement avec les molécules organiques:

- Des radicaux oxygénés notamment hydroxyles (HO•)
- L'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$)
- L'ozone (O_3)

La plupart d'entre eux peuvent être générés lors de transformations photochimiques naturelles ou par leur ajout en excès dans des traitements de dépollution de terres contaminées.

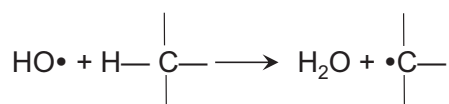
3.2.2.1. Les radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant des radicaux hydroxyles ont été largement étudiées du fait de leurs utilisations fréquentes dans le cadre de traitements de dépollution. C'est dans les années 70, que différentes méthodes de traitement faisant appel à l'oxydation ont commencé à être utilisées. Ces procédés d'oxydation, appelés AOP ou Advanced Oxidation Processes, sont utilisés en particulier pour le traitement des eaux usées et des boues. En fonction du traitement, les radicaux hydroxyles peuvent être générés de différentes façons :

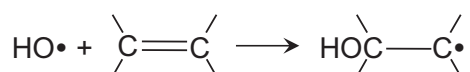
- oxydation chimique impliquant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ces deux réactifs combinés ou encore l'agent Fenton (qui consiste en une décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysés par du Fe^{II}) (Lee *et al.*, 2001 ; Lundstedt *et al.*, 2006),
- radiation (UV, rayons γ , faisceau électronique, ultrasons) (Legrini *et al.*, 1993),
- combinaison d'oxydation chimique et de radiation (Legrini *et al.*, 1993),
- photocatalyse UV et du dioxyde de titane (Legrini *et al.*, 1993).

Une fois formé, le radical hydroxyle intervient dans différentes réactions (*Figure 25*).

(a) Transfert d'un atome d'hydrogène



(b) Addition à une double liaison



(c) Addition à un noyau aromatique

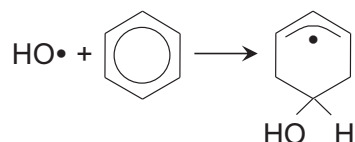


Figure 25 : Les différentes réactions d'oxydation impliquant un radical hydroxyle

3.2.2.2. L'ozone

L'ozonation a été particulièrement étudiée dans le cadre de traitement des eaux usées et potables. En effet, l'ozone étant un oxydant très puissant, il permet l'élimination de

composés organiques. Il détruit également les microorganismes pathogènes et les algues et permet ainsi une désinfection efficace de l'eau (Shammas and Wang, 2005).

D'autres études portent également sur le devenir de composés organiques émis dans l'atmosphère, tels que les HAP. Ces molécules subissent les effets combinés des radiations solaires et de la présence de gaz réactifs (dont notamment l'ozone), entraînant leur dégradation (Koeber *et al.*, 1997 ; Reisen and Arey, 2002).

Les réactions directes d'ozonation des molécules organiques peut impliquer différents mécanismes (Ray *et al.*, 2006) :

- rupture d'une double liaison, entraînant la formation d'aldéhydes et de cétones
- ajout d'un atome d'oxygène dans un noyau benzénique
- transformation d'alcools en acides carboxyliques

Même si en contexte naturel, la réaction d'ozonation directe reste un processus mineur d'oxydation, l'ozone compte-tenu de ses propriétés de décomposition en milieu aqueux (en milieu neutre à basique) conduisant à la formation de nombreux radicaux hydroxyles très réactifs (Shammas and Wang, 2005; Ray *et al.*, 2006) peut être utilisé pour effectuer des traitements de dépollution de sols contaminés par des molécules organiques (Rivas, 2006). Toutefois, l'ozonation en tant que traitement de dépollution est rarement utilisée car (i) son coût est relativement élevé, et (ii) son efficacité peut être limitée suivant les propriétés du sol. En effet, la réaction d'ozonation n'est pas sélective aux contaminants organiques ciblés et rentre en compétition avec la matière organique du sol, notamment dans le cas où les contaminants sont faiblement disponibles.

En dehors d'un contexte de traitement de dépollution, l'ozonation reste une réaction peu intense dans un sol et il n'est donc pas nécessaire de la considérer dans un contexte d'atténuation naturelle.

3.2.2.3. L'oxygène singulet et la photodégradation

Parmi les oxydants pouvant intervenir en contexte naturel figure l'oxygène singulet. La molécule d'oxygène à l'état fondamental se trouve dans un état triplet $^3\text{O}_2$ c'est-à-dire que ses deux électrons non appariés ont leurs spins parallèles (Figure 26). Avec un apport d'énergie (élévation de température ou radiation par exemple), l'oxygène moléculaire passe de l'état fondamental à l'état excité pour former l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ dans lequel les deux

électrons ont leurs spins antiparallèles. Il existe deux états singulets pour l'oxygène. Celui de plus forte énergie $^3\Sigma_g^+$ voit ses deux électrons de spin antiparallèles dans deux orbitales différentes. Le passage de l'état fondamental à l'état singulet $^3\Sigma_g^+$ nécessite un apport d'énergie de 37,5 kcal.mol⁻¹ (Foote *et al.*, 1995). La durée de vie de cet état est extrêmement courte, aussi les réactions faisant intervenir l'oxygène singulet sont attribuables à l'état de plus faible énergie $^1\Delta_g$. Les deux électrons externes occupent la même orbitale, l'autre étant disponible pour une addition sur des régions riches en électrons. Le passage de l'état fondamental 3O_2 à l'état singulet $^1\Delta_g$ nécessite un apport d'énergie de 22,5 kcal.mol⁻¹ (Foote *et al.*, 1995). Par la suite, l'oxygène singulet 1O_2 fera référence à cet état $^1\Delta_g$.

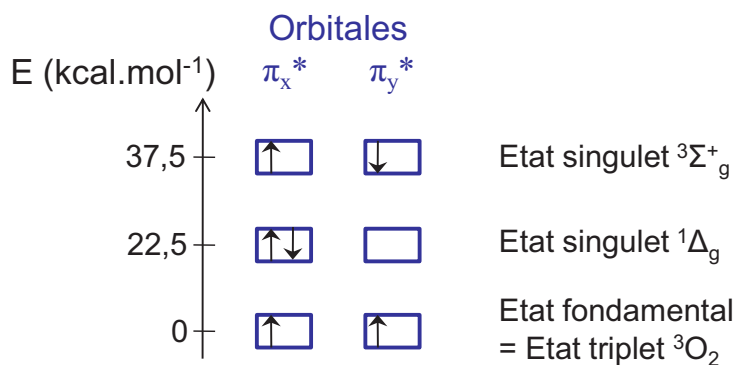


Figure 26 : Les différents états énergétiques de l'oxygène moléculaire

L'oxygène singulet dans l'environnement est principalement formé par voie photochimique. Il s'agit d'un transfert d'énergie à partir d'un sensibilisateur (en anglais « sensitizer ») à l'état excité. Le sensibilisateur va absorber la lumière et être converti à l'état excité (*). Il se produit alors un transfert d'énergie du sensibilisateur à l'oxygène, formant ainsi un oxygène singulet et régénérant le sensibilisateur (Foote *et al.*, 1995). La formation photochimique de l'oxygène singulet peut être résumée par la réaction ci-dessous :

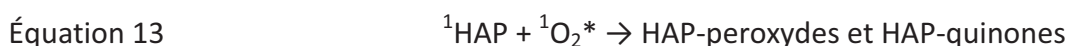
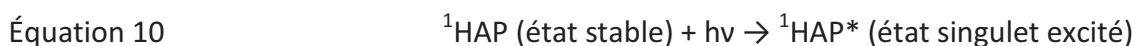


Parmi les sensibilisateurs pouvant être à l'origine de la formation d'oxygène singulet figurent les porphyrines, les flavines, les polyacétylènes, les aldéhydes, le NO₂, des molécules polyaromatiques comme l'acridine, la benzophénone et le 2-acétonaphtone (Foote *et al.*, 1995) et les HAP (Kochany and Maguire, 1994) ainsi que les substances humiques (Neilson and Allard, 2008).

Les réactions photochimiques sont des processus importants dans les réactions atmosphériques, dans les zones terrestres soumises à de forts ensoleillements comme peuvent l'être la surface des sols, et dans les systèmes aquatiques contenant des substances pouvant absorber les UV comme les acides humiques et fulviques (Neilson and Allard, 2008). Le processus photochimique conduit à la formation de nouvelles molécules par transformations telles que l'isomérisation, les ruptures de liaison, des réarrangements ou des réactions chimiques intermoléculaires (Ray *et al.*, 2006).

La dégradation photochimique des HAP, seule (David and Boule, 1993; Kochany and Maguire, 1994; Barbas *et al.*, 1996; Mallakin *et al.*, 2000), ou associée aux réactifs précédents (Legrini *et al.*, 1993; Rivas *et al.*, 2000) a été largement étudiée.

Selon Zander (dans Kochany and Maguire, 1994), Rivas *et al.* (2000) et Barbas *et al.* (1996), la photoxydation des HAP implique un transfert d'énergie de l'état triplet d'un composé aromatique à une molécule d'oxygène, produisant ainsi un oxygène singulet. Cet oxygène singulet va alors réagir avec le composé aromatique pour former des peroxydes et des quinones. Le HAP joue alors un rôle de sensibilisateur, évoqué précédemment. Le processus peut être résumé selon les réactions suivantes :



Rivas *et al.* (2000) ajoutent qu'une réaction directe d'un HAP avec une molécule d'oxygène conduit également à la formation de peroxydes et de quinones.

Les peroxydes formés peuvent alors se décomposer et initier une réaction radicalaire en chaîne (cf.3.2.2.4.).

3.2.2.4. L'auto-oxydation

Le dioxygène (O_2) gazeux est l'agent oxydant le plus ubiquiste et disponible que l'on trouve dans l'environnement. Il réagit aisément avec de nombreuses molécules organiques à température ambiante ou à des températures proches. Ce phénomène est appelé "l'auto-oxydation" (autoxydation en anglais) ou oxydation spontanée.

L'auto-oxydation peut avoir lieu via un grand nombre de mécanismes réactionnels. Le plus important et le plus généralement décrit correspond à une réaction radicalaire en chaîne, impliquant des radicaux peroxydes et se propageant selon une chaîne de réactions (Foote *et al.*, 1995).

Le produit initial de la réaction est un hydroperoxyde qui n'est souvent qu'un intermédiaire métastable conduisant à la formation d'autres produits. La réaction peut être résumée par trois étapes :

- une étape d'initiation qui conduit à la formation de radical R• (par exemple lors de transformations photochimiques)
- la propagation de la réaction :



- et enfin la terminaison de la réaction :



La réaction d'auto-oxydation des *n*-alcanes a été mise en évidence par Faure *et al.* (2003), lors d'expérience d'oxydation à basse température en présence de smectite sodique (Figure 27). Après l'étape d'initiation qui conduit à la formation de radicaux peroxydes et d'hydroperoxydes, soit la longueur de la chaîne carbonée est préservée et des alcools et des cétones sont formés, soit il y a rupture de chaîne conduisant à la formation d'alcools et de cétones de chaînes plus courtes, et si la réaction se poursuit, d'acides carboxyliques et de lactones.

Partie I : Synthèse bibliographique

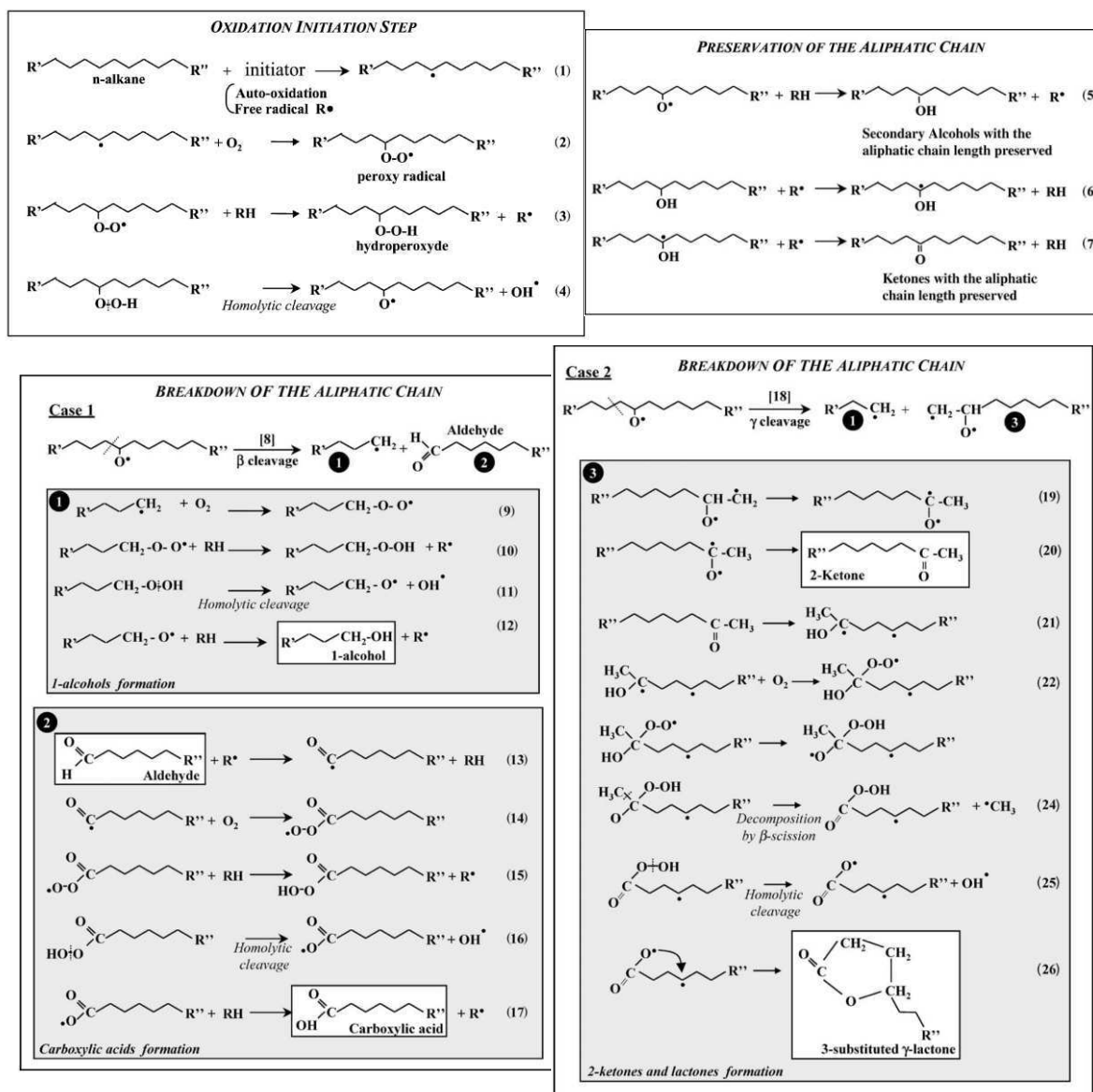


Figure 27 : Réactions d'auto-oxydation des n-alcane en présence de smectite (d'après Faure et al., 2003)

3.2.3. La condensation

La condensation est un autre type de réactions qui concerne les HAP. Ce phénomène a lieu à des températures élevées, lors de combustions ou de traitements thermiques. Il s'agit d'une augmentation de la masse moléculaire qui peut aller jusqu'à la formation de suies (Richter and Howard, 2000). Cette croissance peut avoir lieu en présence d'acétylène C₂H₂. Ce mécanisme à haute température a été largement étudié, l'acétylène étant un gaz produit aussi bien lors de combustion de différents types de fuel (Richter and Howard, 2000) que lors des traitements thermiques de sols contaminés aux hydrocarbures (Bucalá et al., 1996). La réaction se produit par addition de C₂H₂ et soustraction d'hydrogène (Figure 28).

Partie I : Synthèse bibliographique

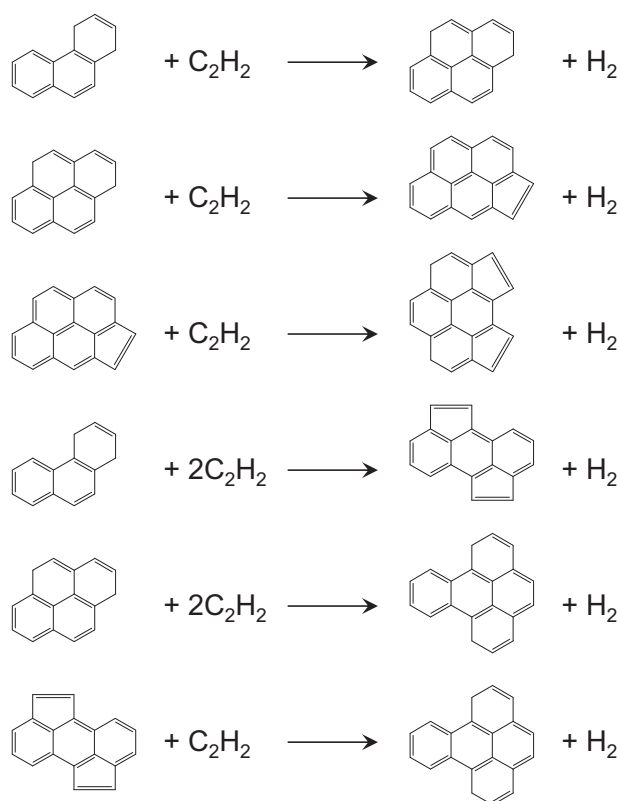


Figure 28 : Six exemples de croissance moléculaire de HAP par addition d'acétylène selon Pope et al., 2000

L'addition de radicaux libres sous forme gazeuse est également un mécanisme de croissance moléculaire. La croissance d'hydrocarbures aromatiques à partir de radicaux indènes dans des conditions pyrolytiques entre 650 et 850°C a été étudiée par Lu et Mulholland (2001). La Figure 29 présente les voies réactionnelles proposées par les auteurs suite à la détection des produits intermédiaires ou finaux (molécules encadrées dans la Figure 29) et des calculs d'énergie thermodynamique.

Partie I : Synthèse bibliographique

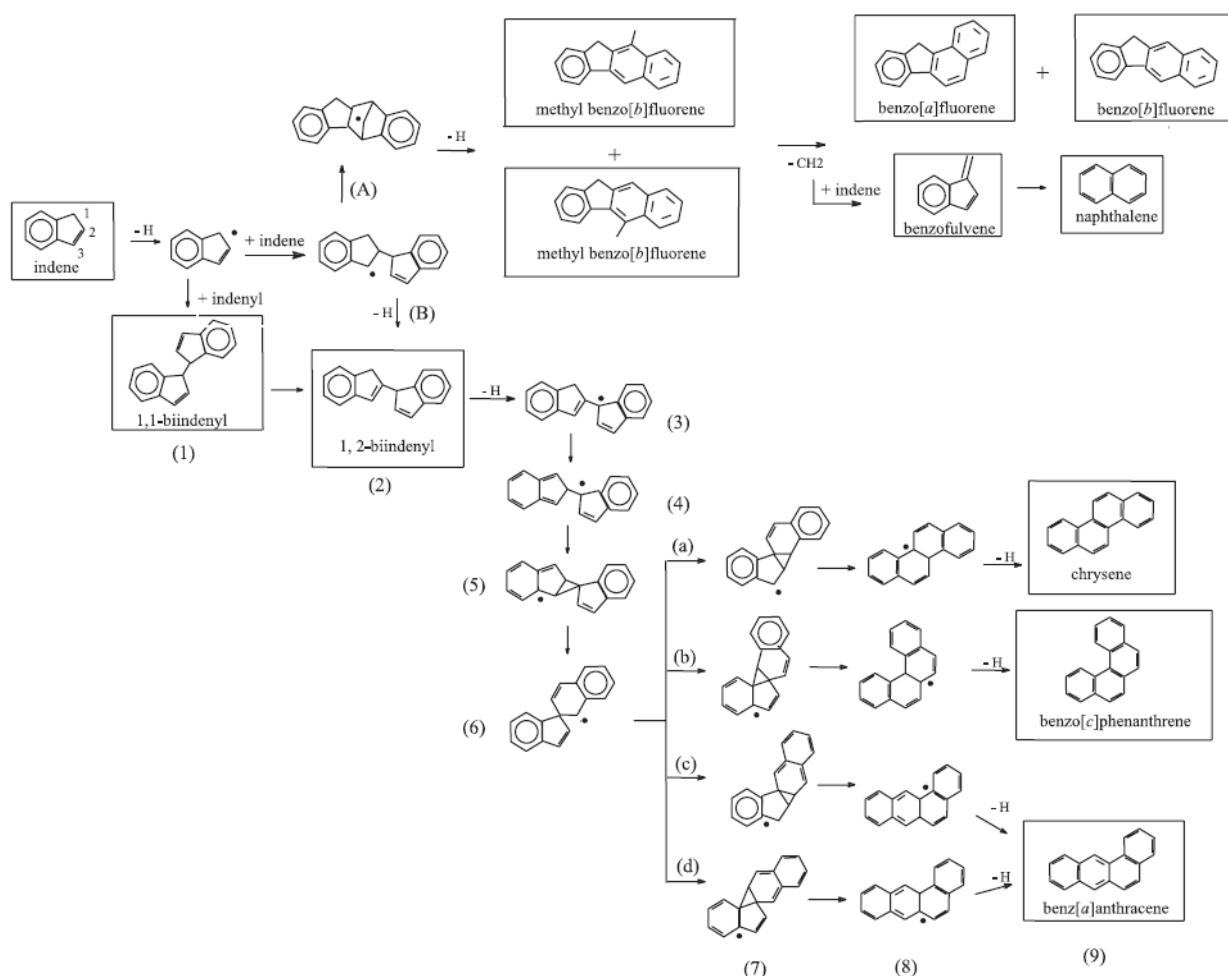


Figure 29 : Mécanismes de croissance moléculaire de HAP à partir d'indène selon Lu and Mulholland, 2001

Lewis (1980) a étudié les réactions se produisant lors de la pyrolyse du naphthalène et de l'anthracène traités respectivement à 500°C pendant 50h et à 440°C pendant 5h. Le traitement thermique de ces composés induit la formation d'une série de produits polymériques. La première étape de la réaction serait la formation de radicaux libres hautement réactifs (Figure 30a) par rupture de liaisons carbone – hydrogène. Ces radicaux peuvent alors subir une polymérisation à travers des réactions d'addition et de recombinaison (Figure 30b). Une deuxième étape de déshydrogénation conduit à la formation de polymères condensés (Figure 30c).

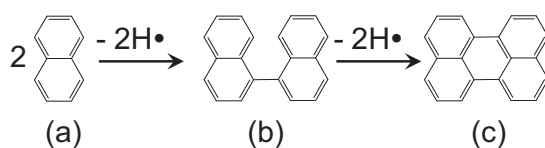


Figure 30 : Mécanisme de polymérisation thermique des hydrocarbures aromatiques proposés par Lewis, 1980

Ces résultats rejoignent les observations faites suite à des travaux réalisés sur des sols contaminés aux HAP traités par désorption thermique. Un phénomène de condensation des composés organiques a été mis en évidence lors du traitement thermique, durant lequel le sol est chauffé à 100°C pendant 1h (Biache *et al.*, 2008).

3.2.4. La catalyse

Les catalyseurs sont couramment employés lors de traitement de dépollution. L'agent Fenton (Lundstedt *et al.*, 2006), utilisé pour traiter les sols contaminés par des polluants organiques, est basé sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par du Fe^(II) selon la réaction suivante :



Les oxydes de titane, ou autres semi-conducteurs, sont également utilisés en tant que catalyseurs lors de traitement photochimique d'eaux contaminées par des molécules organiques (Legrini *et al.*, 1993; Ray *et al.*, 2006).

Risoul *et al.* (2005) ont étudié la pyrolyse du pyrène seul et associé à différentes phases comme du sable et un sol non contaminé entre 500 et 1100°C. Ils ont noté une augmentation de la conversion du pyrène en HAP lourds et en suies lorsque celui-ci est associé à du sable ou au sol ce qui suggère un effet catalytique d'une ou plusieurs phase minérales dont la silice.

L'effet catalytique de l'argile a également été démontré lors de l'oxydation basse température de *n*-alcanes (Faure and Landais, 2000).

On peut donc supposer qu'en contexte d'atténuation naturelle, les diverses phases minérales présentes dans un sol peuvent également jouer un rôle catalytique dans différentes réactions.

3.2.5. Les produits de dégradation abiotique des HAP

Quels que soient les mécanismes impliqués dans la dégradation abiotique des HAP, qu'elle soit chimique ou photochimique, les produits de réactions obtenus sont similaires à savoir des HAP oxygénés.

Mallakin *et al.*, (2000) ont étudié la dégradation de l'antracène sous rayonnement solaire simulé en milieu aqueux. Après 9h d'exposition, la majeure partie de l'antracène a été dégradé et plus de 20 produits de la photodégradation et des intermédiaires réactionnels ont été détectés par HPLC-DAD (Figure 31). Parmi eux, l'antraquinone, des hydroxy-, dihydroxy- et trihydroxy-antraquinones, un hydroxynaphthaquinone, l'acide benzoïque, des benzaldéhydes et des phénols ont été formés (Figure 32).

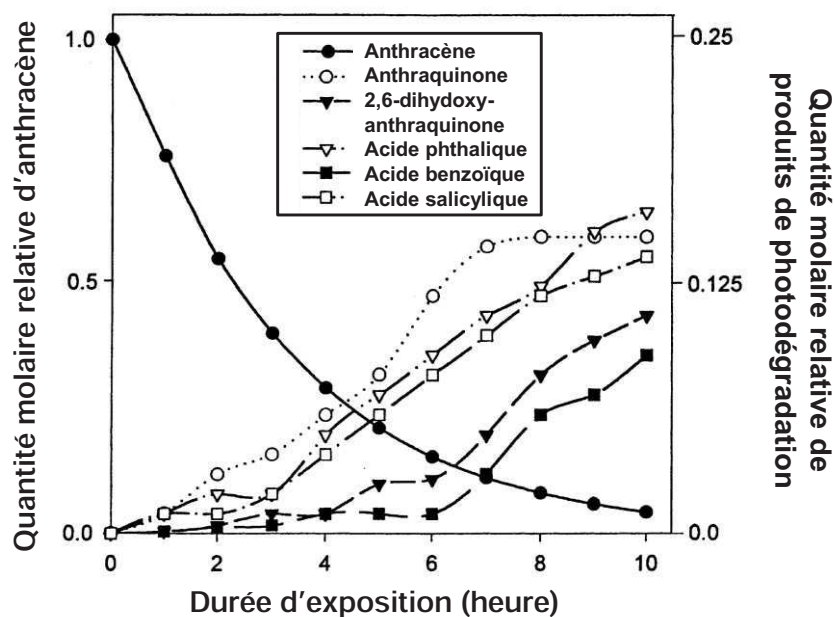


Figure 31 : Cinétique de photo-oxydation de l'antracène et de production de photo-produits d'après Mallakin *et al.*, 2000

David et Boule (1993) ont également effectué une dégradation photochimique en milieu aqueux, d'antracène et de phénanthrène adsorbés sur de la silice. Ils identifient respectivement l'antraquinone, un dihydroxyantracène ; et la phénanthrenequinone, un phénanthrenol et un diphénanthénol comme produits de réaction après analyses des extraits par HPLC, GC-MS et RMN. Perraudin *et al.* (2007) ont identifié des produits de réaction d'ozonation sur l'antracène et le phénanthrène par GC-MS. Ils retrouvent également l'antraquinone mais aussi l'anthrone comme produits de dégradation de l'antracène, et des biphenyl-dicarboxaldéhydes provenant de la dégradation du phénanthrène.

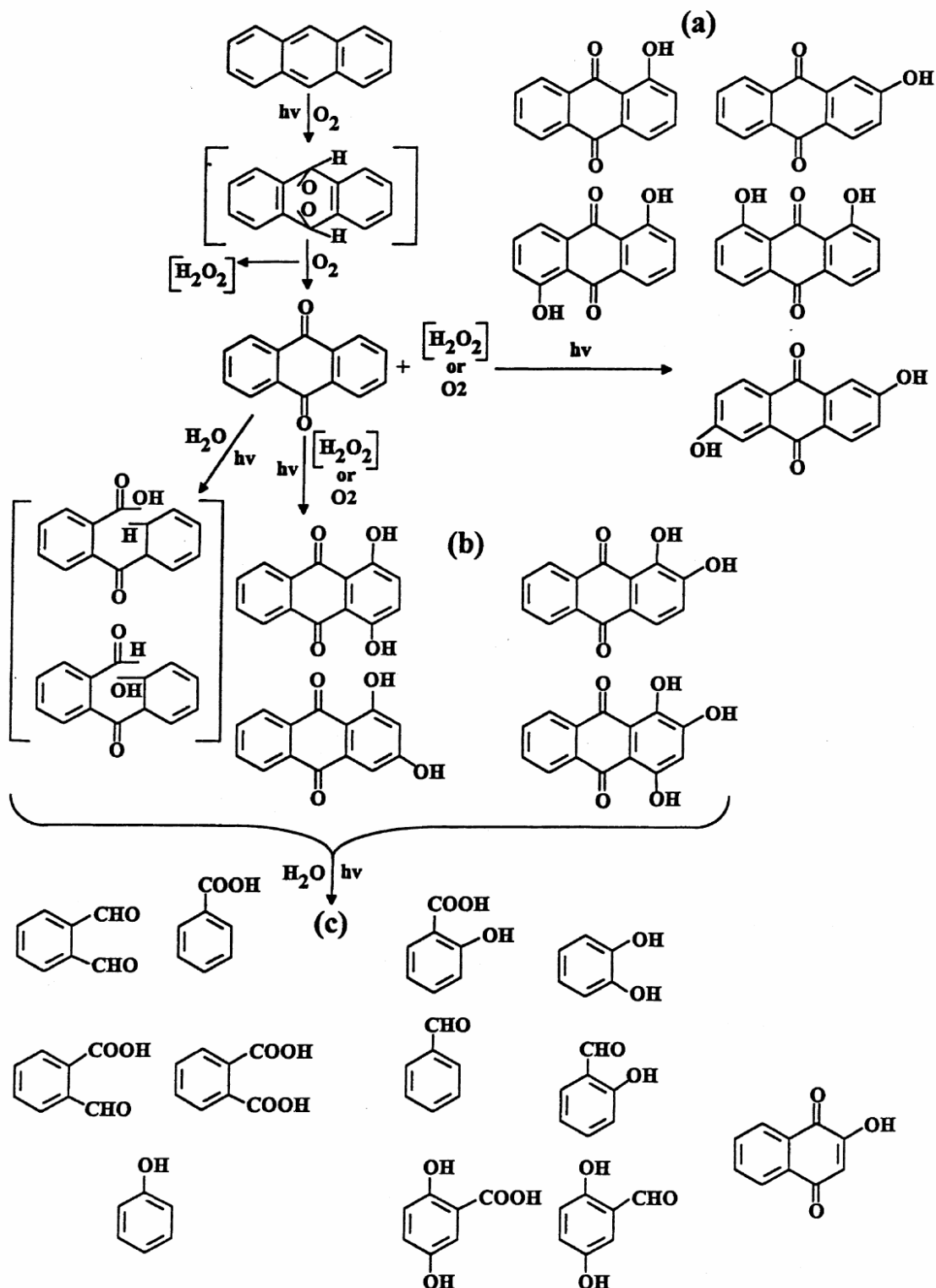


Figure 32 : Chemin réactionnel de la photodégradation de l'anthracène proposé par Mallakin et al., 2000, avec pour (a) les hydroxyanthraquinones photostables, (b) les hydroxyanthraquinones photolabiles et (c) les produits monoaromatiques

Rivas et al. (2000) ont étudié l'influence de différents traitements (UV, O_3 , UV/ H_2O_2 , H_2O_2/O_3 et UV/ O_3) sur la dégradation de l'acénaphthylène. A l'exception de quelques composés, les mêmes produits sont détectés par GC-MS à l'issue des différents traitements :

des méthyl et diméthyl-naphtalènes, des carboxaldéhydes, des cétones et diones, des phénols et diols. Reisen et Arey (2002) ont travaillé sur les réactions de radicaux hydroxyles et de l'ozone avec l'acénaphthène et l'acénaphthylène. A nouveau, quel que soit le traitement, les produits de réactions, détectés par GC-MS et API-MS, sont similaires à savoir des aldéhydes, des cétones et des diones. L'identification de produits de réaction de l'ozonation du benz(a)anthracène (Figure 33) et du pyrène par GC-MS a été réalisée par Yao *et al.*, 1998a; Yao *et al.*, 1998b). Dans les deux cas, une quinzaine de produits a été identifiée. Parmi eux figurent à nouveau des cétones, des quinones, des alcools, des acides. Koeber *et al.* (1997) ont étudié la réaction d'ozonation du benzo(a)pyrène. Ici encore un grand nombre de molécules résultant de la réaction a été identifié par GC-HRMS et APCI-LC-MS, avec toujours des cétones, des quinones, des acides, des hydroquinones. La phototransformation du benz(a)anthracène a également été un sujet d'étude pour David et Boule (1993). Les produits de dégradation détectés sont le 7,12-benz(a)anthraquinone et le 7,12-dihydroxybenz(a)anthracène.

Ces auteurs ont proposé des chemins réactionnels pour ces transformations, basés le plus souvent sur les produits de réaction identifiés ainsi que leur cinétique d'apparition.

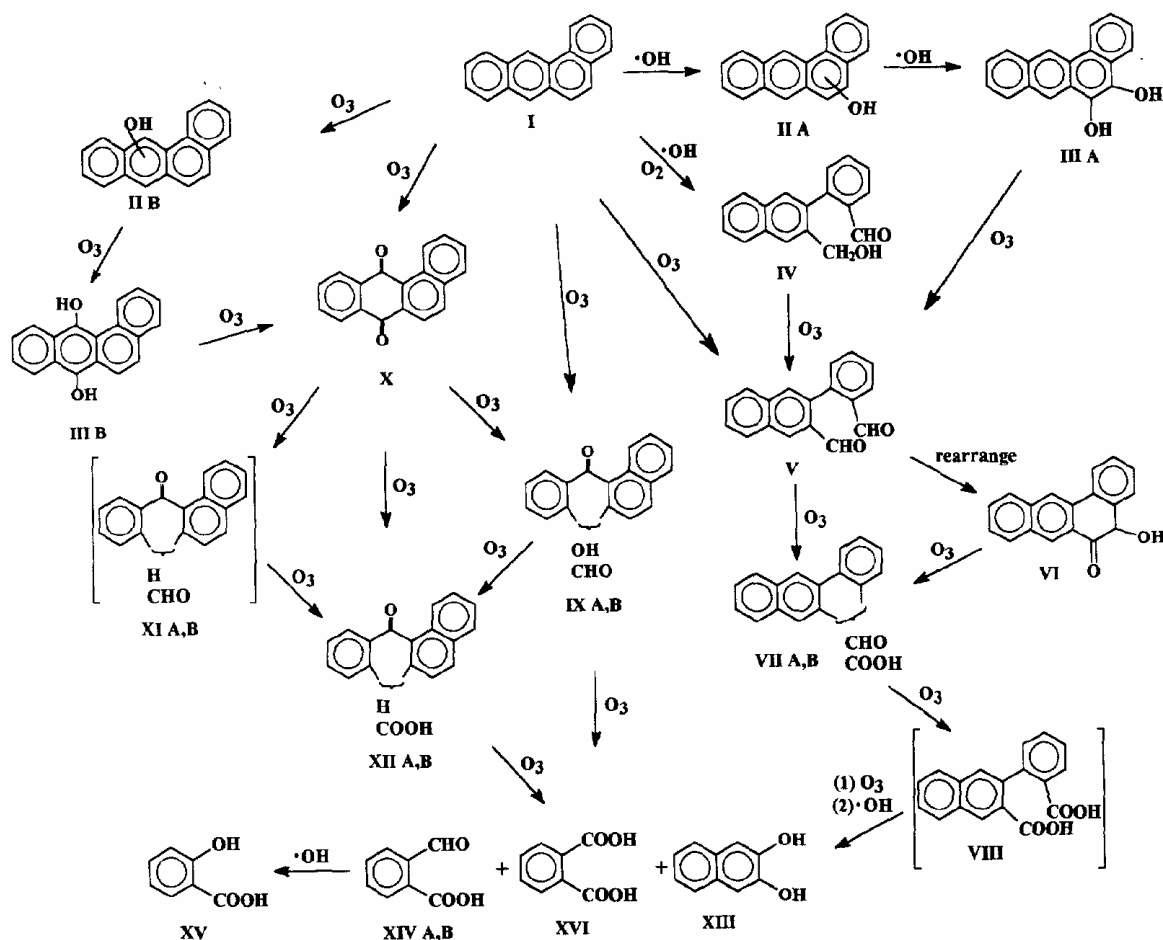


Figure 33 : Voie réactionnelle de la dégradation du benzo(a)anthracène par ozonation proposée par Yao et al., 1998a

Si des chemins réactionnels sont proposés pour des réactions ayant lieu en conditions contrôlées avec des réactifs de nature et de quantité connues, les réactions de dégradation qui ont lieu en milieu naturel, comme dans un sol, ne sont pas élucidées. Les nombreux facteurs qui influencent les réactions, comme les différents réactifs en jeu ou les interactions possibles entre les constituants et les organismes présents sont tels qu'il est difficile de déterminer la contribution de chacun des phénomènes. Il est donc nécessaire de travailler sur des matériaux plus complexes que des molécules isolées mais en s'affranchissant de l'influence d'autres facteurs et en particulier l'activité des microorganismes.

3.3. Conclusion

Qu'il s'agisse de biodégradation ou d'oxydation abiotique des HAP, de nombreux produits de dégradation sont formés. Ce sont dans les deux cas des HAP oxygénés, avec des fonctions

Partie I : Synthèse bibliographique

cétones, aldéhydes, alcools ou acides. Dans la littérature, les travaux sont abordés majoritairement de deux façons. S'il s'agit de l'étude d'un système complexe, comme les sols ou sédiments, dans la majorité des cas, seuls les composés réglementaires sont suivis, sans considérer la formation des produits de dégradation. Dans le cas d'étude de système simple, avec un nombre de composés étudiés limité, l'approche est plus exhaustive et tient souvent compte des autres produits formés au cours de la dégradation des HAP. Il est donc nécessaire de coupler ces deux approches afin d'avoir une vision la plus complète sur l'impact des différents processus étudiés.

4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbondanzi, F., Campisi, T., Focanti, M., Guerra, R. and Iaconini, A. (2005). "Assessing degradation capability of aerobic indigenous microflora in PAH-contaminated brackish sediments." *Marine Environmental Research* **59**: 419-434.
- Alexander, M. (1999). *Biodegradation and Bioremediation*. San Diego, Academic Press. pp 453
- Amellal, N., Portal, J. M. and Berthelin, J. (2001). "Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil." *Applied Geochemistry* **16**: 1611-1619.
- Antizar-Ladislao, B., Spanova, K., Beck, A. J. and Russell, N. J. (2008). "Microbial community structure changes during bioremediation of PAHs in an aged coal-tar contaminated soil by in-vessel composting." *International Biodeterioration & Biodegradation* **61**(4): 357-364.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (1996). "Photochemical Oxidation of Phenanthrene Sorbed on Silica Gel." *Environmental Science & Technology* **30**(5): 1776-1780.
- Bence, A. E., Kvenvolden, K. A. and Kennicutt, M. C. (1996). "Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill--a review." *Organic Geochemistry* **24**(1): 7-42.
- Berthelin, J., Leyval, C. and Toutain, F. (1994). *Biologie des sols : rôle des organismes dans l'altération et l'humification. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. M. Bonneau and B. Souchier. Paris, Masson: 143-237.
- Bezalel, L., Hadar, Y., Fu, P. P., Freeman, J. P. and Cerniglia, C. E. (1996). "Initial oxidation products in the metabolism of pyrene, anthracene, fluorene, and dibenzothiophene by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*." *Applied and Environmental Microbiology* **62**(7): 2554-2559.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C. and Leyval, C. (2008). "Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability." *Environmental Pollution* **156**(3): 671-677.

- Breault, R. F., Colman, J. A., Aiken, G. R. and McKnight, D. (1996). "Copper Speciation and Binding by Organic Matter in Copper-Contaminated Streamwater." *Environmental Science & Technology* **30**(12): 3477-3486.
- Bucalá, V., Saito, H., Howard, J. B. and Peters, W. A. (1996). "Products Compositions and Release Rates from Intense Thermal Treatment of Soil." *Industrial Engineering and Chemistry Research* **35**(8): 2725-2734.
- Buffle, J., Altmann, R. S., Filella, M. and Tessier, A. (1990). "Complexation by natural heterogeneous compounds: Site occupation distribution functions, a normalized description of metal complexation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**(6): 1535-1553.
- Cerniglia, C. E. (1992). "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Biodegradation* **3**: 351-368.
- Cerniglia, C. E. (1997). "Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation." *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **19**: 324-333.
- Chen, J. L., Au, K. C., Wong, Y. S. and Tam, N. F. Y. "Using orthogonal design to determine optimal conditions for biodegradation of phenanthrene in mangrove sediment slurry." *Journal of Hazardous Materials* **In Press, Corrected Proof**.
- Chung, N. and Alexander, M. (1998). "Differences in Sequestration and Bioavailability of Organic Compounds Aged in Dissimilar Soils." *Environ. Sci. Technol.* **32**(7): 855-860.
- Coates, J. D., Anderson, R. T. and Lovley, D. R. (1996). "Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Sulfate-Reducing Conditions." *Appl. Environ. Microbiol.* **62**(3): 1099-1101.
- Coates, J. D., Woodward, J., Allen, J., Philp, P. and Lovley, D. R. (1997). "Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments." *Appl. Environ. Microbiol.* **63**(9): 3589-3593.
- Corgié, S. C., Joner, E. J. and Leyval, C. (2003). "Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots." *Plant and Soil* **257**: 143-150.
- Coston, J. A., Fuller, C. C. and Davis, J. A. (1995). "Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(17): 3535-3547.

- Covelo, E. F., Vega, F. A. and Andrade, M. L. (2007). "Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components." *Journal of Hazardous Materials* **140**: 308-315.
- David, B. and Boule, P. (1993). "Phototransformation of hydrophobic pollutants in aqueous medium I- PAHs adsorbed on silica." *Chemosphere* **26**(9): 1617-1630.
- Davis, J. A., Fuller, C. C. and Cook, A. D. (1987). "A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**(6): 1477-1490.
- Dean-Ross, D. and Cerniglia, C. E. (1996). "Degradation of pyrene by *Mycobacterium flavescens*." *Applied Microbiology and Biotechnology* **46**: 307-312.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. and Mbonimpa, M. (2006). "Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels." *VertigO* **17**(2): 1-11.
- Dictor, M. C., Berne, N., Mathieu, O., Moussay, A. and Saada, A. (2003). "Influence of Ageing of Polluted Soils on Bioavailability of Phenanthrene." *Oil & Gas Science and Technology* **58**(4): 481-488.
- Duchaufour, P. (2001). *Introduction à la science du sol*. Paris, Dunod. pp 332
- Echeverria, J. C., Morera, M. T., Mazkaran, C. and Garrido, J. J. (1998). "Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments." *Environmental Pollution* **101**(2): 275-284.
- Eijsackers, H., Van Gestel, C. A. M., De Jonge, S., Muijs, B. and Slijkerman, D. (2001). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Polluted Dredged Peat Sediments and Earthworms: A Mutual Interference." *Ecotoxicology* **10**(1): 35-50.
- Eriksson, M., Dalhammar, G. and Borg-Karlson, A. K. (2000). "Biological degradation of selected hydrocarbons in a old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site." *Applied Microbiology and Biotechnology* **53**: 619-626.
- Faure, P. and Landais, P. (2000). "Evidence for clay minerals catalytic effects during low-temperature air oxidation of n-alkanes." *Fuel* **79**(14): 1751-1756.
- Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). "Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Na-smectite." *Fuel* **82**(14): 1751-1762.

- Foote, C. S., Selverstone Valentine, J., Greenberg, A. and Liebman, J. F., Eds. (1995). Active oxygen in chemistry. Structure energetics and reactivity in chemistry, Blackie Academic & Professional.
- Gao, S., Walker, W. J., Dahlgren, R. A. and Bold, J. (1997). "Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant." *Water, Air, and Soil Pollution* **93**: 331-345.
- Gao, Y., Xiong, W., Ling, W. and Xu, J. (2006). "Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals." *Chemosphere* **35**: 1355-1361.
- Garbarini, D. R. and Leonard, W. L. (1986). "Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene." *Environmental Science and Technology* **20**(12): 1263-1269.
- Gauthier, T. D., Seitz, W. R. and Grant, C. L. (1987). "Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{oc} values." *Environ. Sci. Technol.* **21**(3): 243-248.
- Gordon, L. and Dobson, A. D. W. (2001). "Fluoranthene degradation in *Pseudomonas alcaligenes* PA-10." *Biodegradation* **12**: 393-400.
- Grathwohl, P. (1990). "Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations." *Environmental Science and Technology* **24**(11): 1687-1693.
- Hammel, K. E., Gai, W. Z., Green, B. and Moen, M. A. (1992). "Oxidative degradation of phenanthrene by the lignolytic fungus *Phanerochaete chrysosporium*." *Applied and Environmental Microbiology* **58**(6): 1832-1838.
- Hatzinger, P. B. and Alexander, M. (1995). "Effect of ageing of chemicals in soil on their bioavailability and extractability." *Environmental Science and Technology* **29**(2): 537-545.
- Herbes, S. E. (1981). "Rates of Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediments in the Vicinity of a Coal-Coking Wastewater Discharge." *Applied and Environmental Microbiology* **41**(1): 20-28.
- Honeyman, B. D. and Santschi, P. H. (1988). "Metals in aquatic systems." *Environmental Science and Technology* **22**(8): 862-871.
- Huang, H., Bowler, B. F. J., Oldenburg, T. B. P. and Larter, S. R. (2004). "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China." *Chemosphere* **35**: 1619-1634.

- Huang, W., Young, T. M., Schlautman, M. A., Yu, H. and Weber, W. J. (1997). "A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 9. General Isotherm Nonlinearity and Applicability of the Dual Reactive Domain Model." *Environ. Sci. Technol.* **31**(6): 1703-1710.
- Iqbal, J., Metosh-Dickey, C. and Portier, R. J. (2007). "Temperature effects on bioremediation of PAH and PCB contaminated south louisiana soils: a laboratory mesocosm study." *Journal of Soils and Sediments* **7**(3): 153-158.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H. (2005). "Principles of microbial PAH-degradation in soil." *Environmental Pollution* **133**: 71-84.
- Joner, E. J. and Leyval, C. (2003a). "Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions." *Agronomie* **23**: 495-502.
- Joner, E. J. and Leyval, C. (2003b). "Rhizosphere Gradients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Dissipation in Two Industrial Soils and the Impact of Arbuscular Mycorrhiza." *Environmental Science and Technology* **37**(11): 2371-2375.
- Jordan, R. N., Yonge, D. R. and Hathhorn, W. E. (1997). "Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter." *Journal of Contaminant Hydrology* **29**(1): 59-80.
- Karapanagioti, H. K., Sabatini, D. A., Kleinedam, S., Grathwohl, P. and Ligouis, B. (1999). "Phenanthrene sorption with heterogeneous organic matter in a landfill aquifer material." *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* **24**(6): 535-541.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. and Scott, T. A. (1979). "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments." *Water Research* **13**(3): 241-248.
- Kästner, M., Breuer-Jammali, M. and Mahro, B. (1998). "Impact of inoculation protocols, salinity, and pH on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and survival of PAH-degrading bacteria introduced into soil." *Applied and Environmental Microbiology* **64**(1): 359-362.
- Kazunga, C., Aitken, M. D., Gold, A. and Sangaiah, R. (2001). "Fluoranthene-2,3- and -1,5-diones are novel products from the bacterial transformation of fluoranthene." *Environmental Science and Technology* **35**(5): 917-922.
- Kelley, I., Freeman, J. P. and Cerniglia, C. E. (1990). "Identification of metabolites from degradation of naphthalene by a *Mycobacterium* sp." *Biodegradation* **1**: 283-290.

- Kelley, I., Freeman, J. P., Evans, F. E. and Cerniglia, C. E. (1993). "Identification of metabolites from the degradation of fluoranthene by *Mycobacterium* sp. strain PYR-1." *Applied and Environmental Microbiology* **59**(3): 800-806.
- Kim, S.-J., Kweon, O., Jones, R. C., Freeman, J. P., Edmondson, R. D. and Cerniglia, C. E. (2007). "Complete and integrated pyrene degradation pathway in *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1 based on systems biology." *Journal of bacteriology* **189**(2): 464-472.
- Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Borkovec, M., Benedetti, M. F. and Avena, M. J. (1999). "Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151**(1-2): 147-166.
- Kochany, J. and Maguire, R. J. (1994). "Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments." *Science of The Total Environment* **144**(1-3): 17-31.
- Koeber, R., Bayona, J. M. and Niessner, R. (1997). "Analysis of Ozonolysis Products of Benzo[A]Pyrene With Capillary Gas Chromatography Mass Spectrometry and Liquid Chromatography Mass Spectrometry." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **66**(4): 313 - 325.
- Labana, S., Kapur, M., Malik, D. K., Prakash, D. and Jain, R. K. (2007). Diversity, biodegradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental bioremediation technologies*. S.N. Singh and R.D. Tripathi. Berlin, Springer: 409-443.
- Lee, B.-D., Iso, M. and Hosomi, M. (2001). "Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density." *Chemosphere* **42**(4): 431-435.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M. (1993). "Photochemical processes for water treatment." *Chemical Reviews* **93**(2): 671-698.
- Leneva, N. A., Kolomytseva, M. P. and Baskunov, B. P. G., L.A. (2009). "Phenanthrene and anthracene degradation by microorganisms of the genus *Rhodococcus*." *Applied Biochemistry and Microbiology* **45**(2): 169-175.
- Leonardi, V., Sasek, V., Petruccioli, M., D'Annibale, A., Erbanová, P. and Cajthaml, T. (2007). "Bioavailability modification and fungal biodegradation of PAHs in aged industrial soils." *International Biodeterioration & Biodegradation* **60**(3): 165-170.
- Lewis, I. C. (1980). "Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons." *Carbon* **18**: 191-196.

- Liao, Y., Geng, A. and Huang, H. (2009). "The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin." *Organic Geochemistry* **40**(3): 312-320.
- Liste, H. H. and Alexander, M. (2002). "Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil." *Chemosphere* **46**: 1011-1017.
- López-Delgado, A., Pérez, C. and López, F. A. (1998). "Sorption of heavy metals on blast furnace sludge." *Water Research* **32**(4): 989-996.
- Lopez-Ramon, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. and Radovic, L. R. (2003). "Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons." *Carbon* **41**(10): 2020-2022.
- Lu, M. and Mulholland, J. A. (2001). "Aromatic hydrocarbon growth from indene." *Chemosphere* **42**(5-7): 625-633.
- Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Department of Chemistry Environmental Chemistry. Umea (Sweden), Umea University: 56.
- Lundstedt, S., Persson, Y. and Öberg, L. (2006). "Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil." *Chemosphere* **65**(8): 1288-1294.
- Luthy, R. G., Dzombak, D. A., Peters, C. A., Roy, S. B., Ramaswami, A., Nakles, D. and Nott, B. R. (1994). "Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites." *Environmental Science and Technology* **28**(6): 266A-276A.
- MacRae, J. D. and Hall, K. J. (1998). "Comparison of Methods Used To Determine the Availability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediment." *Environmental Science & Technology* **32**(23): 3809-3815.
- Mallakin, A., George Dixon, D. and Greenberg, B. M. (2000). "Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation." *Chemosphere* **40**(12): 1435-1441.
- Manohar, S., Kim, C.-K. and Karegoudar, T. B. (1999). "Degradation of anthracene by a *Pseudomonas* strain, NGK1." *The journal of microbiology* **37**(2): 73-79.
- McGinley, P. M., Katz, L. E. and Weber, W. J. (1993). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects." *Environ. Sci. Technol.* **27**(8): 1524-1531.
- McLean, J. E. and Bledsoe, B. E., year. Behavior of Metals in Soils. US - Environmental Protection Agency. EPA/540/S-92/018.

- Meckenstock, R. U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H. H. and Schink, B. (2000). "Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture." *Appl. Environ. Microbiol.* **66**(7): 2743-2747.
- Menzie, C. A., Potocki, B. B. and Santodonato, J. (1992). "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment." *Environmental Science & Technology* **26**(7): 1278-1284.
- Meyer, S. and Steinhart, H. (2000). "Effects of heterocyclic PAHs (N, S, O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil/compost mixture." *Chemosphere* **40**: 359-367.
- Moody, J. D., Freeman, J. P., Doerge, D. R. and Cerniglia, C. E. (2001). "Degradation of phenanthrene and anthracene by cell suspensions of mycobacterium sp. strain PYR-1." *Applied and Environmental Microbiology* **67**(4): 1476-1483.
- Morel, F. M. M. (1983). *Principles of aquatic chemistry*. New-York, John Wiley & Sons. pp 446
- Narro, M. L., Cerniglia, C. E., Van Baalen, C. and Gibson, D. T. (1992a). "Evidence for an NIH shift in oxidation of naphthalene by the marine cyanobacterium *Oscillatoria* sp. strain JCM." *Applied and Environmental Microbiology* **58**(4): 1360-1363.
- Narro, M. L., Cerniglia, C. E., Van Baalen, C. and Gibson, D. T. (1992b). "Metabolism of phenanthrene by the marine cyanobacterium *Agmenellum quadruplicatum* PR-6." *Applied and Environmental Microbiology* **58**(4): 1351-1359.
- Neilson, A. H. and Allard, A.-S. (2008). *Environmental degradation and transformation of organic chemicals*. Boca Raton (Florida), CRC Press, Taylor and Francis Group. pp 736
- Oleszczuk, P. (2009). "Application of three methods used for the evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bioaccessibility for sewage sludge composting." *Bioresource Technology* **100**(1): 413-420.
- Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A. and Madamwar, D. (2009). "Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: In vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms." *Journal of Hazardous Materials* **166**(2-3): 1466-1473.
- Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007). "Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles." *Atmospheric Environment* **41**(28): 6005-6017.
- Philp, R. P. (1985). *Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra*. Amsterdam, Elsevier. pp 294

- Piwoni, M. D. and Keeley, J. W., year. Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites. US - Environmental Protection Agency. EPA/540/4-90/053.
- Pomerantz, A. E., Hammond, M. R., Morrow, A. L., Mullins, O. C. and Zare, R. N. (2008). "Asphaltene Molecular-Mass Distribution Determined by Two-Step Laser Mass Spectrometry " *Energy & Fuels* **23**(3): 1162-1168.
- Pope, C. J., Peters, W. A. and Howard, J. B. (2000). "Thermodynamic driving forces for PAH isomerization and growth during thermal treatment of polluted soils." *Journal of Hazardous Materials* **B79**: 189-208.
- Puls, R. W., Powell, R. M., Clark, D. and Eldred, C. J. (1991). "Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite." *Water, Air, & Soil Pollution* **57-58**(1): 423-430.
- Ray, M. B., Chen, J. P., Wang, L. K. and Pehkonen, S. O. (2006). Advanced oxidation processes. Advanced physicochemical treatment processes. L.K. Wang, Y.T. Hung and N.K. Shamas. Totowa, New-Jersey, Humana Press: 463-481.
- Rehmann, K., Hertkorn, N. and Kettrup, A. A. (2001). "Fluoranthene metabolism in Mycobacterium sp. strain KR20: identify of pathway intermediates during degradation and growth." *Microbiology* **147**: 2783-2794.
- Reid, B. J., Stokes, J. D., Jones, K. C. and Semple, K. T. (2000). "Nonexhaustive Cyclodextrin-Based Extraction Technique for the Evaluation of PAH Bioavailability." *Environmental Science & Technology* **34**(15): 3174-3179.
- Reisen, F. and Arey, J. (2002). "Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with Acenaphthene and Acenaphthylene." *Environmental Science & Technology* **36**(20): 4302-4311.
- Richter, H. and Howard, J. B. (2000). "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot--a review of chemical reaction pathways." *Progress in Energy and Combustion Science* **26**(4-6): 565-608.
- Risoul, V., Richter, H., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Gilot, P., Howard, J. B. and Peters, W. A. (2005). "Effects of temperature and soil components on emissions from pyrolysis of pyrene-contaminated soil." *Journal of Hazardous Materials* **126**(1-3): 128-140.
- Rivas, F. J. (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments." *Journal of Hazardous Materials* **138**(2): 234-251.

- Rivas, F. J., Beltrán, F. J. and Acedo, B. (2000). "Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification." *Journal of Hazardous Materials* **75**(1): 89-98.
- Rockne, K. J., Chee-Sanford, J. C., Sanford, R. A., Hedlund, B. P., Staley, J. T. and Strand, S. E. (2000). "Anaerobic Naphthalene Degradation by Microbial Pure Cultures under Nitrate-Reducing Conditions." *Appl. Environ. Microbiol.* **66**(4): 1595-1601.
- Rockne, K. J. and Strand, S. E. (1998). "Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments." *Environmental Science & Technology* **32**(24): 3962-3967.
- Roy, W. R., Krapac, I. G., Chou, S. F. J. and Griffin, R. A., year. Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. US - Environmental Protection Agency. EPA/530-SW-87-006-F.
- Saison, C., Perrin-Ganier, C., Amellal, S., Morel, J.-L. and Schiavon, M. (2004). "Effect of metals on the adsorption and extractability of ¹⁴C-phenanthrene in soils." *Chemosphere* **55**(3): 477-485.
- Santschi, P. H., Lenhart, J. J. and Honeyman, B. D. (1997). "Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter." *Marine Chemistry* **58**(1-2): 99-125.
- Sauvé, S., Hendershot, W. and Allen, H. E. (2000). "Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter." *Environ. Sci. Technol.* **34**(7): 1125-1131.
- Sepic, E., Bricelj, M. and Leskovsek, H. (1998). "Degradation of fluoranthene by *Pasteurella* sp. IFA and *Mycobacterium* sp. PYR-1: isolation and identification of metabolites." *Journal of applied microbiology* **85**: 746-754.
- Shammas, N. K. and Wang, K. W. (2005). *Ozonation. Physicochemical treatment processes.* L.K. Wang, Y.T. Hung and N.K. Shammas. Totowa, New-Jersey, Humana Press: 315-357.
- Sigg, L., Stumm, W. and Behra, P. (1992). *Chimie des milieux aquatiques.* Paris, Masson. pp 391
- Simj, D. T. H. M., Rikken, M. G. J., Rorije, E., Traas, T. P., Mclachlan, M. S. and Peijnenburg, W. J. G. M. (2007). *Transport, accumulation and transformation processes. Risk Assessment of Chemicals.* C.J. van Leeuwen and T.G. Vermeire. Dordrecht, Springer: 73-158.

- Tatarko, M. and Biumpus, J. A. (1993). "Biodegradation of phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium*: on the role of lignin peroxidase." *Letters in applied microbiology* **17**: 20-24.
- Teng, Y., Luo, Y., Ping, L., Zou, D., Li, Z. and Christie, P. (2009). "Effects of soil amendment with different carbon sources and other factors on the bioremediation of an aged PAH-contaminated soil." *Biodegradation* **In Press**.
- Tolosa, I., Bayona, J. M. and Albaiges, J. (1996). "Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sulfur/Oxygen Derivatives in Northwestern Mediterranean Sediments: Spatial and Temporal Variability, Fluxes, and Budgets." *Environ. Sci. Technol.* **30**(8): 2495-2503.
- Van den Berg, M., Van de Meent, D., Peijnenburg, W. J. G. M., Sijm, D. T. H. M., Struijs, J. and Tas, J. W. (2007). *Transport, accumulation and transformation processes. Risk assessment of chemicals: An introduction.* C.J. van Leeuwen and T.G. Vermeire. Dordrecht, Netherlands, Springer: 73-158.
- van Duin, A. C. T., Sinninghe Damsté, J. S., Kodpmans, M. P., van de Graaf, B. and de Leeuw, J. W. (1997). "A kinetic calculation method of homohopane maturation: Applications in the reconstruction of burial histories of sedimentary basins." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(12): 2409-2429.
- Van Herwijnen, R., Springael, D., Slot, P., Govers, H. A. J. and Parsons, J. R. (2003). "Degradation of anthracene by *Mycobacterium* sp. strain LB501T proceeds via a novel pathway, through o-phthalic acid." *Applied and Environmental Microbiology* **69**(1): 186-190.
- Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Hart, B. R. and Powell, M. A. (2003). "Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge." *Environmental Geology* **44**: 363-370.
- Viñas, M., Sabaté, J., Espuny, M. J. and Solanas, A. M. (2005). "Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil." *Applied and Environmental Microbiology* **71**(11): 7008-7018.
- Voice, T. C. and Weber, W. J. (1983). "Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids -I.- Theory and background." *Water Research* **17**(10): 1433-1441.
- Warren, L. A. and Haack, E. A. (2001). "Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments." *Earth-Science Reviews* **54**: 261-320.

- Warshawsky, D., Radike, M., Jayasimhulu, K. and Cody, T. (1988). "Metabolism of benzo(A)pyrene by a dioxygenase enzyme system of the freshwater green alga *selenastrum capricornutum*." *Biochemical and Biophysical Research Communications* **152**(2): 540-544.
- Weber, W. J., McGinley, P. M. and Katz, L. E. (1992). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments." *Environ. Sci. Technol.* **26**(10): 1955-1962.
- Wells, M. L., Kozelka, P. B. and Bruland, K. W. (1998). "The complexation of 'dissolved' Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI." *Marine Chemistry* **62**(3-4): 203-217.
- Weng, L., Temminghoff, E. J. M., Lofts, S., Tipping, E. and Van Riemsdijk, W. H. (2002). "Complexation with Dissolved Organic Matter Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil." *Environmental Science and Technology* **36**(22): 4804-4810.
- West, C. C. and Harwell, J. H. (1992). "Surfactants and subsurface remediation." *Environmental Science & Technology* **26**(12): 2324-2330.
- Witt, G. (1995). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea." *Marine Pollution Bulletin* **31**(4-12): 237-248.
- Wong, J. W. C., Lai, K. M., Wan, C. K., Ma, K. K. and Fang, M. (2002). "Isolation and optimisation of PAH-degradative bacteria from contaminated soil for PAH bioremediation." *Water, Air, & Soil Pollution* **139**: 1-13.
- Wu, F. and Tanoue, E. (2001). "Geochemical characterization of organic ligands for copper(II) in different molecular size fractions in Lake Biwa, Japan." *Organic Geochemistry* **32**(11): 1311-1318.
- Xing, B. (1997). "The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene." *Chemosphere* **35**(3): 633-642.
- Xing, B. and Pignatello, J. J. (1997). "Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter." *Environ. Sci. Technol.* **31**(3): 792-799.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. and Masten, S. J. (1998a). "The ozonation of benz[a]anthracene: pathway and product identification." *Water Research* **32**(11): 3235-3244.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. and Masten, S. J. (1998b). "The ozonation of pyrene: Pathway and product identification." *Water Research* **32**(10): 3001-3012.

Partie I : Synthèse bibliographique

Young, T. M. and Weber, W. J., Jr. (1995). "A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics." *Environ. Sci. Technol.* **29**(1): 92-97.

Zhang, X., Sullivan, E. R. and Young, L. Y. (2000). "Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium." *Biodegradation* **11**: 117-124.

**PARTIE II : ÉCHANTILLONS ET
METHODES ANALYTIQUES**

Sommaire de la Partie II

1. Les échantillons	93
1.1. Echantillons des parcelles lysimétriques	93
1.2. Echantillons choisis pour les expériences en laboratoire	95
1.2.1. Les HAP purs	96
1.2.2. Matrices complexes	97
1.2.2.1. <i>Le goudron de houille</i>	97
1.2.2.2. <i>Le bitume routier</i>	98
1.2.2.3. <i>Le charbon</i>	98
1.2.2.4. <i>Le coke</i>	99
1.2.2.5. <i>Le sol de Homécourt</i>	99
2. Plan des expériences et analyses	101
3. Prétraitement des échantillons	103
3.1. Détermination de la teneur en eau et lyophilisation	103
3.2. Tamisage et broyage	104
4. Extraction et fractionnement de la matière organique extractible	105
4.1. Extraction de la matière organique extractible (MOE) de l'échantillon	105
4.1.1. Principe	105
4.1.2. Protocole	106
4.1.2.1. <i>Pour analyses qualitatives (échantillons des parcelles GISFI)</i>	106
4.1.2.2. <i>Pour le dosage des HAP (échantillons des parcelles GISFI)</i>	107
4.1.2.3. <i>Pour analyses quantitatives (échantillons des expériences en laboratoire)</i>	108
4.2. Précipitation des asphaltènes.....	109
4.2.1. Principe.....	109
4.2.2. Protocole	109
4.3. Chromatographie liquide sur phase solide	110
4.3.1. Principe.....	110
4.3.2. Fractionnement pour analyses qualitatives (échantillons parcelles GISFI) ...	111
4.3.2.1. <i>Fractionnement sur alumine</i>	111
4.3.2.2. <i>Fractionnement sur silice</i>	112
4.3.3. Fractionnement pour analyses quantitatives	113
4.3.3.1. <i>Fractionnement sur colonne d'alumine</i>	113
4.3.3.2. <i>Echange de solvant</i>	114
4.3.3.3. <i>Fractionnement sur silice</i>	114
5. Analyse des fractions organiques par chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS).....	115
5.1. Principe de la GC-MS.....	115
5.2. Protocole d'analyse.....	117
5.2.1. Analyse des fractions organiques.....	117

5.2.1.1.	Analyses qualitatives	117
5.2.1.2.	Analyses quantitatives	118
5.2.2.	Dosage des HAP	119
5.3.	Quantification par GC-MS	119
5.3.1.	Principe de la quantification par GC-MS	119
5.3.2.	Calibration de l'appareil	121
5.3.3.	Dosage des molécules	121
6.	Comptage de la microflore cultivable totale et dégradant les HAP	122
6.1.	Suspension – dilution	122
6.2.	Comptage de la microflore totale cultivable	122
6.3.	Comptage de la microflore cultivable dégradant les HAP	122
7.	Dosage du CO₂.....	123
8.	Analyse de la MOE par chromatographie à perméation de gel (GPC)	124
8.1.	La chaîne de chromatographie liquide (LC)	124
8.2.	La colonne GPC	126
8.3.	Appareillage	127
9.	Analyses fonctionnelles de la MOE par microscopie infrarouge à transformée de Fourier	128
9.1.	Principe	128
9.2.	L'appareillage	130
9.3.	Méthode d'intégration des bandes infrarouges	131
10.	Dosage du cuivre par spectrophotométrie	132
10.1.	Principe de la spectrophotométrie	132
10.2.	Appareillage	134
10.3.	Dosage du cuivre et réactif	134
11.	Références bibliographiques.....	135

PARTIE II : ÉCHANTILLONS ET METHODES ANALYTIQUES

1. LES ECHANTILLONS

Différents échantillons ont été étudiés au cours de ce travail. Une partie provient du dispositif expérimental du GISFI et ont été soumis in-situ aux différents processus intervenant lors de l'atténuation naturelle, pour différentes durées qui correspondent aux différents prélèvements effectués. Une seconde partie des échantillons consiste en matrice choisie dans le but d'étudier de façon spécifique deux processus intervenants au cours de l'atténuation naturelle : la biodégradation et l'oxydation abiotique. Ces matrices ont également été testées pour leurs propriétés de rétention vis-à-vis des métaux, en particulier du cuivre.

1.1. Echantillons des parcelles lysimétriques

Dans le cadre du GISFI, un dispositif de parcelles lysimétriques a été mis en place au cours de l'été 2005 sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt (Figure 1).

Il est constitué de 24 parcelles lysimétriques de 6m² et de 50cm de profondeur chacune contenant des terres multi polluées (à la fois par des hydrocarbures et des métaux) avant et après traitement par désorption thermique.



Figure 1 : Photographie du dispositif des parcelles lysimétriques prise sur le site de la station expérimentale du GISFI à Homécourt (54)

Différentes modalités, selon la végétation mise en place, ont été réalisées (Figure 2)

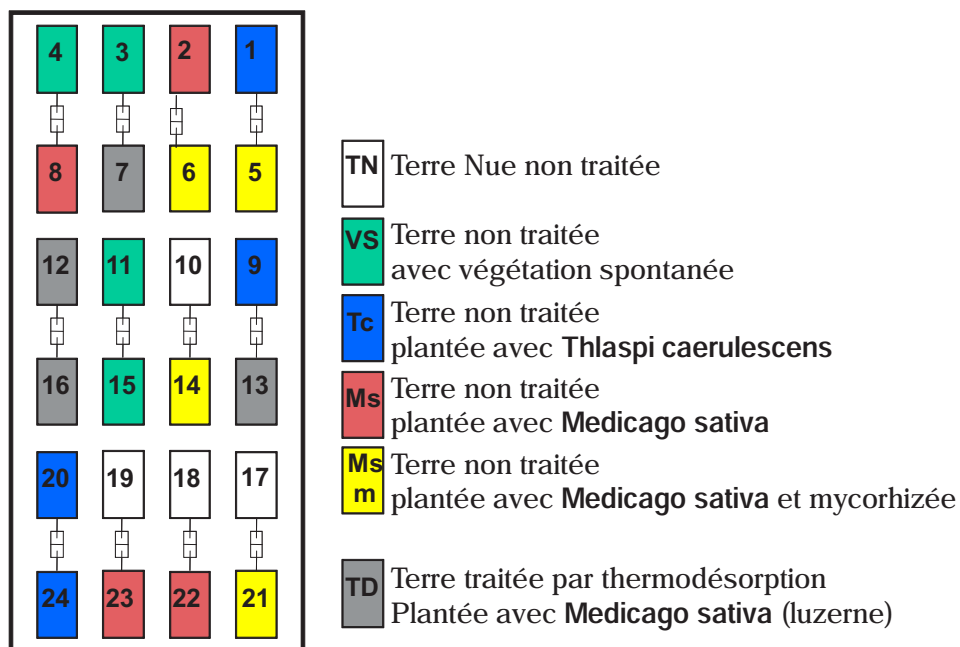


Figure 2 : Plan du dispositif expérimental des parcelles lysimétriques

Au printemps et à l'automne de chaque année, depuis la mise en place du dispositif, six prélèvements sur une profondeur d'environ 50cm ont été réalisés à la tarière, à différents endroits de chaque parcelle. Ces prélèvements ont été rassemblés, homogénéisés puis tamisés à 4 mm sur le site.

Les échantillons ont ensuite été placés dans des flacons en verre et stockés à -18°C avant analyses.

1.2. Echantillons choisis pour les expériences en laboratoire

Plusieurs matrices ont été sélectionnées dans le but de représenter les différentes phases organiques présentes dans un sol de cokerie. Un charbon et un coke, ainsi que du goudron de houille, principal sous-produit de la transformation du charbon en coke ont été retenus. Nous avons également choisi de travailler sur du bitume routier. Ce matériau, n'est généralement pas considéré comme source de contaminant organique (son omniprésence dans les réseaux routiers en est la preuve) mais peut jouer un rôle important dans l'évolution d'un sol de cokerie puisque les sites ont été en partie recouvert de bitume routier. Sa constitution exclusivement organique contribue donc à l'évolution dans le temps du compartiment organique des sols de cokerie. Des composés modèles (HAP à trois et quatre cycles) ont été choisis et enfin un sol réel qui intègre toute la complexité du milieu étudié. Ainsi, le choix de ces matrices en plus, bien sûr d'être représentatif de la composante organique de sol d'ancienne cokerie, permet d'avoir un gradient de complexité croissante allant de systèmes simples (molécules modèles) jusqu'au sol réel (Figure 3) :

- Les composés modèles sont identifiables et quantifiable par les couplages classiques de chromatographie en phase gazeuse (GC).
- Le goudron de houille et le bitume routier, tous deux intégralement solubles dans les solvants organiques (dichlorométhane -DCM) présentent une fraction analysable par GC mais une autre plus complexe (forte polarité et/ou masse moléculaire trop importante).
- Le charbon qui, comme le goudron et le bitume présente deux fractions extractibles au solvant mais également une fraction organique insoluble (kérogène – matière organique insoluble MOI)
- Le sol dont la répartition de la composante organique est similaire au charbon (fraction organique soluble et insoluble) mais auquel s'ajoute également une fraction minérale complexe.

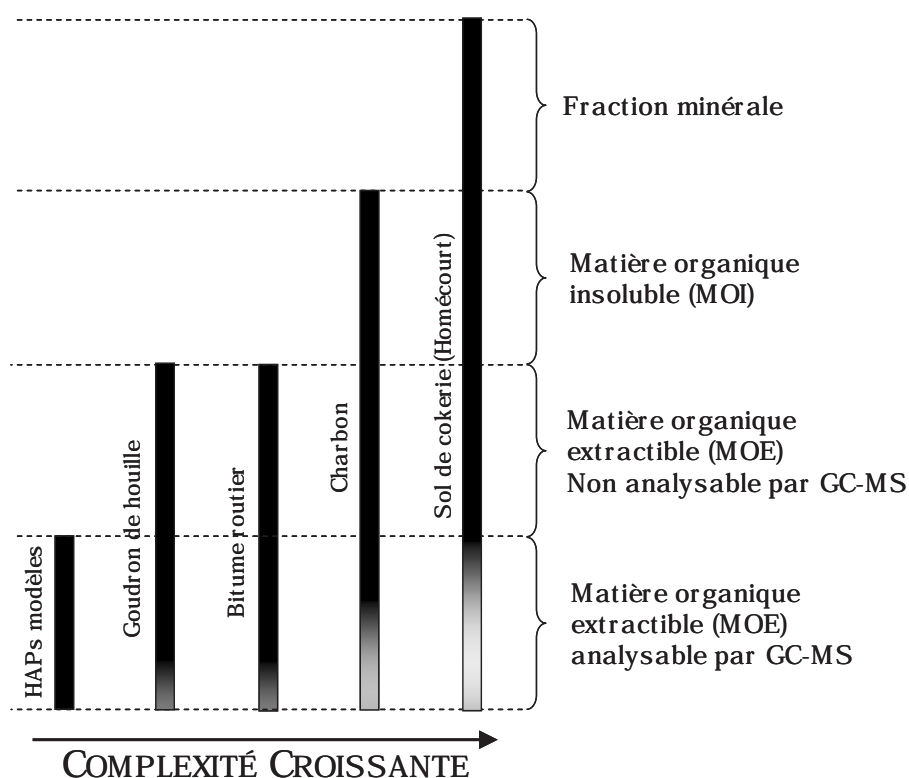


Figure 3 : Evolution de la complexité des matrices sélectionnées pour les études expérimentales.

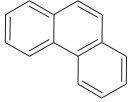
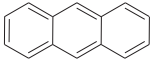
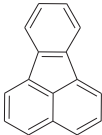
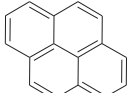
1.2.1. Les HAP purs

Deux couples de HAP purs ont été sélectionnés pour les expériences d'oxydation abiotique et de biodégradation : le phénanthrène et l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. Ces deux couples d'isomères présentent des propriétés différentes (Tableau 1) et sont susceptibles de réagir de façons distinctes s'ils sont soumis à l'un ou l'autre des processus testés.

Pour l'expérience de biodégradation, les HAP ont été répandus sur de la silice afin d'offrir une meilleure surface de contact. La dispersion des HAP a été réalisée comme suit : des solutions, dont la concentration de chaque HAP est de 10mg.mL^{-1} , ont été préparées dans le DCM pour chaque couple de HAP (une solution pour le couple phénanthrène + anthracène et une solution pour le couple fluoranthène+pyrène).

Pour chaque couple, 10 flacons, contenant 20g de silice chacun, ont été préparés en les complétant avec 50 mL de solution. Le DCM a été ensuite totalement évaporé à l'air libre, sous hotte.

Tableau 1 : Structure, masse moléculaire, solubilité aqueuse et pression de vapeur des 4 HAP utilisé lors des expériences d'incubation

		Masse moléculaire	Solubilité aqueuse (mg.L ⁻¹)	Pression de vapeur (Pa)
Phénanthrène		178	1,1	2.10 ⁻²
Anthracène		178	0,045	1.10 ⁻³
Fluoranthène		202	0,26	1,2.10 ⁻³
Pyrène		202	0,13	6.10 ⁻⁴

1.2.2. Matrices complexes

1.2.2.1. Le goudron de houille

Le goudron de houille utilisé lors de nos expériences provient du centre de pyrolyse de Marienau (Moselle, France).

Il s'agit d'un sous-produit de cokéfaction qui se présente sous forme de liquide visqueux ou de pâte en fonction de son degré d'altération. Il est constitué en majorité par un mélange de HAP, de bas poids moléculaires, et peut également contenir des hétéroatomes, notamment des azaarènes, en quantité importante. Le goudron de houille est en grande partie responsable des fortes teneurs en HAP retrouvé dans les sols de cokerie (Luthy *et al.*, 1994). Cette matrice présente des teneurs élevée en carbone organique (COT : ~ 90%) et est totalement soluble dans le DCM (Tableau 2).

Lors de certaines expériences (oxydation et biodégradation), le goudron de houille n'a pas été utilisé pur mais a été dispersé de façon homogène sur de la silice pour optimiser les surfaces de contact et de diluer les teneurs en MO et en HAP pour nos expériences. Pour ce faire, le goudron de houille a été dilué à l'aide d'une petite quantité de DCM. Les grains de silice préalablement extraits au DCM pour éliminer toutes traces éventuelles de pollution,

ont été ensuite immergés dans ce mélange. Une fois le DCM évaporé, le goudron de houille forme un enrobage autour des grains de silice. La proportion de goudron de houille dans ce mélange est de 4,8%.

1.2.2.2. Le bitume routier

Comme le goudron de houille, la fraction organique du bitume routier est totalement soluble dans le DCM. (Tableau 2). La charge minérale, après extraction au DCM, est en effet dépourvue de carbone organique. Cet échantillon a été sélectionné car il présente les mêmes propriétés physiques que le goudron de houille mais une composition chimique très différente. En effet le goudron de houille est majoritairement composé par des molécules aromatiques alors que la MOE du bitume routier présente plutôt une signature pétrolière, dominée par la fraction aliphatique.

De la même façon que pour le goudron de houille, dans certain cas (biodégradation), des grains de silice ont été enrobé avec du bitume routier. Celui-ci a été préalablement solubilisé avec du DCM à l'aide de l'ASE 200 (cf. 4.1.2.3). L'extrait obtenu a été dispersé sur de la silice de la même façon que le goudron de houille (cf.1.2.2.1.). La proportion d'extrait de bitume routier dans le mélange obtenu est de 3,5%.

Tableau 2 : COT, MOE et proportion de MOE sur silice du goudron de houille et du bitume routier

	COT	MOE	% sur enrobage silice	MOE après enrobage
Goudron de houille	90,6% ± 0,0	100%	4,8%	70 %
Bitume routier	4,9% ± 0,00	5,9% ± 1,1	3,5 %	72%

1.2.2.3. Le charbon

Le charbon utilisé dans nos expériences provient de Merlebach (Moselle, France). Il a été broyé de façon à obtenir des grains de taille inférieure à 40µm afin une fois de plus d'optimiser les surfaces de contact.

Le charbon, comme le goudron de houille peut représenter une fraction importante d'un sol de cokerie, même si son influence est souvent négligée (Luthy et al., 1994). Comme les

matrices précédentes, le charbon présente des teneurs en carbone organique importantes, cependant la proportion de la matière organique extractible (MOE) reste faible (Tableau 3). La majorité de l'échantillon est donc constitué de matière organique non extractible (kérogène).

1.2.2.4. Le coke

Le coke utilisé provient du centre de pyrolyse de Marienau (Moselle, France). Comme le charbon, il a été broyé finement et tamisé à 40 μ m. Il est totalement insoluble dans les solvants organiques. (Tableau 3).

Tableau 3 : COT, MOE et surface spécifique du charbon et du coke

	COT	MOE	Surface spécifique
Charbon	76,2% \pm 0,2	4,2% \pm 0,4	3,5 m ² .g ⁻¹ \pm 0,5
Coke	86,6% \pm 0,1	< 0,001%	9,8 m ² .g ⁻¹ \pm 0,5

1.2.2.5. Le sol de Homécourt

Cet échantillon a été prélevé sur la friche industrielle de Homécourt (Meurthe et Moselle, France) qui a abrité deux cokeries successives. Il est contaminé à la fois par des éléments métalliques et des composés organiques. Il présente des teneurs particulièrement élevée en plomb et en zinc (Tableau 5). Il possède évidemment une phase minérale, qui est majoritairement constitué d'oxydes et d'hydroxydes de fers, de carbonates de calcium et de magnésium (Figure 4, Tableau 4). Des phases argileuses sont également présentes bien qu'elles ne soient pas majoritaires.

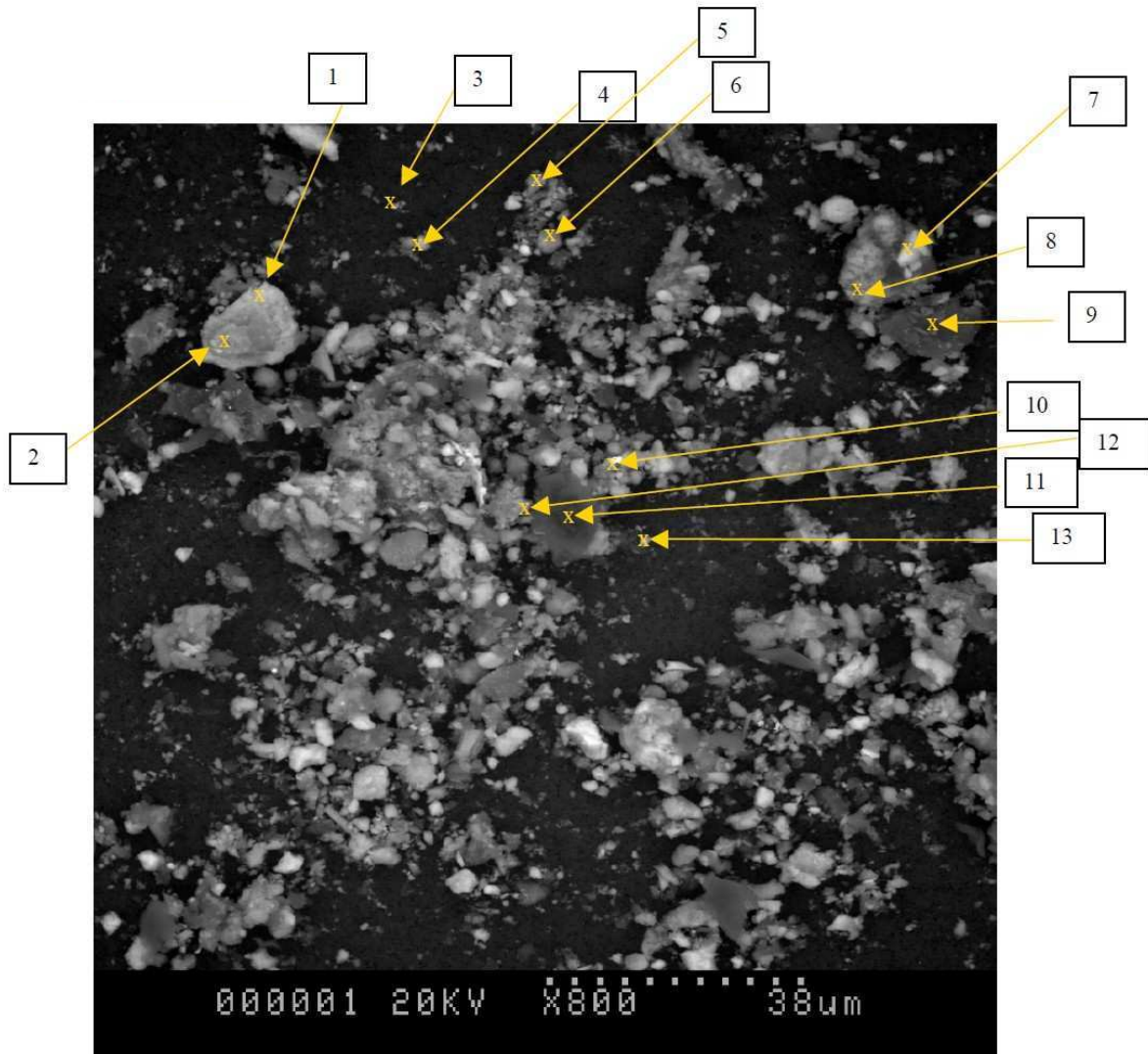


Figure 4 : Photo au MEB de particules de sol de Homécourt (grossissement 800x)

Tableau 4 : Indentification des objets numérotés de la Figure 4

N° sur	Identification
Figure 4	
1	Al=Si, (peut-être kaolinite) Oxyde de Fer, et un peu d'apatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2, 3, 5	Illite/Smectite et oxy-hydroxyde de fer ou oxyde de fer
4	Feldspath calcique (anorthite, illite/smectite et oxyde de fer)
6	Illite/smectite (70% illite-30% smectite)
7	Oxyde de fer et smectite en dessous + calcite.
8	Smectite en dessous + calcite
9	Matière organique, essentiellement carbone, avec présence smectite/illite, oxyde de fer. Soufre associé à la MO.
10	Beaucoup de matière organique (C), Oxyde de fer, smectite et phosphate de plomb.
11	Matière organique (Carbone)
12	Calcite – oxyde de fer (Ca, C, Fe et O) et smectite/illite, traces de phosphates et soufre (sulfures ou sulfates).
13	Oxyde de fer principalement avec présence de calcite et d'illite/chlorite

Les teneurs en COT ainsi qu'en MOE (Tableau 5) sont relativement élevées, du fait de la présence de phases organiques présentées précédemment.

Tableau 5 : Teneurs en COT, MEO et en certains métaux dans le sol de la cokerie de Homécourt

COT	MOE	Fe_2O_3	Cu	Zn	Pb
10,0% ± 0,1	4,2% ± 0,2	24,3%	49,8 mg.kg ⁻¹	511 mg.kg ⁻¹	246 mg.kg ⁻¹

2. PLAN DES EXPERIENCES ET ANALYSES

Différents traitements et techniques analytiques ont été utilisés dans le but de caractériser le plus finement possible le compartiment organique des différents échantillons présentés ci-dessus. Ceux-ci sont représentés dans la (Figure 5).

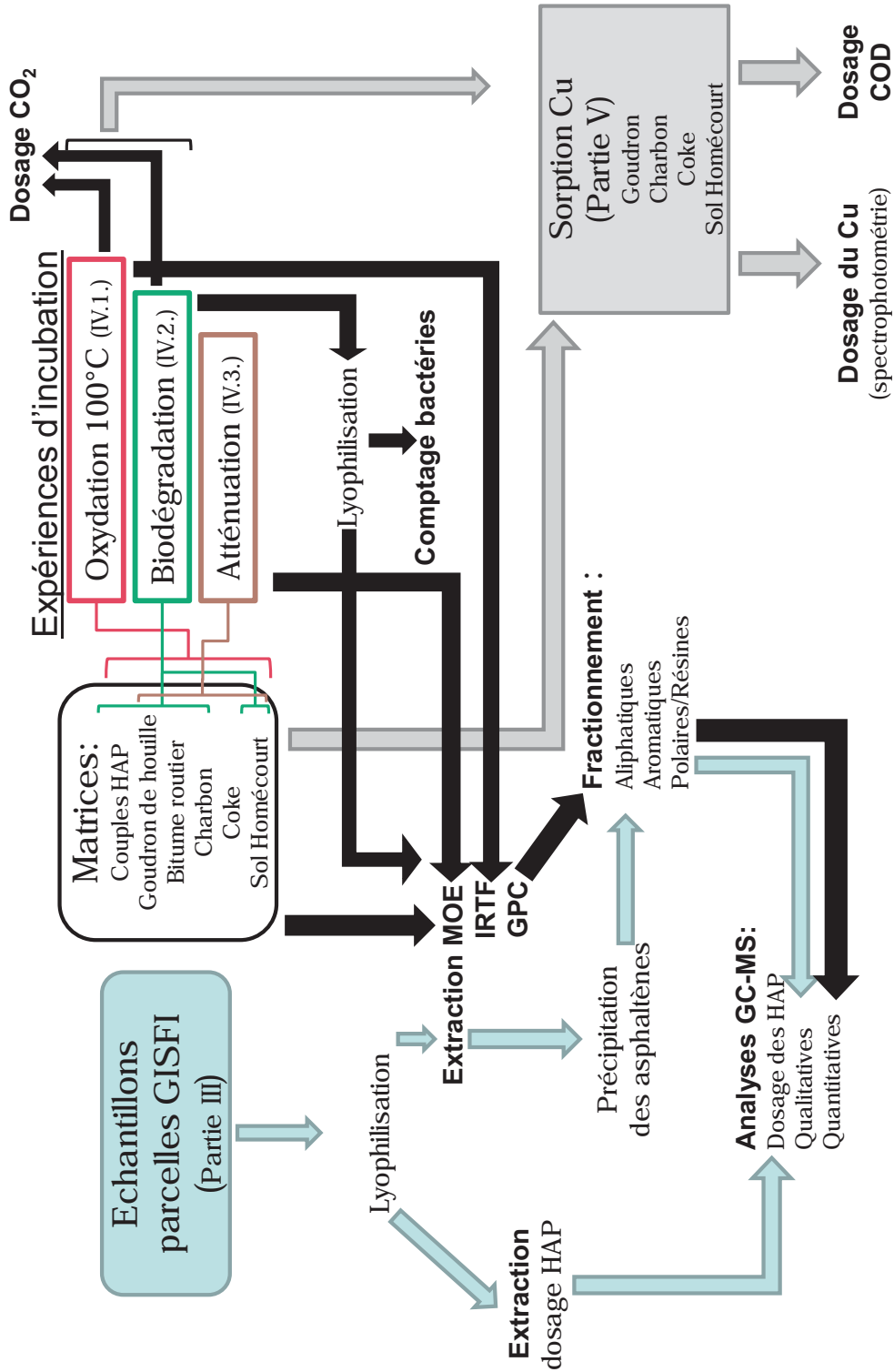


Figure 5 : Plan des expériences réalisées et des techniques analytiques employées

Différentes expériences en laboratoire ont été réalisées. Les expériences d'oxydation et de biodégradation seront présentées de manière plus précise dans la partie IV et les expériences de sorption du cuivre seront détaillées dans la partie V. La suite de ce chapitre a pour but de décrire les différents traitements et analyses utilisés.

3. PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS

3.1. Détermination de la teneur en eau et lyophilisation

La détermination de la teneur en eau se fait par différence de masse des échantillons, avant et après lyophilisation.

La lyophilisation permet l'élimination de l'eau contenue dans un échantillon par sublimation. Les différentes étapes sont reportées dans la Figure 6. Tout d'abord l'échantillon contenant l'eau liquide (1.) est congelé (2.). Lors de la lyophilisation la température est maintenue inférieure à 0°C et la pression est diminuée à 0,1 mbar, permettant ainsi la sublimation de l'eau contenue dans l'échantillon (3.) qui passe donc de la phase solide à la phase vapeur. La vapeur d'eau est ensuite recondensée au niveau du serpentin du lyophilisateur dont la température est maintenue à -55°C. Une fois que toute la glace a été éliminée de l'échantillon, la température de l'échantillon augmente jusqu'à température ambiante (4.) Le cycle de lyophilisation terminé, l'échantillon sec est à nouveau amené à pression atmosphérique (1.)

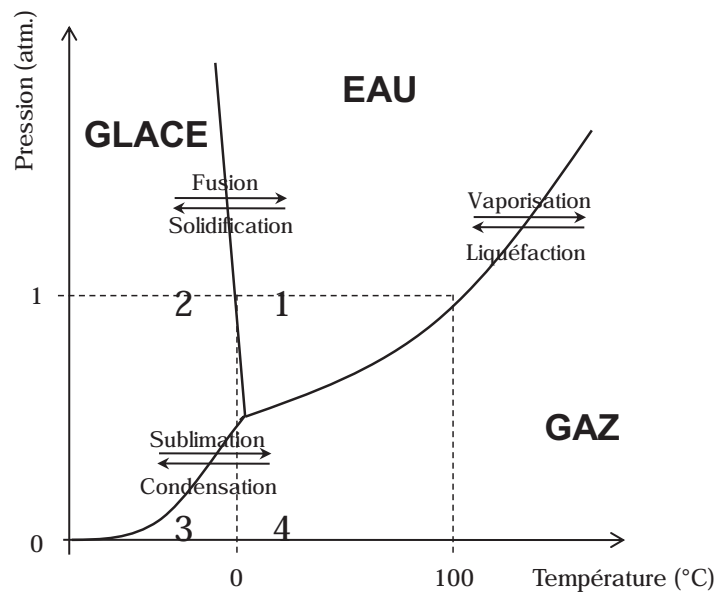


Figure 6 : Diagramme de phase (pression-température) de l'eau avec les différentes étapes subi par l'échantillon lors de la lyophilisation

3.2. Tamisage et broyage

Une fois sec, les échantillons sont tamisés à 2 mm à l'aide d'un tamis en acier inoxydable. La fraction de l'échantillon supérieure à 2mm n'est pas analysée. La fraction inférieure à 2mm est broyée à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate jusqu'à obtenir une poudre homogène dont les grains sont inférieures à 500µm. Cette étape, en plus d'homogénéiser l'échantillon, permet d'augmenter la surface de contact entre les grains et le solvant permettant ainsi un meilleur rendement d'extraction.

Par la suite, deux séries d'extraction ont été réalisées en parallèle, une série qualitative dédiée à la caractérisation des différentes fractions de la MOE, et la seconde consacrée aux analyses quantitatives permettant le dosage des HAP.

4. EXTRACTION ET FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE

4.1. Extraction de la matière organique extractible (MOE) de l'échantillon

Les échantillons de sol prélevés contiennent de la MO (une fraction extractible au solvant : MOE, et une fraction non extractible) et également une fraction minérale. Dans le but d'analyser le compartiment organique extractible (MOE), il est nécessaire de procéder à une extraction.

4.1.1. Principe

L'extraction est faite par un Extracteur Dionex ASE 200 (Figure 7). Les températures et les pressions élevées lors de l'extraction permettent de maintenir le solvant à l'état liquide et d'augmenter la vitesse de dissolution des composés organiques.

L'appareil comporte une cellule d'extraction en acier reliée à un système de chauffage et de pompes contrôlées électroniquement. Le maintien des conditions de température et de pression est ainsi assuré. L'appareil est entièrement automatisé.

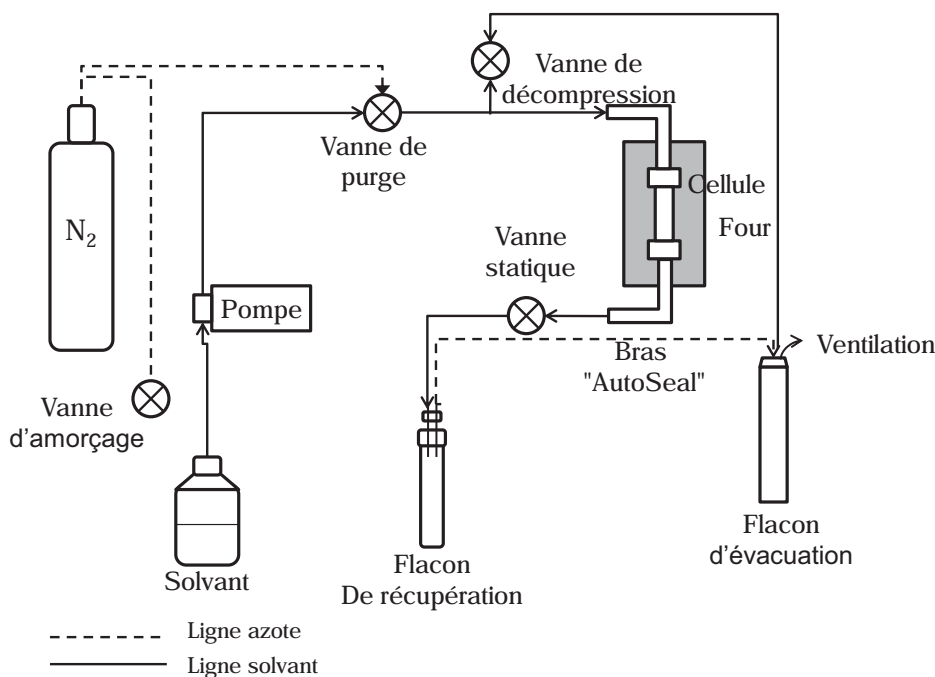


Figure 7 : Schéma de fonctionnement de l'extracteur automatique Dionex ASE 200

L'extraction a lieu selon les étapes suivantes:

- Dépôt et pesée de l'échantillon dans la cellule.
- Chargement automatique de l'échantillon dans le système.
- Remplissage de la cellule avec solvant et pressurisation.
- Chauffage de la cellule.
- Extraction en mode statique (pas de flux de solvant dans la cellule)
- Transfert de l'extract vers le flacon de récupération et lavage de la cellule et des tubulures à l'aide d'un petit volume de solvant propre.
- Purge du système à l'aide d'un flux de gaz pressurisé (azote).
- Retour de la cellule dans le carrousel.

Mise à part la première étape effectuée par l'utilisateur, toute l'extraction se fait de façon automatique et programmée.

4.1.2. Protocole

4.1.2.1. Pour analyses qualitatives (échantillons des parcelles GISFI)

Avant l'extraction, deux filtres en fibre de verre de porosité 0,7 μ m sont placés à la base de la cellule pour empêcher le passage éventuel de particules d'échantillon dans le système.

Le soufre moléculaire, souvent présent dans l'extrait organique peut impliquer des problèmes lors des analyses réalisées ultérieurement (important bruit de fond en GC-MS). Pour l'éliminer, on introduit dans la cellule du cuivre en poudre préalablement lavé dans une solution à 10% d'acide chlorhydrique. Il va se produire au cours de l'extraction la réaction d'oxydoréduction suivante:



Du sulfate de sodium est également ajouté dans la cellule. Il permet l'élimination des dernières molécules d'eau pouvant subsister dans l'échantillon après lyophilisation.

Deux filtres sont à nouveau placés dans la cellule, avant l'ajout de sable de Fontainebleau qui, une fois mélangé à l'échantillon, empêche la matrice solide de s'agglomérer favorisant ainsi une bonne circulation du solvant.

Une première extraction est réalisée sans échantillons avec un mélange méthanol (MeOH)/dichlorométhane(DCM) (1 : 1, v : v) à 150°C et 130 bars, dans le but d'éliminer toutes traces de contamination pouvant être présentes dans la cellule ou dans les différents réactifs ajoutés.

Une fois la cellule rincée, l'échantillon à extraire est ajouté et mélangé au sable. Les quantités d'échantillons ajoutés sont d'environ 20g pour l'échantillon thermodésorbé et de 12 g pour les échantillons non traités ce qui permet l'obtention d'une centaine de mg de MOE. La masse exacte d'échantillon à extraire est calculée par la différence de masse de la cellule, avant et après l'ajout de l'échantillon. L'extraction est ensuite réalisée avec du DCM à 130°C et 130 bars. Pour chaque échantillon, deux extractions, comportant deux cycles chacune, sont réalisées.

Une fois récupérée, la MOE est concentrée par évaporation du DCM sous flux d'azote (7 psi), réalisée à l'aide d'un évaporateur automatique Turbovap LV maintenu à 35°C.

La MOE est ensuite transférée dans des flacons en verre de 22mL, préalablement pesés, puis séchée sous flux d'azote. Une fois le solvant évaporé, le flacon est à nouveau pesé avec la MOE, permettant la détermination exacte de la quantité de MOE.

4.1.2.2. Pour le dosage des HAP (échantillons des parcelles GISFI)

Comme dans le cas des analyses qualitatives, les extractions ont également été réalisées sur l'ASE 200.

En plus des réactifs ajoutés dans la cellule pour la série d'extraction qualitative, du Florisil est ajouté entre le sulfate de sodium et la deuxième série de filtres. Le Florisil est un mélange de silice et d'oxyde de magnésium utilisé pour préparer les d'échantillons avant une analyse par chromatographie. Les molécules de grande taille et/ou fortement polaires restent piégées ce qui permet une « purification » de l'échantillon à analyser en GC-MS.

Une étape d'extraction de la cellule avant ajout de l'échantillon est également réalisée dans les mêmes conditions que lors de la série qualitative.

Après rinçage, l'échantillon est introduit dans la cellule et mélangé au sable. La cellule est ensuite extraite deux fois de suite au DCM à 100°C et 130 bars avec deux cycles par extraction.

La MOE est ensuite concentrée par évaporation du DCM. Un échange solvant avec du chloroforme est ensuite réalisé lorsqu'il ne reste que quelques millilitres de MOE dans le DCM. L'extrait n'est jamais séché complètement, ce qui limite la perte des composés légers due à l'évaporation. Les extraits dans le chloroforme sont ensuite dilués dans 5 mL et 20 mL de chloroforme à l'aide de fioles jaugées, respectivement pour les extraits des échantillons de terre thermodésorbée et non traitées.

4.1.2.3. Pour analyses quantitatives (échantillons des expériences en laboratoire)

Les échantillons obtenus suite aux expériences d'incubation réalisées en conditions contrôlées ont été extraits à l'aide de l'ASE 200 Dionex. Les conditions utilisées lors des extractions d'échantillons issus des expériences d'incubation sont les mêmes que lors des extractions des échantillons des parcelles, dédiées aux analyses qualitatives (cf.4.1.2.1.).

Une fois la MOE extraite, les échantillons sont concentrés par évaporation du DCM. L'extrait étant destiné à des analyses quantitatives, celui-ci n'est jamais mis à sec afin de limiter la perte des composés légers par volatilisation. La MOE est ensuite diluée dans 20 mL de DCM, un aliquote de 0,5mL est transvasé dans un pilulier pré-pesé, mis à sec puis pesé, dans le but de déterminer la quantité de MOE extraite.

4.2. Précipitation des asphaltènes

4.2.1. Principe

Les asphaltènes sont considérés comme étant des molécules de taille relativement importante, constituées principalement d'atomes de C, H, N, S et O (Liao *et al.*, 2009). Ces composés sont insolubles dans les solvants de type *n*-alcanes comme le *n*-heptane et le *n*-pentane. C'est cette propriété qui est utilisée pour les séparer du reste de la MOE, composée de molécules de plus petites tailles de type hydrocarbures ou résines qui constituent la fraction appelée maltènes.

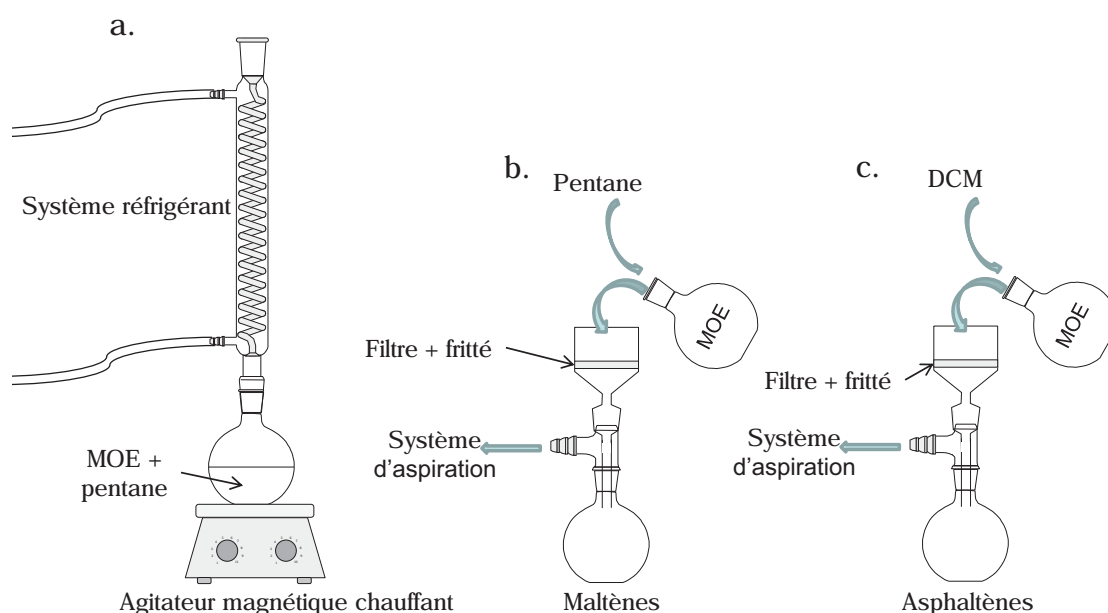


Figure 8 : Schéma du dispositif utilisé lors des différentes étapes de la précipitation des asphaltènes

4.2.2. Protocole

Une fois la masse exacte de MOE déterminée ($\sim 100\text{mg}$), celle-ci est resolubilisée dans quelques mL de DCM et transférée dans un ballon de 250mL. Le DCM est à nouveau évaporé puis 100mL de pentane est ajouté au ballon. Celui-ci est placé sous une colonne réfrigérante puis est mis à chauffer à une température voisine de l'ébullition du *n*-pentane (55°C) (Figure 8a.). Le solvant est agité à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. Une fois que le solvant commence à s'évaporer et que la première goutte est recondensée à la

base de la colonne réfrigérante, l'agitation et la chauffe sont maintenues pendant 15 minutes. Cette étape permet la solubilisation des maltènes alors que les asphaltènes restent insolubles dans le *n*-pentane.

L'échantillon est alors filtré sur un montage raccordé à un système d'aspiration et muni d'un fritté, recouvert d'un filtre en fibre de verre préalablement pesé (Figure 8b.). Le ballon et le dispositif sont alors rincés avec plusieurs volumes de *n*-pentane jusqu'à ce que le solvant récupéré soit incolore. Les maltènes ont ainsi été collectés. Le flacon de récupération est alors changé pour la récupération des asphaltènes (Figure 8c.). Ceux-ci étant solubles dans le DCM, le système est rincé avec ce solvant. La masse d'asphaltènes récupérés sur le filtre qui n'ont pas été resolubilisés est déterminée par la pesée du filtre sec.

Les maltènes et asphaltènes collectés respectivement dans le *n*-pentane et le DCM sont transférés dans des flacons préalablement pesés puis séchés sous flux d'azote. Les flacons contenant les maltènes et asphaltènes secs sont à nouveau pesés ce qui permet la détermination des quantités de maltènes et d'asphaltènes (en prenant en compte également la masse d'asphaltènes restés piégés dans le filtre) de la MOE.

4.3. Chromatographie liquide sur phase solide

La MOE, ou les maltènes dans le cas des échantillons provenant des parcelles GISFI, sont constitués de plusieurs familles de composés de polarités différentes :

- les hydrocarbures aliphatiques ou saturés qui sont apolaires,
- les hydrocarbures aromatiques qui sont de polarité intermédiaire,
- et les résines ou composés polaires qui, comme leur nom l'indique, sont polaires

4.3.1. Principe

La chromatographie liquide sur phase solide a pour but de séparer ces différentes familles de composés en jouant sur leur affinité pour la phase stationnaire et les différents solvants élués.

La phase stationnaire est constituée d'une fine poudre activée qui a la capacité d'adsorber les molécules à sa surface. Plus la polarité des molécules est élevée, plus fortement elles sont retenues par la phase stationnaire.

Dans un premier temps, la MOE ou le mélange est dissous dans un solvant apolaire et élué dans la colonne avec ce même solvant. Les molécules apolaires, qui ont le moins d'affinité pour la phase stationnaire sont alors entraînées par la phase mobile (le solvant) et collectées alors que les autres composés sont retenus sur la phase stationnaire. Des solvants de polarité croissante sont ensuite injectés successivement dans la colonne, permettant la récupération consécutive de composés de plus en plus polaires.

La chromatographie sur phase solide se déroule selon deux étapes. Une première étape est réalisée sur une colonne d'alumine et une seconde sur une colonne de silice.

4.3.2. Fractionnement pour analyses qualitatives (échantillons parcelles GISFI)

4.3.2.1. Fractionnement sur alumine

Le fractionnement est réalisé sur une masse de maltènes entre 8 et 15mg. Ceux-ci sont dilués dans quelques mL de DCM. Le volume correspondant à cette gamme de masses est ensuite transféré dans un flacon préalablement pesé, puis à nouveau séché et pesé afin de connaître la masse exacte de maltènes sur laquelle le fractionnement sera réalisé.

La première étape consiste à séparer les molécules apolaires et faiblement polaires des molécules plus polaires.

Les maltènes dissous dans quelques centaines de μL de DCM sont placés en tête de colonne d'alumine (Figure 9a.) puis élués avec du DCM jusqu'à ce que le solvant en sortie de colonne soit incolore. Les fractions aliphatiques, aromatiques ainsi que les résines plus légères et les moins polaires sont ainsi collectées (Figure 9b.).

Un mélange MeOH/DCM (1 :1, v :v) élué à travers la colonne permet ensuite la récupération des résines plus polaires et de masses plus élevées (Figure 9c.).

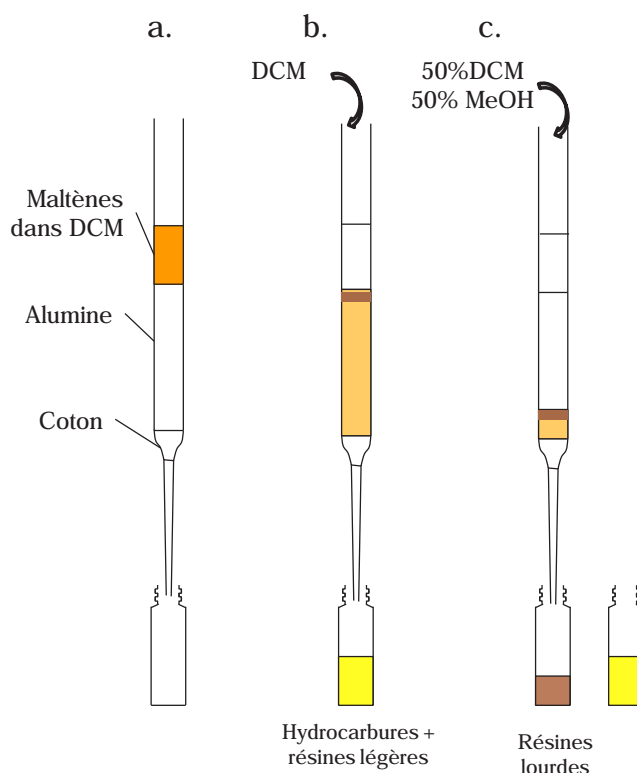


Figure 9 : Schéma du déroulement du fractionnement sur alumine

4.3.2.2. Fractionnement sur silice

Cette étape permet la séparation des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures aromatiques et des résines légères constituant la première fraction collectée lors du fractionnement sur alumine.

Le mélange d'hydrocarbures et de résines légères récupéré dans du DCM lors de l'étape sur alumine est séché puis dissous dans 300 μ L de cyclohexane. Ce mélange est injecté en tête de colonne d'alumine (Figure 10a.) puis élué avec 4,5mL de cyclohexane ce qui permet de collecter les hydrocarbures aliphatiques (Figure 10b.). Un mélange cyclohexane/DCM (2 : 1, v : v) est ensuite injecté en tête de colonne, jusqu'à ce que le solvant en sortie de colonne soit incolore. Cette étape permet la récupération des hydrocarbures aromatiques (Figure 10c.). Un mélange DCM/ MeOH (1 : 1, v : v) est ensuite injecté et les résines légères sont ensuite collectées dans le flacon contenant déjà les résines lourdes obtenues lors du fractionnement sur alumine (Figure 10d.).

Les trois fractions récupérées à l'issue du fractionnement sur silice sont ensuite séchées et pesées, permettant la détermination de la proportion de chacune de ces familles de composés dans la MOE.

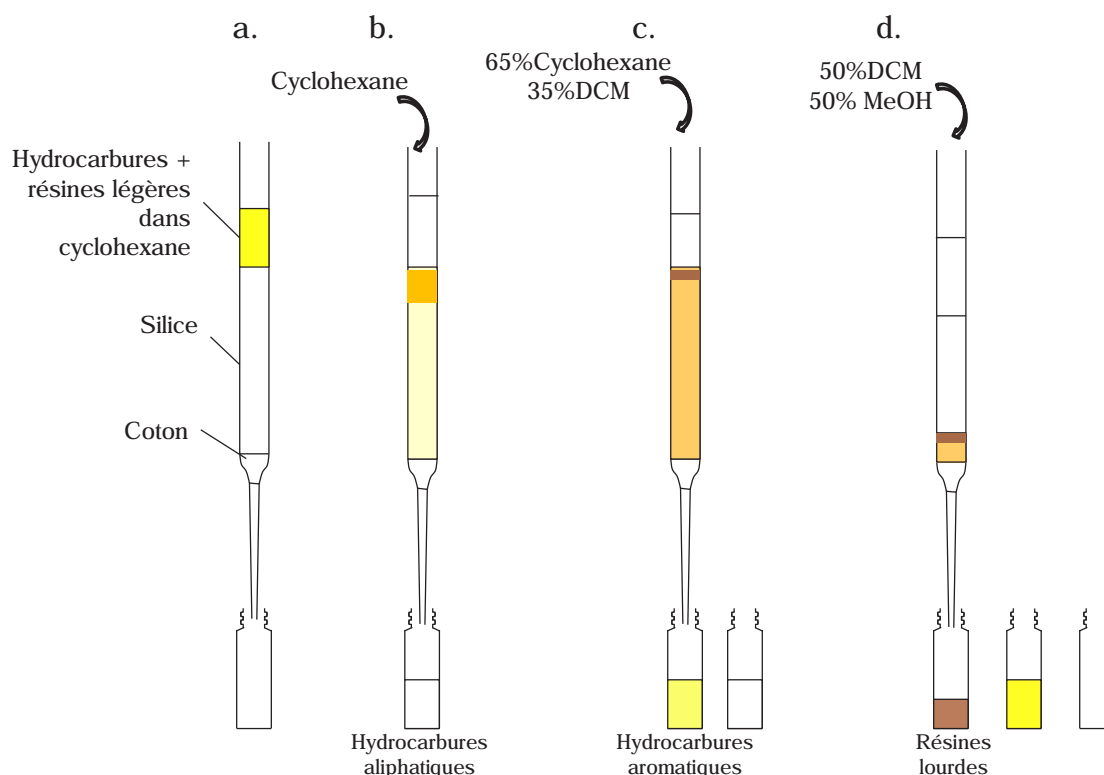


Figure 10 : Schéma du déroulement du fractionnement sur silice

4.3.3. Fractionnement pour analyses quantitatives

Le but et le principe de cette étape sont les mêmes que lors de l'analyse des échantillons des parcelles (cf. 4.3.2.). Cependant le protocole diffère légèrement. Cela est dû au fait que ces fractions sont destinées à des analyses quantitatives. Il a donc été nécessaire de prendre certaines précautions afin de limiter les pertes, en particulier des composés légers principalement dues à l'évaporation. Pour ce faire, le cyclohexane a été remplacé par l'heptane et les fractions ne sont jamais complètement séchées, ce qui nécessite une étape supplémentaire d'échange solvant.

4.3.3.1. Fractionnement sur colonne d'alumine

Cette étape consiste à séparer les hydrocarbures et composés polaires légers, des composés polaires lourds et des macromolécules polaires.

Le volume d'extrait correspondant à une masse de MOE de 12mg est prélevé. Le volume de solvant est réduit à quelques centaines de microlitres puis est fractionné sur colonne d'alumine. Le protocole est semblable à celui décrit précédemment (cf.4.3.2.1.). La première

fraction récupérée contient les hydrocarbures et les composés polaires légers, la seconde fraction contient les composés polaires lourds alors que les macromolécules polaires restent piégées sur la colonne. Les fractions obtenues ne sont pas séchées mais juste reconcentrées par évaporation des solvants sous flux d'azote.

4.3.3.2. Echange de solvant

La première fraction récupérée qui sera fractionnée lors de l'étape sur silice se trouve donc concentrée dans du DCM. Cependant la première étape de fractionnement sur silice nécessite l'utilisation d'un solvant de polarité inférieure dans le but de collecter les hydrocarbures aliphatiques.

Pour cela une étape d'échange de solvants est nécessaire. Un volume de 4mL de *n*-heptane est ajouté dans le flacon contenant la fraction diluée dans quelques centaines de microlitres de DCM. Le mélange est à nouveau concentré sous flux d'azote, la température d'ébullition du DCM (39°C) étant beaucoup plus faible que celle du *n*-heptane (98°C), le DCM s'évaporerait en premier. La fraction se retrouverait donc diluée dans du *n*-heptane. Cette étape est répétée deux fois afin qu'il ne reste aucune trace de DCM dans le flacon et au final la fraction est concentrée dans quelques centaines de microlitres de *n*-heptane.

4.3.3.3. Fractionnement sur silice

La fraction diluée dans le *n*-heptane est ensuite éluée sur la colonne de silice avec 4,5mL de ce solvant. La fraction aliphatique est ainsi récupérée. Ensuite un mélange *n*-heptane/DCM (2 : 1, v : v) est passé sur la colonne dans le but de collecter la fraction aromatique. Enfin, un mélange DCM/MeOH (1 : 1, v : v) est élué et les composés polaires légers obtenus sont réunis avec les polaires lourds récupérés lors du fractionnement sur alumine.

Les trois fractions récupérées sont diluées dans 5 mL de *n*-heptane (hydrocarbures aliphatiques) et de DCM (hydrocarbures aromatiques et composés polaires). Un aliquote de 0,5mL de chacune d'entre elles est prélevé et transvasé dans des piluliers pré-pesés. Une fois le solvant évaporé, les piluliers sont pesés une nouvelle fois dans le but de déterminer la proportion des différentes fractions.

5. ANALYSE DES FRACTIONS ORGANIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE – SPECTROMETRIE DE MASSE (GC-MS)

5.1. Principe de la GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des différents composés présents dans chaque fraction. La phase mobile est un gaz (le plus souvent H₂ ou He). Le mélange à analyser est introduit dans le circuit gazeux par vaporisation dans une chambre d'injection. La vapeur formée circule dans la colonne capillaire au contact de la phase stationnaire. Les échanges ont lieu entre ce gaz vecteur et une phase stationnaire. Les constituants du mélange à séparer se partagent entre le gaz vecteur et la phase stationnaire sur laquelle ils s'adsorbent (Figure 11). La colonne, placée dans un four à température programmable, est chauffée progressivement. Le gaz vecteur entraîne progressivement les molécules à séparer en fonction de leur taille et de leur polarité.

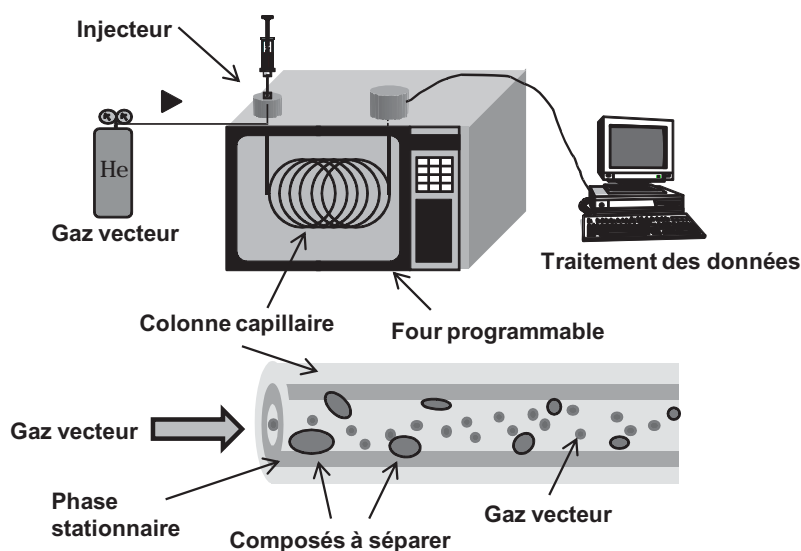


Figure 11 : Schéma du principe de la chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe est relié à un spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée (320°C). Le gaz vecteur est éliminé par pompage. Les molécules, alors partiellement

ou entièrement résolues par l'analyse chromatographique, sont amenées dans la source d'ionisation du spectromètre de masse grâce à la ligne de transfert.

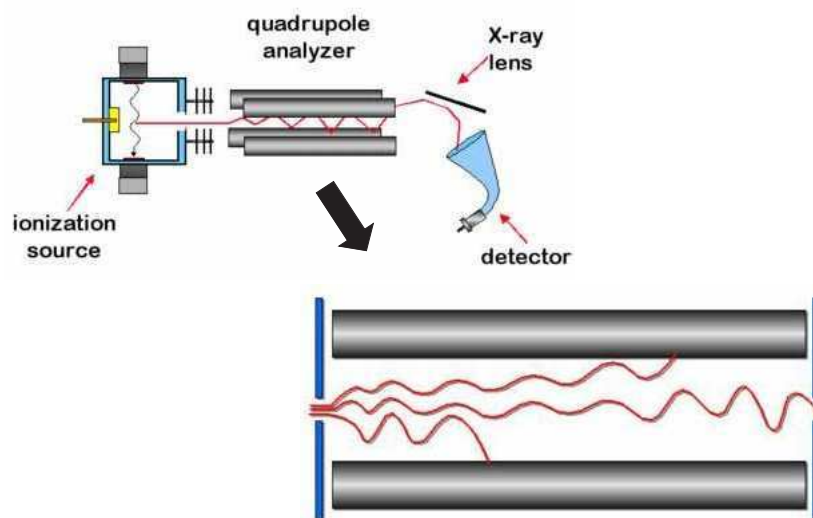


Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse à quadripôle

Le spectromètre de masse est constitué d'une chambre d'ionisation dans laquelle des filaments génèrent un faisceau d'électrons de 70eV. Ce faisceau va bombarder les molécules permettant en proportion variable soit uniquement leur ionisation ou bien leur fragmentation et ionisation. Les ions sont focalisés, accélérés et passent dans l'analyseur du spectromètre de masse qui est un quadripôle (Figure 12).

Le quadripôle est formé de quatre barreaux sous tension. En y entrant, les ions ont un cheminement parallèle aux barreaux et une vitesse constante. Les ions sont soumis à des oscillations complexes, perpendiculaires à leurs trajets. Ils sont sélectionnés en fonction de leur rapport m/z . Pour chaque fragment ionique, il existe une oscillation stable qui permettra au fragment de passer au travers du quadripôle et être détecté par le multiplicateur d'électrons. Toutes les fréquences d'oscillation vont être balayées, permettant d'obtenir la répartition de tous les fragments formant appelée fragmentogramme qui est caractéristique d'une molécule donnée.

5.2. Protocole d'analyse

5.2.1. Analyse des fractions organiques

Dans le cas de l'analyse des fractions, l'appareil utilisé est un chromatographe Hewlett Packard GC5890 avec un injecteur split-splitless. La séparation chromatographique est réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue DB-5MS J&W Scientific (d'une longueur de 60m, d'un diamètre de 0.25mm et avec une épaisseur de film de 0.1 μ m) à phase non polaire (5% phenyl-methylpolysiloxane) selon le programme de température suivant :

- de 70°C à 130°C à 15°C.min⁻¹
- de 130°C à 315°C à 3°C.min⁻¹
- un palier de 15 min à 315°C.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit constant de 1,4 mL.min⁻¹.

Le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse HP 5971.

5.2.1.1. Analyses qualitatives

Avant d'être injectées, les fractions aromatiques et saturées sont dissoutes dans du n-hexane à une concentration de 4mg.mL⁻¹. Les composés polaires eux sont dissous dans du DCM à une concentration de 16mg.mL⁻¹. Comme ces composés sont difficiles à analyser justement à cause de leur caractère polaire, un traitement préalable de silylation est nécessaire avant injection. Cela consiste à substituer l'hydrogène actif par un groupe triméthylsilyl. Pour cela un mélange BSTFA (N, O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide)/TMCS (triméthylchlorosilane) est ajouté à la fraction polaire(1 :1, v : v) puis placé à l'étuve pendant 15 minutes à 60°C.

Les alcools et les acides carboxyliques silylés forment ainsi respectivement des triméthylsilyl éthers et triméthylsilyl esters (Figure 13).

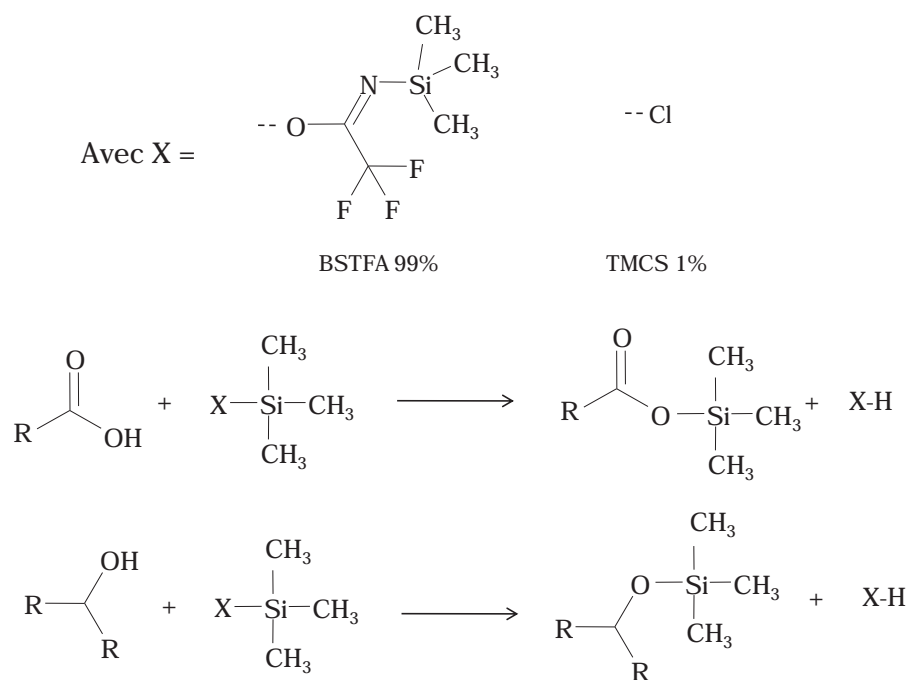


Figure 13 : Silylation d'un acide carboxylique et d'un alcool

5.2.1.2. Analyses quantitatives

Une petite quantité (précisément mesurée) de chaque fraction est prélevée, les standards internes sont ajoutés : 2 µg de n-alcanes perdeutérés à la fraction aliphatique, 4 ou 8 µg de HAP perdeutérés à la fraction aromatique et à la fraction polaire qui sera en plus silylée. Les échantillons sont ensuite injectés sur un chromatographe Hewlett Packard GC5890 couplé au spectromètre de masse HP 5971 décrit précédemment. Le même programme de température est utilisé.

5.2.2. Dosage des HAP

Les injections ont été réalisées sur un GC Agilent Technologies muni d'une colonne DB 5-MS (longueur : 60 m, diamètre interne : 0,25 mm) couplé à un spectromètre de masse Agilent Technologies 5973 *Inert* suivant le même programme de température que précédemment.

5.3. Quantification par GC-MS

Afin de pouvoir effectuer une quantification des molécules identifiées, les appareils ont été préalablement calibrés à l'aide d'une solution contenant un mélange des 16 HAP réglementaires, de cinq HAP oxygénés (fluorénone, anthraquinone, périnaphténone, benzanthrone, benzanthracènedione), de deux HAP azotés (carbazole et acridine) et de *n*-alcanes allant du *n*-C₁₀ au *n*-C₄₀, sans le *n*-C₃₉, avec également le pristane et le phytane qui sont deux isoprénoïdes. Les standards internes utilisés sont un mélange de cinq HAP deutérés fournis par Cluzeau® utilisés comme standards internes (naphtalène-d8, acénaphtène-d10, phénanthrène-d10, chrysène-d12, pérylène-d12) et des *n*-C₁₆, *n*-C₂₀, *n*-C₂₄ et *n*-C₃₀ perdeutérés.

Dans le cas de l'analyse des échantillons issus des expériences d'incubation. D'autres molécules que celles calibrées sont également quantifiées, notamment des HAP alkylés ou oxygénés. La quantification de ces composés passe par l'approximation des coefficients de corrélation à partir des coefficients de molécules structurellement proches

5.3.1. Principe de la quantification par GC-MS

La réponse (l'aire) d'un composé détecté en GC-MS est proportionnelle à sa concentration dans la solution analysée. Celle-ci est également fonction de différents paramètres, comme la molécule, les effets de matrices (environnement de la molécule) ainsi que le détecteur utilisé. L'équation suivante est ainsi obtenue :

(Équation 2)
$$\text{Aire}_M = a_M \cdot [M] + b_M$$

Avec :

- Aire_M = l'aire du pic de la molécule M sur le chromatogramme
- [M] = la concentration de la molécule M
- a_M = le facteur de réponse pour la molécule M
- b_M = constante

L'ajout de standards internes, qui sont des molécules « artificielles », chimiquement et structurellement proches du composé à doser, permettent de s'affranchir de l'effet de matrice qui peut interférer de manière importante lors de l'analyse. La même équation pour le standard interne peut également être obtenue :

(Équation 3)
$$\text{Aire}_{SI} = a_{SI} \cdot [SI] + b_{SI}$$

avec

- Aire_{SI} = l'aire du pic du standard interne sur le chromatogramme
- [SI] = la concentration du standard interne
- a_{SI} = le facteur de réponse du standard interne
- b_{SI} = constante

Les réponses étant relatives lors d'une même analyse, le rapport de ces deux équations donne donc (Équation 4):

(Équation 4)
$$\text{Aire}_M / \text{Aire}_{SI} = a \cdot [M] / [SI] + b$$

Les deux molécules subissant les mêmes effets de matrice, a n'est plus fonction que de la molécule M, du standard interne SI et du détecteur.

Lors de la calibration, la molécule M à doser est injectée à différentes concentrations. Les concentrations [SI] et [M] sont donc connues, les aires Aire_{SI} et Aire_M sont obtenues lors de l'analyse ce qui permet de tracer une droite de calibration $\text{Aire}_M / \text{Aire}_{SI} = f([M] / [SI])$ permettant l'obtention des paramètres a et b.

Les constantes obtenues lors de la calibration ne sont valables que pour la molécule M, le standard SI et le détecteur utilisés.

5.3.2. Calibration de l'appareil

Des solutions de 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6, et 8 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ en HAP, HAP oxygénés et azotés ont été préparées. Dans celles-ci, les concentrations en standard interne sont de 4 ppm.

Ces solutions ont été préparées dans de la verrerie jaugée certifiée, avec du chloroforme et conservées au congélateur à -18°C , dans des flacons capillaires afin d'éviter toute évaporation.

5.3.3. Dosage des molécules

Les standards internes sont ajoutés en quantité connue à l'extrait réservé au dosage des HAP. Etant à volume constant, l'(Équation 4 devient alors :

$$\text{(Équation 5)} \quad \text{Aire}_M/\text{Aire}_{SI} = a \cdot m_M/m_{SI} + b$$

Avec

- m_M = la quantité en masse de molécules M dans la solution
- et m_{SI} = la quantité en masse de standard interne dans la solution

Dans l'(Équation 5 m_M est alors la seule inconnue et on a :

$$\text{(Équation 6)} \quad m_M = (\text{Aire}_M/\text{Aire}_{SI} - b) \cdot m_{SI}/a$$

La valeur obtenue est ensuite corrigée par les différents facteurs de dilution afin d'obtenir la concentration en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon sec.

6. COMPTAGE DE LA MICROFLORE CULTIVABLE TOTALE ET DEGRADANT LES HAP

Le nombre de bactéries cultivables totales et dégradantes (Binet *et al.*, 2000) a été déterminé pour l'inoculum et pour chacun des flacons récupérés après 9 mois d'expérience.

6.1. Suspension – dilution

La mise en suspension est réalisée de la même façon que pour l'extraction de l'inoculum. 1 g d'échantillon est mis à agiter pendant une heure avec 6 g de billes de verre et 10 mL d'eau enrichie en NaCl préalablement autoclavés. Une série de cinq suspensions/dilutions est ensuite réalisée dans une solution de NaCl à 8,5‰.

Les incubations sont réalisées en plaques de microtitration de 96 puits.

6.2. Comptage de la microflore totale cultivable

Les bactéries hétérotrophes totales cultivables sont dénombrées en ajoutant dans chaque puits 200µL de milieu stérile Nutrient Broth (NB) à 1g.L⁻¹ et 25µL de suspension décrite ci-dessus.

24 puits sont utilisés par dilution. Une plaque de microtitration peut ainsi contenir 3 dilutions, séparées par une rangée de 8 puits ne contenant que le milieu.

Les plaques de microtitration sont mises à incuber pendant une semaine à 28°C à l'obscurité.

Au bout d'une semaine, la densité optique à 620nm de chaque puits est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre CERES UV 900C Bio-tek instruments pour l'inoculum et sur un SAFAS Xenius FLX) pour les échantillons biodégradés.

6.3. Comptage de la microflore cultivable dégradant les HAP

Une solution d'un mélange de 4 HAP est préalablement réalisée. Pour cela, 9 mg d'anthracène, 9mg de fluoranthène, 9mg de fluorène et 90mg de phénanthrène sont dissous dans 6mL d'hexane à 40°C par agitation.

Chaque puits reçoit 10µL de ce mélange puis le *n*-hexane est évaporé sous hotte. Chaque puits reçoit ensuite 200µL de milieu stérile Bushnell Haas à 3,27 g.L⁻¹, enrichi en NaCl 8,5‰ ainsi que 25µL de suspension. On utilise également 24 puits par dilution, séparés par une rangée de 8 puits ne contenant que le milieu.

Les plaques de microtitration sont mises à incuber pendant deux semaines à 28°C à l'obscurité.

La présence de microflore dégradante est évaluée en mesurant l'apparition dans les puits d'une coloration variant du jaune au brun. Celle-ci résulte de l'accumulation de produits de dégradation des HAP. Après deux semaines, la densité optique à 405 et à 620 nm est mesurée dans chaque puits à l'aide d'un spectrophotomètre CERES UV 900C Bio-tek instruments pour l'inoculum et sur un SAFAS Xenius FLX pour les échantillons biodégradés.

7. DOSAGE DU CO₂

Le CO₂ généré suite à la dégradation des composés organiques a été mesuré tout au long des expériences d'oxydation abiotique et de biodégradation.

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur infrarouge BINOS 1004. Ce dernier permet de déterminer la concentration d'un gaz dans un mélange gazeux par mesure photométrique de l'absorption, par ce gaz, d'une radiation spécifique. Elle est de 2325,6 cm⁻¹ dans l'infrarouge pour le CO₂.

La valeur obtenue est en ppmv. Pour convertir cette valeur en C_{CO2} (‰) du carbone organique, il est nécessaire d'effectuer le calcul suivant :

$$\text{(Équation 7)} \quad C_{\text{CO}_2} (\text{‰ de Corg}) = (X \times M_m \times V / 22,4 \cdot 10^3) / \text{Corg} \times F$$

Avec

- X : valeur lue en ppmv
- M_m : masse molaire du carbone : 12 g/mol
- V : volume d'atmosphère dans le flacon
- Corg : carbone organique de l'échantillon (en µg.g⁻¹ ou en mg.kg⁻¹ de sol)

- F : facteur de dilution : 42,86 (déduit du volume de la boucle d'injection).

Des mesures ont été effectuées après une semaine d'expérience d'oxydation puis toutes les deux semaines.

L'intervalle entre les mesures lors de la biodégradation a évolué au cours de l'expérience. Durant les premiers jours, le CO₂ a été dosé quotidiennement puis les mesures se sont espacées avec le ralentissement de l'activité des microorganismes.

Dans les deux cas, les flacons ont été aérés 1h sous hotte après chaque mesure de CO₂ afin que le manque d'oxygène dans les flacons ne soit pas un facteur limitant.

8. ANALYSE DE LA MOE PAR CHROMATOGRAPHIE A PERMEATION DE GEL (GPC)

L'analyse est réalisée sur une chaîne de chromatographie liquide équipée d'une colonne à perméation de gel (GPC) (Figure 14). Cette technique de séparation est appelée chromatographie d'exclusion stérique (en anglais size exclusion chromatography ou SEC).

8.1. La chaîne de chromatographie liquide (LC)

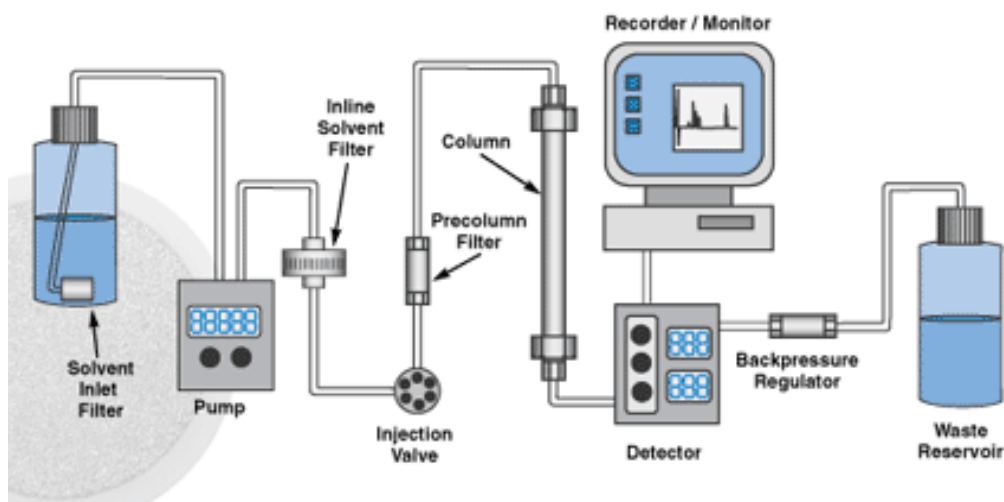


Figure 14 : Schéma d'une chaîne HPLC

Le liquide qui constitue la phase mobile circule dans le système chromatographique à l'aide d'une ou de plusieurs pompes. Des tubes en acier inoxydable, en Téflon, en PEEK ou en silice fondue permettent de relier la ou les pompes à l'injecteur chromatographique.

La phase mobile est souvent composée de plusieurs solvants (tétrahydrofurane (THF), MeOH, acétonitrile, eau...). Ces solvants sont dégazés à l'aide d'un dégazeur en ligne afin d'en retirer l'air dissous qui pourrait former des bulles. Celles-ci peuvent gêner la progression du liquide dans les tubes (mauvais débits) et créer des faux pics ou artéfacts au niveau du détecteur. Dans une élution avec deux pompes, un mélangeur est aussi nécessaire afin d'obtenir une phase mobile homogène.

Après l'injecteur, est placé un compartiment colonne dont la température est régulée (effet Peltier) qui contient une colonne chromatographique (cylindre rempli par la phase stationnaire) et permet la séparation. La colonne est suivie d'un détecteur chromatographique (UV, barrette de diode, fluorimètre, réfractomètre...). Un ordinateur complète ce dispositif, pour la commande du système chromatographique, ainsi que l'acquisition et le traitement des données.

L'analyse met en œuvre plusieurs étapes :

- préparation de l'échantillon par l'opérateur
- injection
- séparation chromatographique
- détection

La solution à analyser est préparée dans un solvant ou un mélange de solvant similaire à celui circulant dans le système. Il introduit une faible quantité de ce mélange dans une boucle d'injection, puis commence l'acquisition. La boucle est alors reliée dans l'injecteur au reste du système, provoquant le passage des molécules jusqu'en tête de colonne chromatographique. Cette colonne, est remplie d'une phase stationnaire, qui permettra de séparer les molécules en fonction de certaines de leurs propriétés respectives (taille, polarité, hydrophilie, affinité,...). Les molécules sortiront ainsi de la colonne à différents temps de rétention, suivant leurs interactions avec la phase stationnaire et la phase mobile, et seront détectées, par le détecteur, là aussi, en fonction de certaines de leurs propriétés.

Lors de nos analyses, c'est le détecteur à barrettes de diode (DAD) qui a été utilisé.

Un détecteur DAD permet de déterminer l'absorbance de la phase mobile sur une gamme de longueurs d'ondes. Cela permet l'obtention de spectres tridimensionnels (temps, longueur d'onde, absorbance).

8.2. La colonne GPC

Contrairement aux méthodes de chromatographie d'affinité, le principal phénomène physique permettant la séparation des différentes molécules n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais sur la taille des molécules en solution (leur volume hydrodynamique).

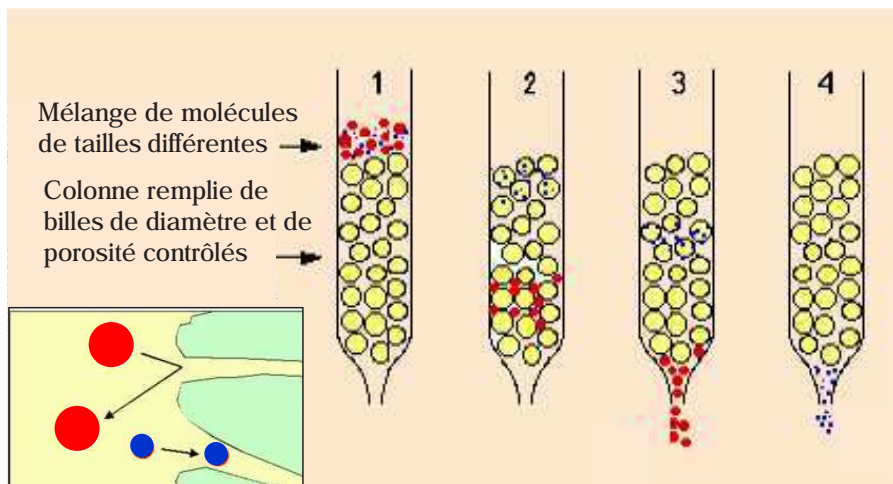


Figure 15 : Schéma du principe de la GPC

Suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer dans les pores de la phase stationnaire, un gel polymère dont sont remplies les colonnes. Ainsi, les molécules les plus petites sont davantage retenues que les plus grosses (Figure 15), d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. Chaque colonne possède un domaine de séparation spécifique. En sortie de colonne, des détecteurs (réfractomètre, diffusion de lumière, viscosimètre) fournissent des données relatives aux molécules sortant de la colonne à un instant donné.

8.3. Appareillage

Les analyses ont été réalisées sur une colonne pLgel mixed E (Varian) montée sur une chaîne HPLC Hewlett Packard équipée d'un dégazeur à vide G1322A Series HP 1100, d'une pompe binaire G1312A HP Series 1100, d'un passeur automatique d'échantillon G1329A HP Series 1200, d'une enceinte à colonne à régulation thermostatique G1316A HP Series 1100, et d'un détecteur DAD G1315A HP Series 1100. Le tout est relié à un ordinateur à l'aide d'une interface, sur lequel est installé le logiciel d'acquisition et de traitement des données Chemstation Rev. B.02.01.

L'appareil a été préalablement calibré à l'aide d'un mélange de polymères Easycal PS-L Polystyrene Kit de chez Varian, permettant un étalonnage de masses allant de 162 à 38600 da. La calibration permet d'obtenir une distribution des masses de l'échantillon (Figure 16).

Les échantillons ont été dilués dans du THF à 1mg.mL⁻¹. Le même solvant a été élué dans le système de chromatographie à un débit de 1mL.min⁻¹. La colonne a été maintenue à une température de 25°C lors des analyses.

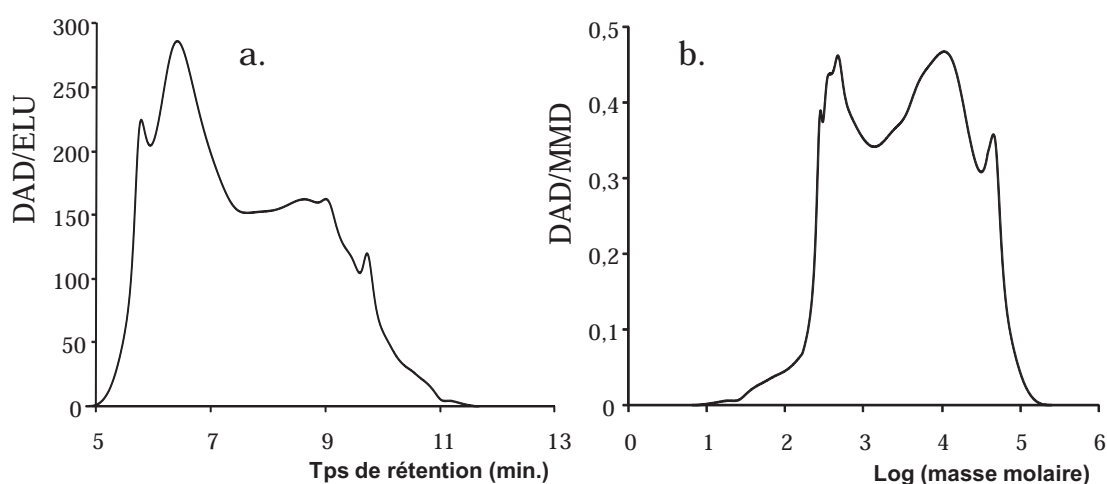


Figure 16 : Exemple de courbes obtenues en GPC avec le chromatogramme (a.) et l'équivalent en distribution de masses (b.)

9. ANALYSES FONCTIONNELLES DE LA MOE PAR MICROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

9.1. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise.

L'infrarouge moyen concerne les rayonnements de longueurs d'ondes comprises entre 2,5 et 25 μm ou de nombres d'ondes variant de 4000 à 400 cm^{-1} . Un spectre infrarouge se comporte de bandes d'absorption. Elles correspondent aux différents modes vibratoires des molécules (Tableau 6).

Ces vibrations peuvent être de deux sortes : celles dites d'élongation (Figure 17) et celles dites de déformation (Figure 18 et Figure 19).

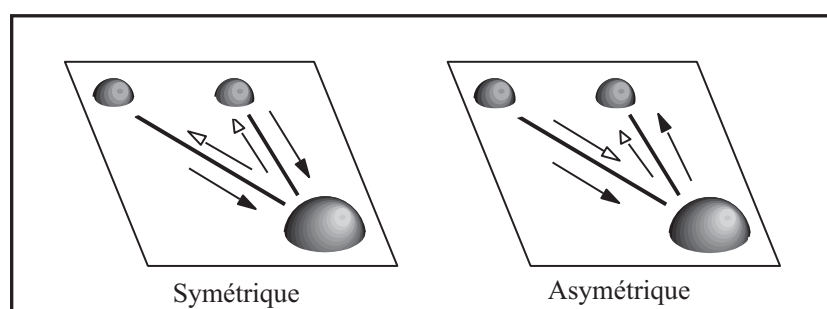


Figure 17 : Vibrations d'élongation (ν) symétriques et asymétriques pour un vibreur constitué de trois atomes

Les vibrations d'élongation peuvent être symétriques ou asymétriques, elles sont symbolisées par la lettre ν .

Les vibrations de déformation dans le plan de la molécule sont symbolisées par la lettre δ . Elles peuvent être de cisaillement ou de rotation (Figure 18)

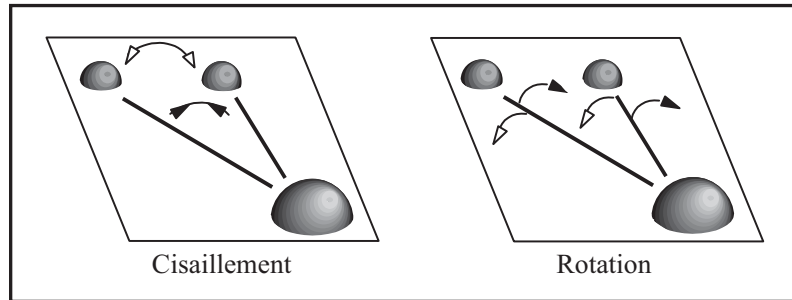


Figure 18 : Vibrations de déformation dans le plan de la molécule (δ), de cisaillement et de rotation, dans le cas d'un vibreur constitué de trois atomes

Les vibrations de déformation peuvent également se trouver en dehors du plan de la molécule, elles sont notées γ . Elles peuvent être soit de balancement, soit de torsion (Figure 19).

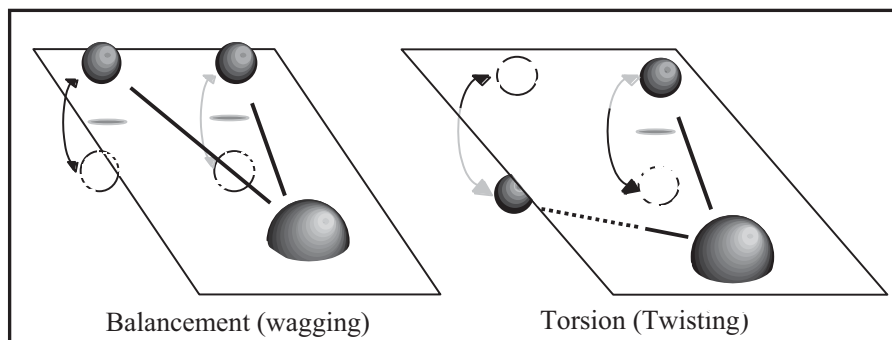


Figure 19 : Vibrations de déformation hors du plan de la molécule (γ), de balancement et de rotation, dans le cas d'un vibreur constitué de trois atomes

Tableau 6 : Attribution des principales bandes d'absorbance en μ IRTF

Position (cm ⁻¹)	Groupements	Type de vibration	Symbole
3700-3100	O-H	Elongation	v O-H
3100-3000	C-H aromatiques	Elongation	v C-H aro
3000-2800	C-H aliphatiques	Elongation	v C-H ali
~ 2890	CH	Elongation	v C-H
~ 2960	CH ₃	Elongation asymétrique	v as CH ₃
~ 2870	CH ₃	Elongation symétrique	v s CH ₃
~ 2920	CH ₂	Elongation asymétrique	v as CH ₂
~ 2850	CH ₂	Elongation symétrique	v s CH ₂
1745-1730	C=O (esters et aldéhydes)	Elongation	v C=O
1710-1705	C=O (carboxyles et cétones)	Elongation	v C=O
1620-1590	C=C	Elongation	v C=C
1470-1440	CH ₃ +CH ₂	Déformation dans le plan	δ CH ₃ +CH ₂
1390-1360	CH ₃	Déformation dans le plan	δ CH ₃
1290-1000	C-O (ethers, esters, alcools)	Elongation	v C-O
	O-H	Déformation dans le plan	δ O-H
900-700	C-H (aromatiques)	Déformation hors du plan	γ C-H aro
~ 875	1 H	Déformation hors du plan	γ 1 H
~ 830	2 H adjacents	Déformation hors du plan	γ 2 H
~ 750	4 H adjacents	Déformation hors du plan	γ 4 H
~ 720	(CH ₂) _n n>4	Rotation	r CH ₂

9.2. L'appareillage

L'appareillage utilisé se trouve au Laboratoire Environnement et Minéralurgie à Vandoeuvre Lès Nancy. Il est constitué d'un spectromètre infrarouge Bruker IFS 55 couplé à un microscope Multipurpose Bruker IR microscope doté d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

L'objectif utilisé pour les analyses micro-IRTF est un objectif REFLACHROMAT de grossissement X15. Les spectres sont enregistrés dans les conditions suivantes :

- Taille de la zone analysée $\times 60 \mu\text{m}$,
- 64 accumulations (32 s),
- Résolution spectrale 4 cm^{-1} ,
- Gain = 4.

Les spectres obtenus sont corrigés par rapport à un spectre de référence enregistré dans les mêmes conditions analytiques sur une fenêtre de diamant propre.

Une petite quantité d'échantillon est déposée à l'aide d'une spatule sur une fenêtre en diamant (le diamant n'absorbe pas dans la gamme de longueur d'onde de l'infrarouge). Les spectres obtenus sont corrigés par rapport à un spectre de référence enregistré dans les mêmes conditions analytiques sur une fenêtre de diamant propre.

9.3. Méthode d'intégration des bandes infrarouges

Les surfaces des bandes infrarouges majeures (Figure 20 et Tableau 6) ont été quantifiées à l'aide du logiciel OMNIC (logiciel Nicolet). Pour une meilleure qualité d'intégration, plusieurs spectres sont enregistrés pour le même échantillon. Chacun des spectres est ensuite intégré, les résultats obtenus étant moyennés.

Le calcul des aires des bandes infrarouges majeures permet de déterminer des rapports d'abondance utilisés afin de caractériser la fonctionnalisation des échantillons analysés.

L'abondance relative de chacune des bandes est calculée par rapport à la somme des bandes organiques intégrées.

Le rapport $\nu\text{CH}_3/\nu\text{CH}_2$ peut également être calculé mais nécessite une déconvolution préalable du massif $\nu\text{C-H}$ aliphatiques.

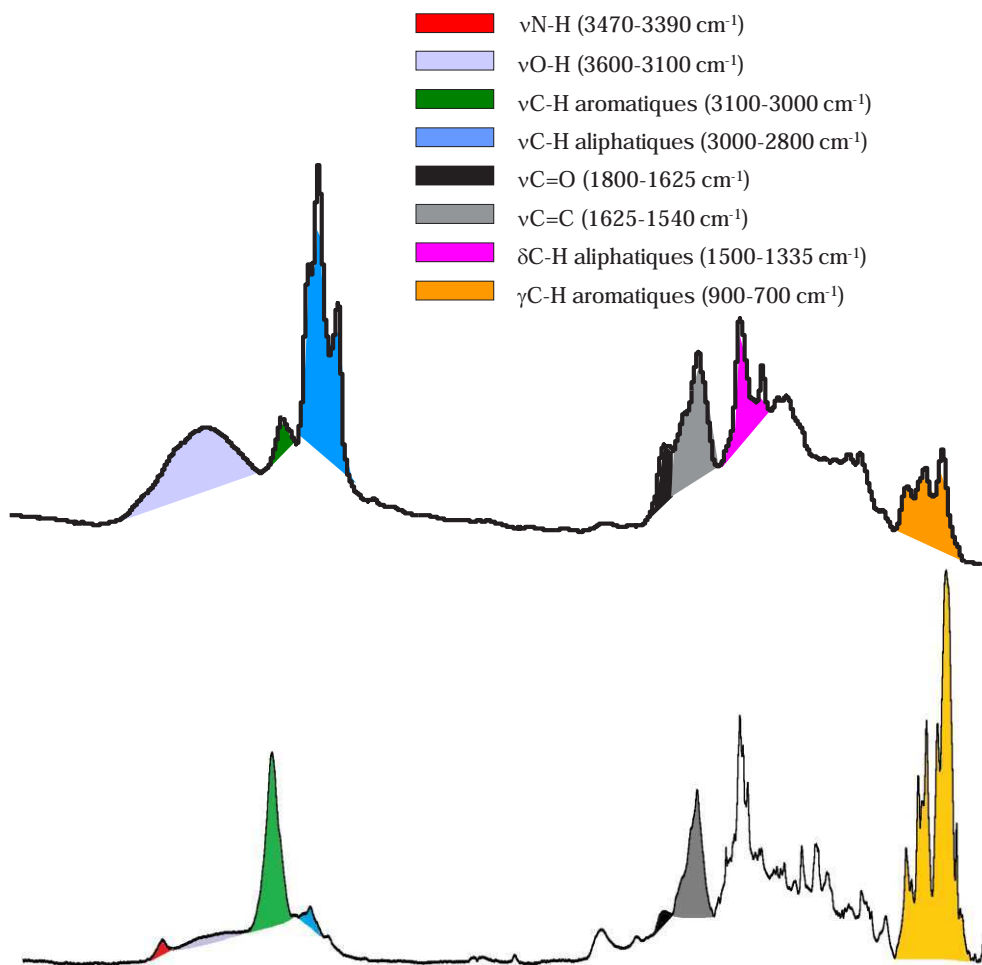


Figure 20 : Principe d'intégration des bandes organiques majeures

10. DOSAGE DU CUIVRE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

10.1. Principe de la spectrophotométrie

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété qu'ont certaines molécules d'absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-Visible. Un faisceau lumineux à une longueur d'onde déterminée, est envoyé sur une cuve contenant l'échantillon. L'intensité du signal lumineux transmis est mesurée par un détecteur puis enregistrée par un système d'acquisition (Figure 21)

Partie II : Echantillons et méthodes analytiques

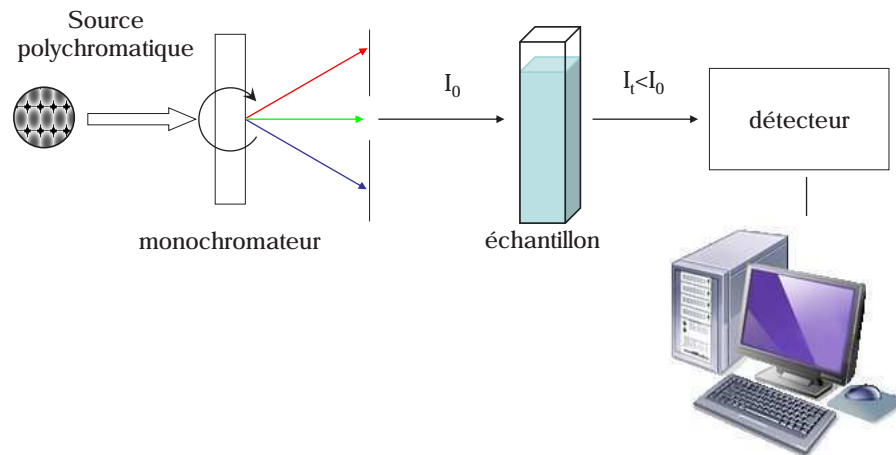


Figure 21 : Schéma du principe de mesure par spectrophotométrie

L'appareil donne la densité optique (DO) ou l'absorbance (A) de la solution de la manière suivante :

$$\text{(Équation 8)} \quad A = DO = \log(I_0/I_t)$$

Avec :

- A = absorbance
- DO = densité optique
- I_0 intensité du faisceau incident
- I_t = intensité du faisceau transmis

Dans la plupart des cas, on peut appliquer la loi de Beer-Lambert définie de la manière suivante :

$$\text{(Équation 9)} \quad I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot l \cdot c}$$

Avec :

- I_t : intensité lumineuse transmise après la traversée de l'échantillon,
- I_0 : intensité lumineuse du faisceau incident,
- ϵ : coefficient d'extinction molaire décimal en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,
- l : longueur du chemin optique en cm,
- c : concentration en $mol \cdot L^{-1}$.

L'absorbance s'écrit donc de la manière suivante :

(Équation 10) $A = DO = \varepsilon.l.c$

L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration.

10.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Thermoscientific Helios γ . Il est équipé de deux lampes, une lampe au tungstène et une lampe au deutérium, permettant de balayer des longueurs d'ondes respectivement dans le domaine de l'UV et du visible (de 190 à 1100nm). Le spectrophotomètre est muni d'un détecteur photodiode en silicone. L'incrément est de 1nm, la répétabilité de 0,2nm et la bande passante de 2 nm.

Les cuves utilisées pour les mesures d'absorbance sont des cuves en quartz QS, de trajet optique de 10mm.

10.3. Dosage du cuivre et réactif

Le dosage du cuivre a été effectué à l'aide des réactifs contenus dans le Kit Spectroquant®. Le cuivre libre en solution forme un complexe bleu avec le réactif, dont l'absorbance maximum est mesurée 599nm. Ce réactif permet le dosage du cuivre dans le domaine de mesure compris entre 0,1 et 6mg.L⁻¹ de cuivre (dans une cuve de 10mm).

La calibration du spectrophotomètre pour le dosage du cuivre avec le réactif a été effectuée pour 12 concentrations allant de 2.10⁻⁶M à 9.10⁻⁵M. Pour chaque concentration trois répétitions ont été effectuées. La validité des résultats a été testée en comparant des valeurs obtenues suite au dosage du cuivre de certains échantillons par ICP-AES (réalisé au SARM de Vandoeuvre-lès-Nancy).

Les solutions dosées trop concentrées ont été diluées afin que les teneurs en cuivre se situent dans la gamme de la calibration.

L'utilisation du réactif nécessite un pH de la solution compris entre 4 et 10. Lors du dosage du cuivre des solutions obtenues lors des expériences de sorption, un ajustement à l'aide de NaOH et de HNO₃ a donc été effectué si nécessaire.

11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Binet, P., Portal, J. M. and Leyval, C. (2000). Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology and Biochemistry* **32**(14): 2011-2017.
- Liao, Y., Geng, A. and Huang, H. (2009). "The influence of biodegradation on resins and asphaltenes in the Liaohe Basin." *Organic Geochemistry* **40**(3): 312-320.
- Luthy, R. G., Dzombak, D. A., Peters, C. A., Roy, S. B., Ramaswami, A., Nakles, D. and Nott, B. R. (1994). "Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites." *Environmental Science and Technology* **28**(6): 266A-276A.

PARTIE III : EVOLUTION *IN-SITU*

D'UN SOL DE COKERIE EN CONTEXTE

D'ATTENUATION NATURELLE

Sommaire de la Partie III

1. Introduction	143
2. Résultats	144
2.1. Evolution de la quantité de MOE	144
2.2. Analyse qualitative de la MOE.....	145
2.2.1. Composition de la MOE.....	145
2.2.2. Analyse moléculaire des hydrocarbures aliphatiques	146
2.2.3. Les hydrocarbures aromatiques.....	147
2.2.4. Les résines	147
2.3. Quantification des HAP	157
3. Discussion.....	158
4. Conclusion	160
5. Références bibliographiques.....	162

PARTIE III : EVOLUTION *IN-SITU* D'UN SOL DE COKERIE EN

CONTEXTE D'ATTENUATION NATURELLE

1. INTRODUCTION

L'atténuation naturelle est un phénomène qui se déroule sur le long terme et est susceptible de diminuer les teneurs en polluants à travers différents processus (biodégradation, lixiviation, oxydation abiotique, stabilisation...). Cette atténuation naturelle peut être assistée, par la mise en place de couvert végétaux favorisant l'extraction (Schwartz *et al.*, 1999; Schwartz *et al.*, 2003), ou la stabilisation (Wong, 2003) des éléments métalliques ainsi que la dégradation des micropolluants organiques (Alkorta and Garbisu, 2001). Cette dégradation peut être amplifiée par la présence de champignons mycorhiziens, qui se développent en association avec les plantes, au niveau des racines (Joner *et al.*, 2001; Joner and Leyval, 2003).

L'efficacité de ce type de traitement dépend de nombreux paramètres. Afin de mieux comprendre l'évolution de sols et les différentes interactions intervenant lors de l'atténuation naturelle, assistée ou non, un dispositif de parcelles lysimétriques a été mis en place sur le site de la station expérimentale du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles) à Homécourt (Meurthe et Moselle, France).

Ce dispositif comporte 24 parcelles de 6 modalités différentes :

- - Non plantées non désherbées (végétation spontanée)
- - Non plantées désherbées (désherbage manuel)
- - Plantées (*Thlaspi caerulescens*)
- - Plantées (*Medicago sativa*)
- - Plantées et mycorhizées (*Medicago sativa* + *Glomus intraradices*)

- - Terres thermodésorbées, plantées (*Medicago sativa*). Ces parcelles ont été mises en place afin de déterminer l'influence sur le long terme d'un tel traitement de dépollution.

Ces parcelles sont étudiées dans le but de comprendre le devenir des polluants du sol et de préciser les mécanismes impliqués dans l'évolution au long terme des contaminants. L'influence des diverses espèces végétales et de microorganismes associés, qui peuvent jouer un rôle dans la stabilisation ou la dégradation des polluants, est également étudiée.

Notre but ici est de déterminer l'impact de l'atténuation naturelle sur le compartiment organique et plus particulièrement sur les HAP. Les échantillons étudiés concernent les prélèvements initiaux jusqu'aux prélèvements d'automne 2009 (à raison de deux prélèvements par an) dont la matière organique extractible a été caractérisée et les HAP quantifiés.

2. RESULTATS

2.1. Evolution de la quantité de MOE

Pour chaque modalité et pour chaque prélèvement, un échantillon moyen a été réalisé, lyophilisé et extrait au dichlorométhane. Les quantités de MOE obtenue ne montrent pas d'évolution logique au cours du temps et aucune tendance particulière n'est observée (Figure 1). La quantité de MOE des parcelles avec la terre thermodésorbée montrent des valeurs 10 fois inférieures aux terres non traitées.

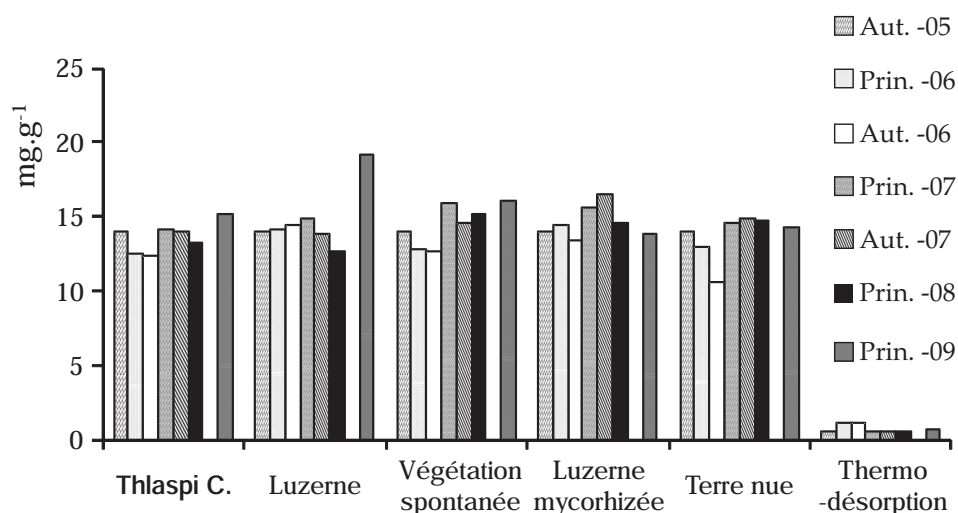


Figure 1 : Evolution des quantités de MOE des différentes parcelles

2.2. Analyse qualitative de la MOE

2.2.1. Composition de la MOE

Les proportions des différentes familles de composés ont été déterminées après fractionnement sur microcolonnes (Figure 2). Si les proportions de résines n'évoluent pas de façon marquée, une diminution de la proportion des hydrocarbures au profit de la fraction asphalténique est observée. C'est le cas pour toutes les parcelles contenant de la terre non traitée, qu'elles soient plantées ou non.

Dans le cas des parcelles avec terre thermodésorbée, l'évolution n'est pas aussi nette mais une légère diminution des proportions des hydrocarbures au profit des résines et des asphaltènes est cependant observée.

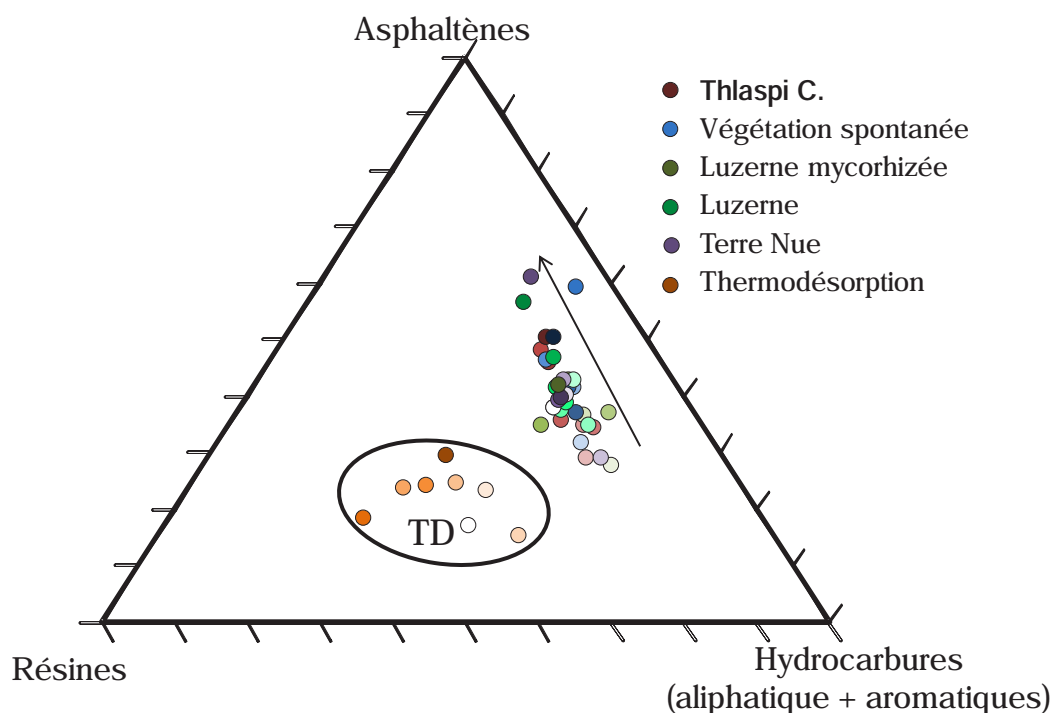


Figure 2 : Evolution des proportions d'asphaltènes, de résines et d'hydrocarbures dans la MOE des parcelles (les dates de prélèvement sont figurées en dégradé de couleur, les plus claires représentant les prélèvements initiaux)

2.2.2. Analyse moléculaire des hydrocarbures aliphatiques

Cette fraction est très nettement dominée par les *n*-alcane dont les chromatogrammes sont représentés (Figure 3). Aucune évolution marquée n'est constatée pour les parcelles plantées avec *Thlaspi C.* et non plantées entre la mise en place et le dernier prélèvement. En revanche, une augmentation de l'abondance relative des pics de *n*-alcane à longue chaîne, à nombre de carbone impair est observée pour toutes les autres parcelles plantées. Cette évolution est nettement plus marquée pour les parcelles contenant la terre thermodésorbée.

Afin de déceler des variations plus fines, différents rapports moléculaires ont été calculés à partir des aires des pics des chromatogrammes (Figure 4). Ces rapports, *n*-alcane sur UCM (Unresolved Complex Mixture), CPI (Carbon Preference Index), *n*-C₁₇/Pristane, *n*-C₁₈/Phytane, LMW/HMW (Low Molecular Weight / High Molecular Weight), sont couramment utilisés en tant qu'indicateurs de biodégradation et d'origine de la contribution organique (Colombo *et al.*, 1989; Peters and Fowler, 2002; Greenwood *et al.*, 2009).

Aucune tendance nette, qui permettrait d'indiquer une biodégradation des *n*-alcane, n'est constatée. Des variations importantes entre les différents prélèvements sont observées, en particulier pour les rapports LMW/HMW, *n*-C₁₇/Pristane et *n*-C₁₈-Phytane.

2.2.3. Les hydrocarbures aromatiques

Cette fraction est nettement dominée par les HAP parents et alkyles (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Aucune différence de distribution moléculaire n'est constatée. Des rapports moléculaires (2/9-MP (méthyl-phénanthrène), 16/15-DMN (diméthyl-naphtalène) et 136/124-TMN (triméthyl-naphtalène), également indicateurs de biodégradation, ont été calculés à partir des aires de pics d'alkyle-HAP (Figure 4). Ici aussi, aucune tendance majeure n'est constatée alors que les rapports varient de façon importante entre les différents prélèvements.

2.2.4. Les résines

Les composés majoritaires de cette fraction sont des cétones aromatiques et des azaarènes (Figure 6) et on y trouve également quelques alcools. Ces derniers voient leur abondance relative diminuer au cours du temps quelle que soit la modalité excepté pour les parcelles plantées avec de la luzerne et mycorhizées. Aucune évolution marquée n'est observée pour cette fraction mais une légère tendance à l'augmentation de l'abondance relative des composés de hauts poids moléculaires peut être notée.

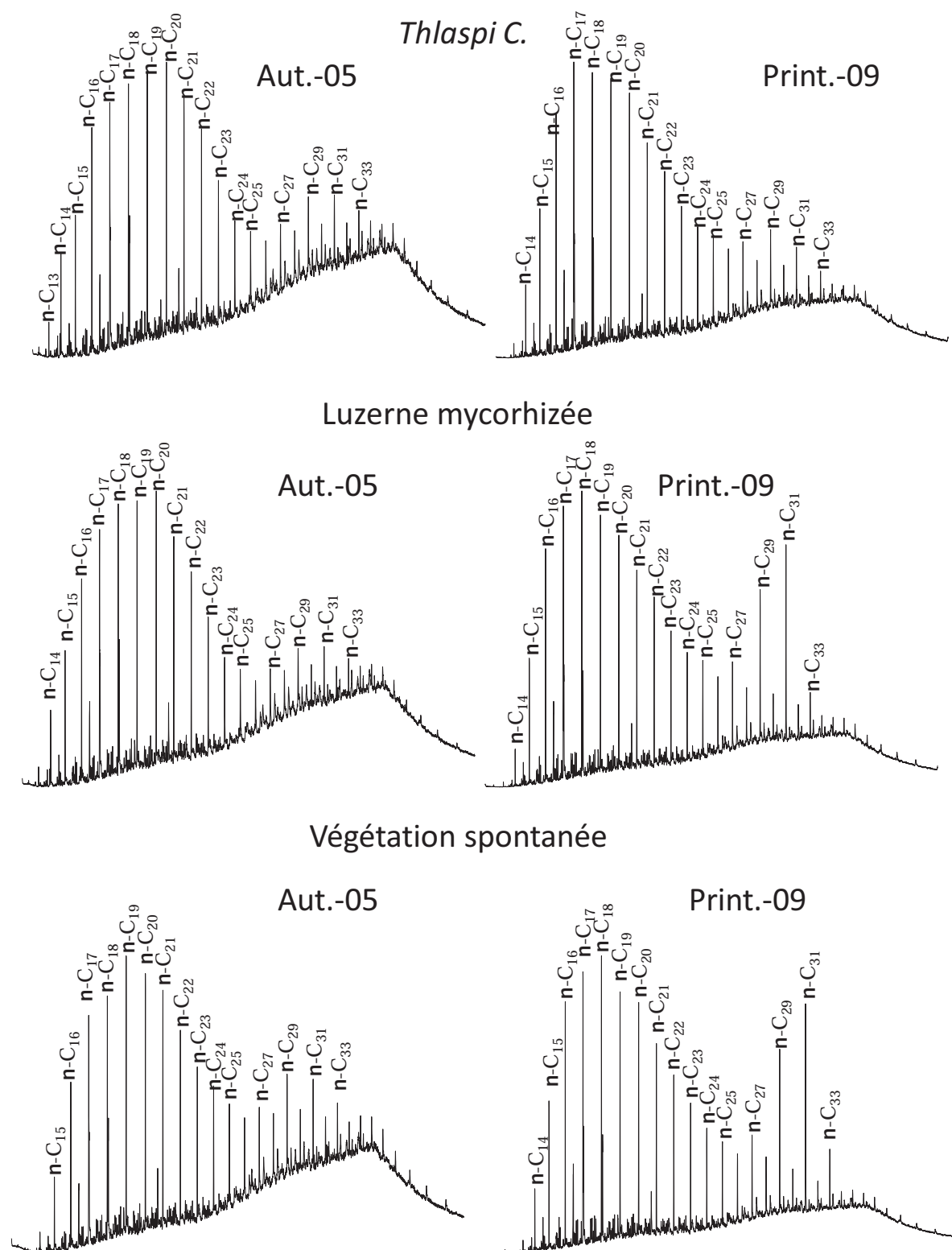


Figure 3 : Chromatogrammes des n-alcane (m/z 57) des différentes parcelles en automne 2005 et au printemps 2009

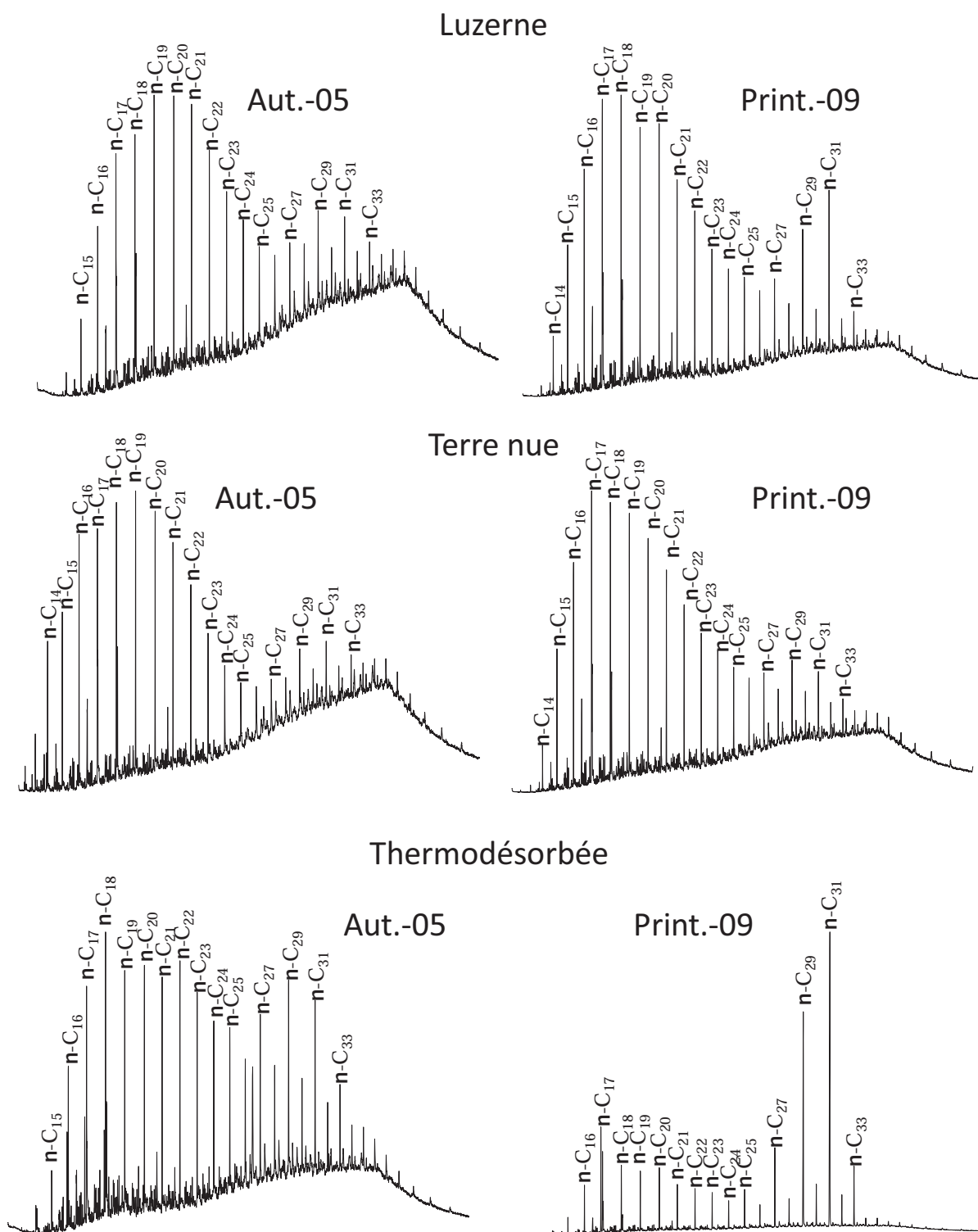


Figure 3 (suite) : Chromatogrammes des n-alcane (m/z 57) des différentes parcelles en automne 2005 et au printemps 2009

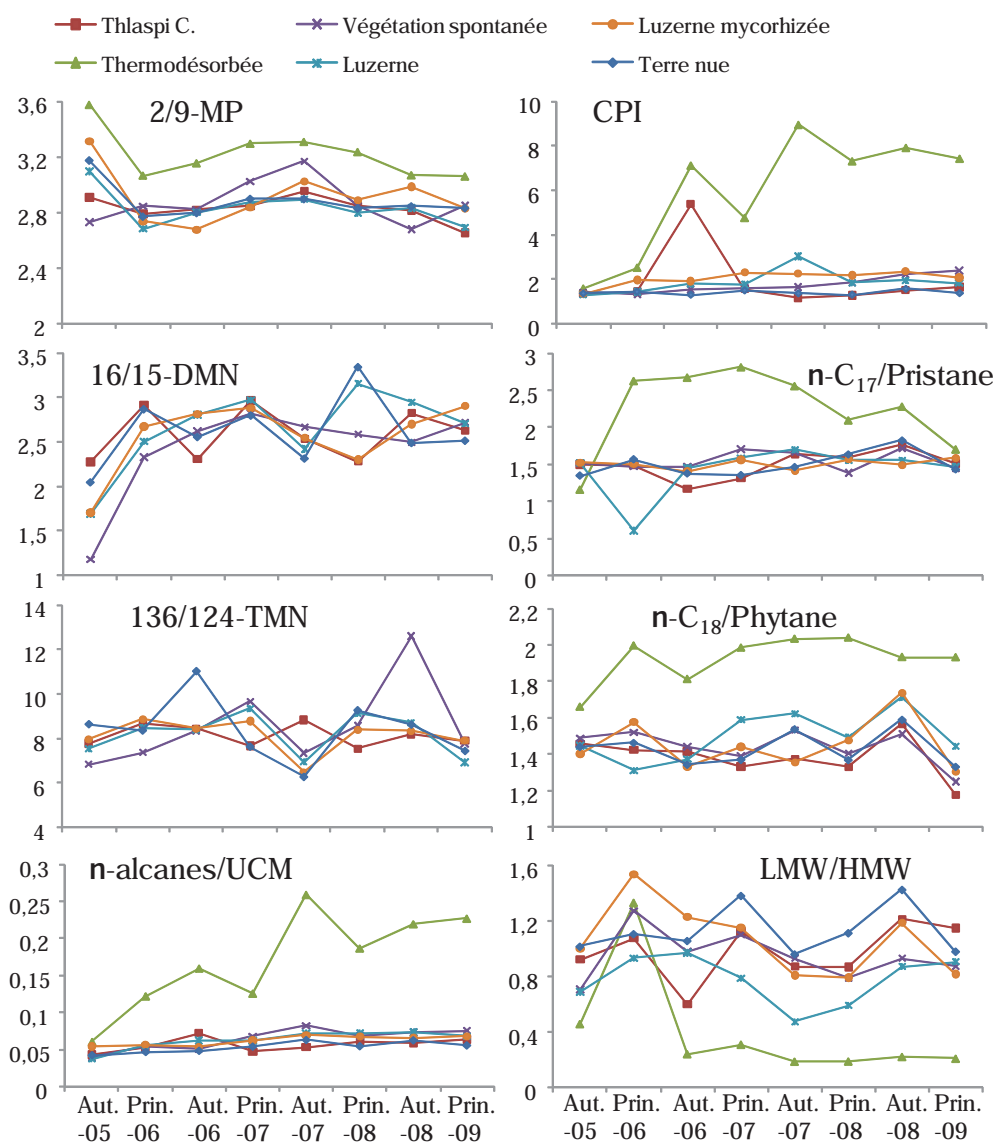


Figure 4 : Evolution des rapports moléculaires (aires) pour les différentes modalités. 2/9-MP : 2-méthylphénanthrène/9-méthylphénanthrène, 16/15-DMN : 1,6-diméthylnaphtalène/1,5-diméthylnaphtalène, 136/124-TMN : 1,3,6-triméthylnaphtalène/1,2,4-triméthylnaphtalène, n-alcanes/UCM : somme des aires de n-alcanes / aire de l'Unresolved Complex Mixture à m/z 57, CPI : Carbon Preference Index $0,5 * \left(\frac{(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})}{(n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})} + \frac{(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})}{(n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})} \right)$, LMW/HMW : somme n-alcanes $\leq n-C_{20}$ / somme n-alcanes $> n-C_{20}$

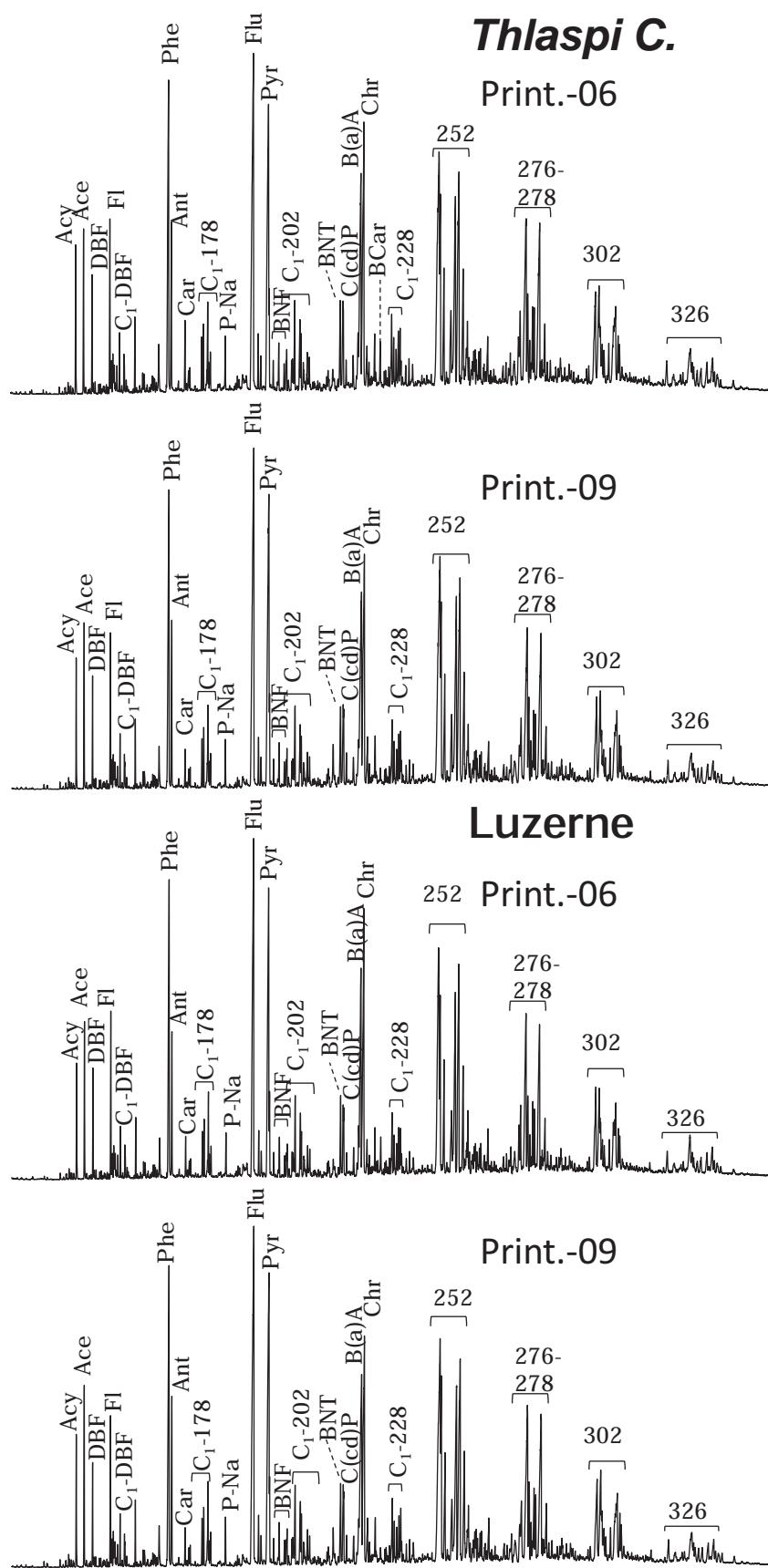


Figure 5 : Chromatogrammes de la fraction aromatique des prélèvements de printemps 2006 et 2009 pour les différentes parcelles (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)

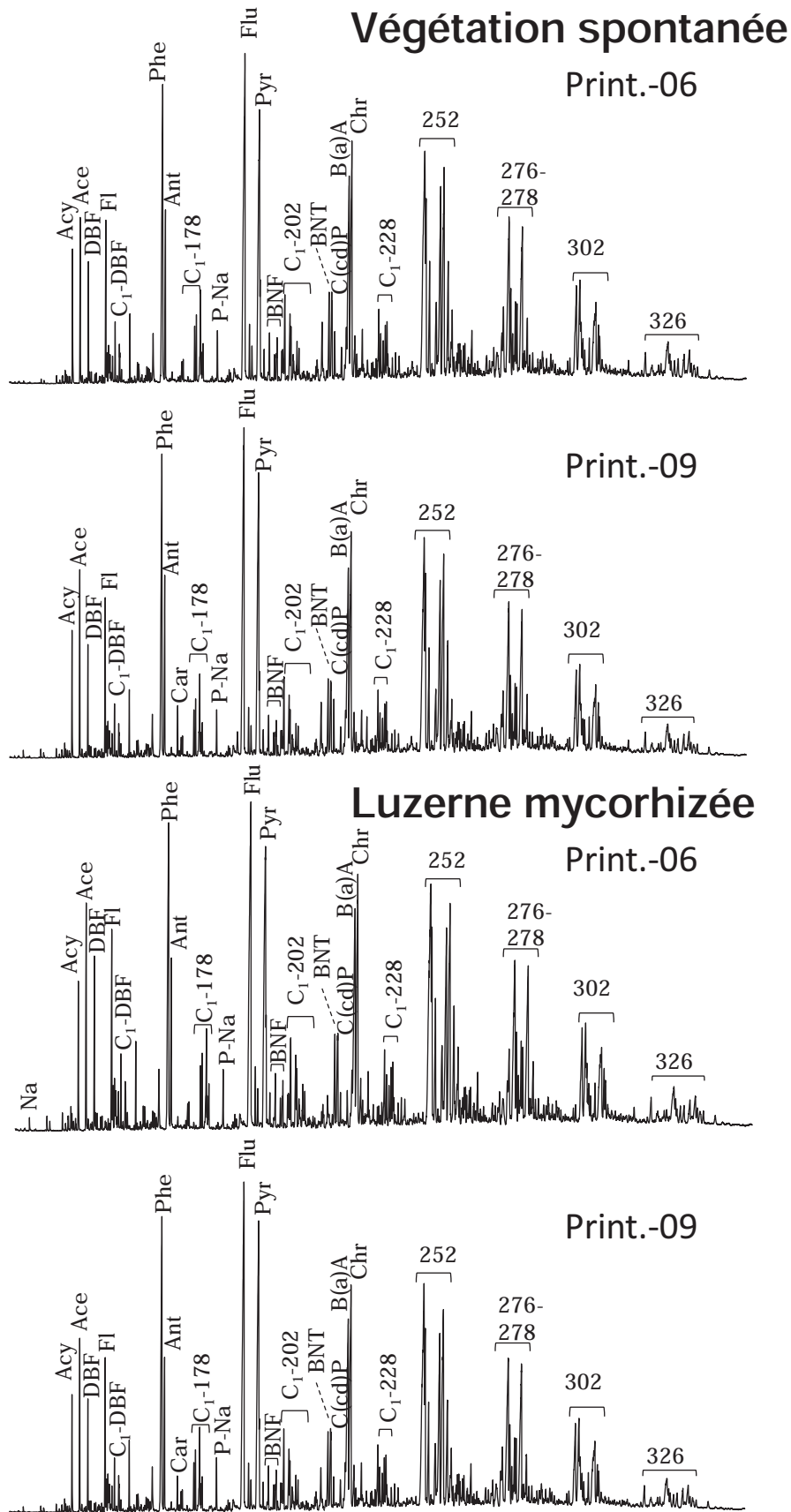


Figure 5 (suite) : Chromatogrammes de la fraction aromatique des prélèvements de printemps 2006 et 2009 pour les différentes parcelles (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)

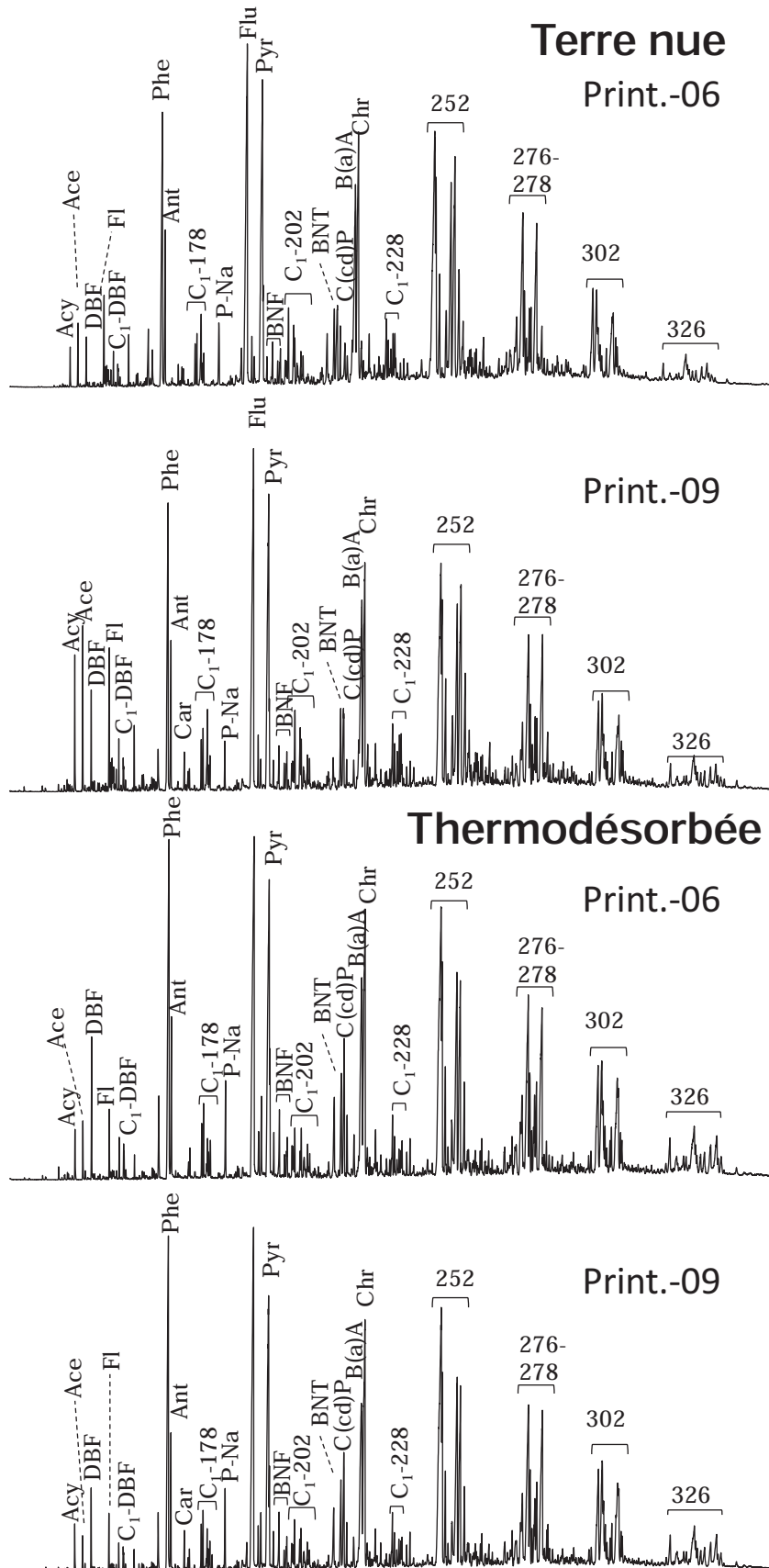


Figure 5 (suite) : Chromatogrammes de la fraction aromatique des prélèvements de printemps 2006 et 2009 pour les différentes parcelles (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)

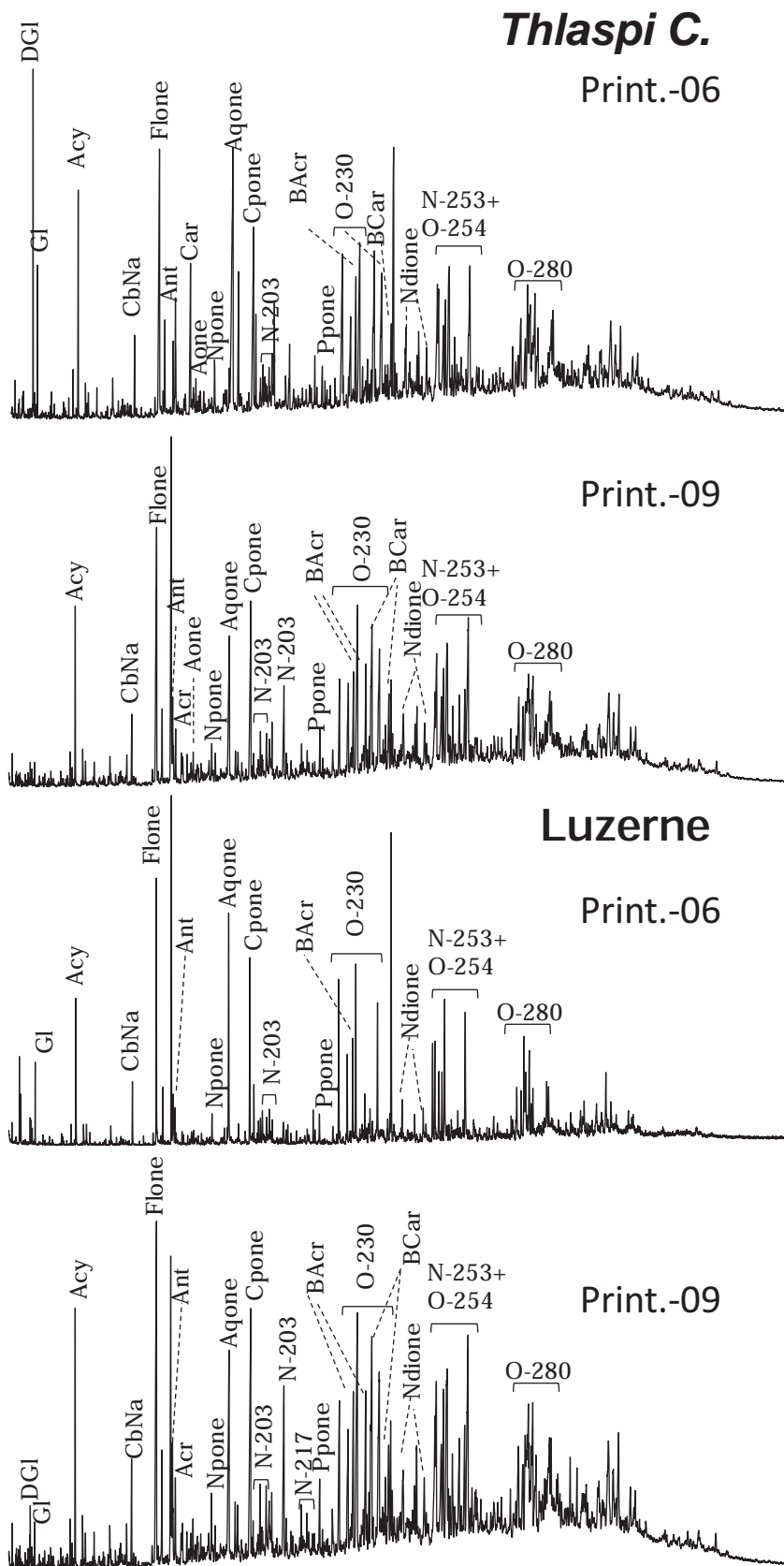


Figure 6 : Chromatogrammes de la fraction polaire des différentes parcelles aux prélèvements de printemps 2006 et 2009 (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)

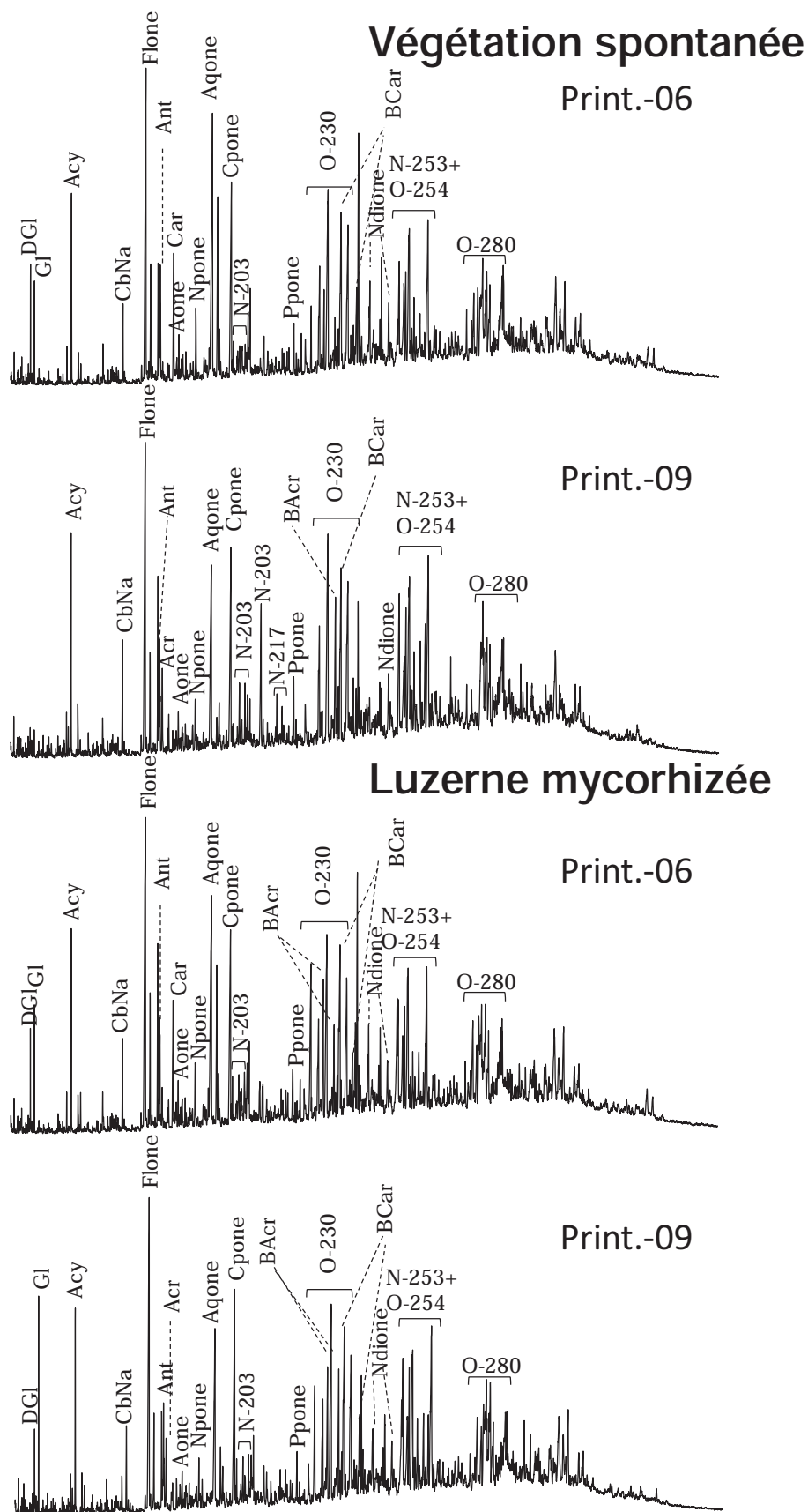


Figure 6 (suite) : Chromatogrammes de la fraction polaire des différentes parcelles aux prélèvements de printemps 2006 et 2009 (les chiffres correspondent aux masses moléculaires des composés et cf Tableau 1 pour identification)

Tableau 1: Identification des composés représentés sur les Figures 5 et 6

Ident.	Composé	Ident.	Composé
Na	naphtalène	DGI	diéthylène glycol
Acy	acénaphtylène	GI	glycérol
Ace	acénaphène	CbNa	cyclobutanaphtalénone
DBF	dibenzofurane	Flone	fluorénone
Fl	fluorène	Aone	anthracénone
Phe	phénanthrène	Npone	naphtopyranone
Ant	anthracène	Aqone	anthraquinone
Acr	acridine	Cpone	cyclopent(def)phenanthrénone
Car	carbazole	Ppone	phénanthropyranone
P-Na	phényl-naphtalène	BACr	benzoacridine
Flu	fluoranthène	BCar	benzocarbazole
Pyr	pyrène	Ndione	naphtacenedione
BNF	benzonaphtofurane	Phone	phénalénone
BNT	benzonaphtothiophène	Bidione	benzoisoquinolinedione
C(cd)P	cyclopenta(cd)pyrène		
B(a)A	benzo(a)anthracène		
Chr	chrysène		

2.3. Quantification des HAP

Pour le dosage des HAP, toutes les parcelles ont été analysées individuellement jusqu'au prélèvement de printemps 2008. Ensuite, seul un échantillon moyen a été analysé par modalité. Les teneurs totales en 16 HAP réglementaires des échantillons initiaux avoisinent les 2000 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sauf dans le cas de la terre traitée par désorption thermique qui sont proche de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Du fait de l'importante variabilité des échantillons, aucune évolution marquée n'est observée (Figure 7). Une tendance générale à la diminution est cependant constatée.

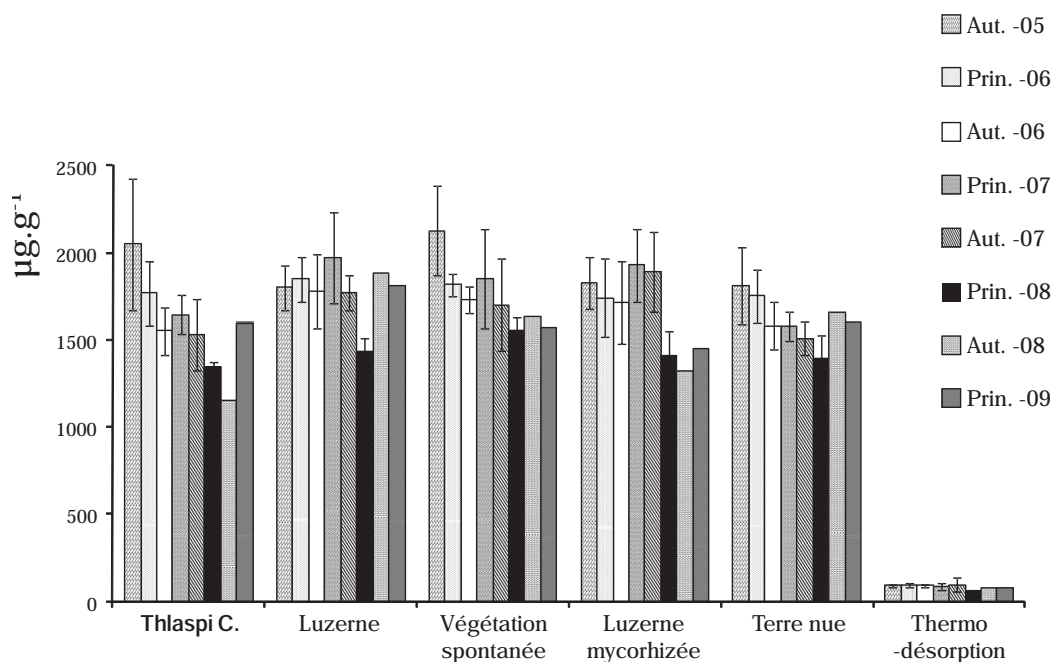


Figure 7 : Evolution des sommes des 16 HAP réglementaires pour les différentes parcelles, au cours du temps (les barres d'erreur représentent les E.-T.

L'évolution de la distribution des HAP en fonction du nombre de noyaux est présentée Figure 8 (le détail des concentrations est reporté en annexe). L'extrait organique est dominé par des HAP formés de 3 et 4 noyaux aromatiques. La diminution touche principalement les composés de bas poids moléculaires, alors que les concentrations des HAP de hauts poids moléculaires (5 et 6 noyaux aromatiques) ont tendance à augmenter. Cependant, comme observé au niveau des rapports moléculaires, les variations entre les différents temps de prélèvements sont importantes c'est pourquoi il est difficile de dégager de ces observations, une évolution claire.

Aucune différence notable n'est constatée entre les différentes modalités.

3. DISCUSSION

Après quatre années de suivi des parcelles, une légère diminution des teneurs en HAP est observée. En revanche, la présence des végétaux n'a induit aucun effet particulier. Les seules différences significatives observées entre les différentes modalités sont l'augmentation de l'abondance relative des *n*-alcanes à longues chaînes et à nombre de carbones impairs (*n*-C₂₉, *n*-C₃₁) dans les parcelles plantées (luzerne avec et sans mycorhization et végétation

spontanée). Cette évolution n'est pas constatée dans le cas des parcelles non plantées (terre nue) et plantées avec *Thlaspi C.*, la plante hyper-accumulatrice de métaux. Toutefois, pour cette dernière modalité, le couvert végétal était extrêmement limité, car le *Thlaspi C.* n'a pas réussi à se développer correctement, en raison probablement d'une toxicité dans le sol (métallique et/ou organique). Ainsi, la différence de signature des *n*-alcanes entre les parcelles provient de la présence ou non de végétaux. En effet, la prépondérance des *n*-alcanes à longues chaînes à nombre de carbones impairs est caractéristique des cires cuticulaires des végétaux supérieurs (Bray and Evans, 1961).

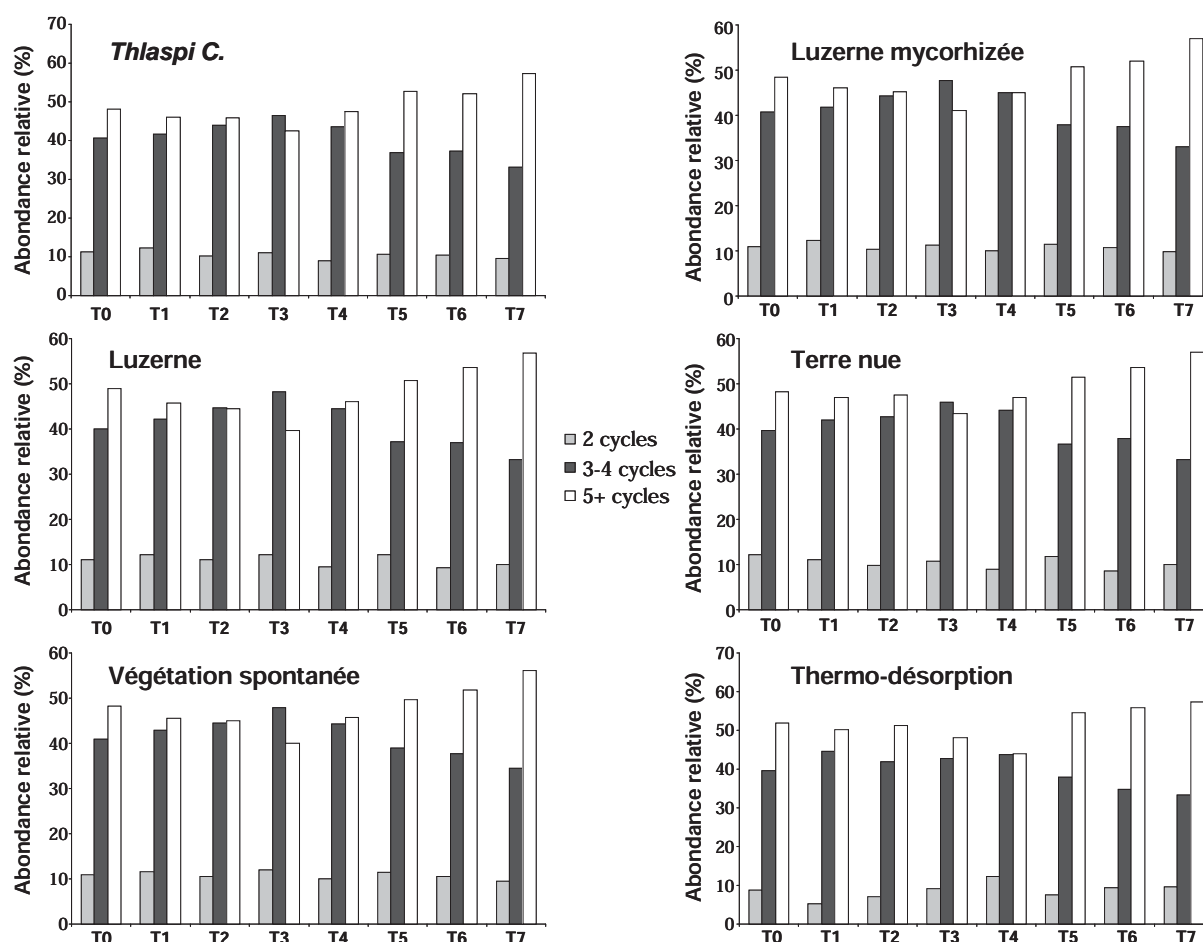


Figure 8 : Evolution de la proportion relative des HAP réglementaire regroupés en 2 cycles (naphtalène, acénaphène, acénaphylène et fluorène), 3-4 cycles (phénanthrène, anthracène, pyrène et fluoranthène) et 5+ cycles (benzo[a]anthracène, chysène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et benzo[g,h,i]perylène) pour les six modalités et les 8 temps de prélèvement.

Qualitativement, des différences sont observées suite aux quatre années de suivi. La proportion de composés organiques de type asphaltènes (macromoléculaire) augmente au dépend des proportions d'hydrocarbures. Les proportions de résines augmentent également dans le cas de la terre thermodésorbée. Cet enrichissement peut être lié soit à une perte des

composés de faibles poids moléculaires par dégradation ou transport via la percolation des eaux météoriques, soit à une transformation des composés de faibles poids par condensation.

Des différences de distribution moléculaire entre les échantillons initiaux et après 4 ans sont également observées. En effet, dans la fraction des résines et des hydrocarbures aromatiques, une augmentation de l'abondance relative des composés de hauts poids moléculaires est observée. Le regroupement des 16 HAP réglementaires en trois familles (composés à 2 cycles, 3 et 4 cycles et enfin 5 et 6 cycles) montre clairement une augmentation de la proportion des HAP de haut poids moléculaire (Figure 8) pour toutes les modalités incluant les terres de thermo-désorption. Cette augmentation des teneurs en HAP de hauts poids (5-6 noyaux) peut être associée (i) à une perte des composés de faible poids moléculaire par une mobilisation et une évacuation par les eaux météoriques et/ou par un phénomène de condensation. Cependant une importante variation entre les différents temps de prélèvements est constatée, variation qui s'exprime également au niveau des rapports moléculaires calculés. Cette évolution peut être liée à la forte hétérogénéité de ce type de sol même si les prélèvements ont été réalisés de façon à limiter cet artefact.

Dans les résines, une diminution de l'abondance relative des alcools est constatée, excepté dans le cas des parcelles avec luzerne mychorisée. Cette observation est compatible avec un transport par les eaux météoriques. En effet, les alcools sont des composés plus solubles que les HAP ou que les cétones aromatiques. Ils peuvent donc être entraînés de façon préférentielle lors de la lixiviation.

4. CONCLUSION

Les échantillons provenant de parcelles lysimétriques ont été étudiés au cours des quatre dernières années. Qu'ils s'agissent de données quantitatives ou qualitatives, aucune évolution nette n'est observée, seulement des tendances peuvent être identifiées.

Ainsi, une légère diminution des teneurs en HAP qui touche principalement les composés de bas poids moléculaires est constatée. Une augmentation de l'abondance relative des composés de haut poids moléculaires est également observée, au niveau de la composition globale de l'extrait organique mais aussi au niveau de la composition des différentes

fractions qui le compose. Celles-ci peuvent s'expliquer par une perte des composés de faibles poids moléculaires par dégradation et/ou lixiviation ou par un phénomène de condensation des petites molécules qui enrichirait l'extrait organique en composés de masses plus élevées (notamment les asphaltènes).

L'augmentation des teneurs en HAP de hauts poids moléculaires suggère un phénomène de condensation alors que la diminution des abondances relatives des alcools résulterait d'une lixiviation. Les quatre ans de suivi de ces parcelles semble montrer que les deux processus (mobilisation par l'eau et phénomène de condensation) interviennent dans l'évolution de la composition organique des échantillons.

Par ailleurs, à ce stade, les effets des différentes modalités (plantées ou non) ne sont pas significatifs. Seul l'apparition de marqueurs moléculaires spécifiques (*n*-alcane lourds au nombre de carbone impair) sont identifiés dans les parcelles où le couvert végétal est conséquent.

Mais dans l'ensemble, les modifications observées sont relativement faibles. L'atténuation naturelle étant un phénomène à suivre sur le très long terme, la poursuite du suivi de ce dispositif expérimental est essentielle afin de pouvoir observer des évolutions plus marquées. Cette étude confirme également l'intérêt de réaliser en parallèle des travaux au laboratoire en milieu contrôlé et forcé s'il on veut identifier précisément les différents processus impliqués dans l'évolution de ces parcelles.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alkorta, I. and Garbisu, C. (2001). "Phytoremediation of organic contaminants in soils." *Bioresource Technology* **79**: 273-276.
- Bray, E. E. and Evans, E. D. (1961). "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**(1): 2-15.
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C. and Khalil, M. (1989). "Determination of Hydrocarbon Sources Using *n*-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina." *Environmental Science and Technology* **23**(7): 888-894.
- Greenwood, P. F., Wibrow, S., George, S. J. and Tibbett, M. (2009). "Hydrocarbon biodegradation and soil microbial community response to repeated oil exposure." *Organic Geochemistry* **40**(3): 293-300.
- Joner, E. J., Johansen, A., Loibner, A. P., Dela Cruz, M. A., Szolar, O. H., Portal, J. M. and Leyval, C. (2001). "Rhizosphere Effects on Microbial Community Structure and Dissipation and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in spiked soil." *Environmental Science and Technology* **35**: 2773-2777.
- Joner, E. J. and Leyval, C. (2003). "Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: a new aspect of rhizosphere interactions." *Agronomie* **23**: 495-502.
- Peters, K. E. and Fowler, M. G. (2002). "Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management." *Organic Geochemistry* **33**(1): 5-36.
- Schwartz, C., Echevarria, G. and Morel, J. L. (2003). "Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*." *Plant and Soil* **249**(1): 27-35.
- Schwartz, C., Morel, J., Saumier, S., Whiting, S. and Baker, A. (1999). "Root development of the Zinc-hyperaccumulator plant *Thlaspi caerulescens* as affected by metal origin, content and localization in soil." *Plant and Soil* **208**(1): 103-115.
- Wong, M. H. (2003). "Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils." *Chemosphere* **50**(6): 775-780.

**PARTIE IV : EVALUATION DES
EFFETS A LONG TERME DE
L'ATTENUATION NATURELLE :
EXPERIENCES EN LABORATOIRE**

Sommaire de la Partie IV

1. Expérience d'oxydation à l'air à basse température	171
1.1. Conditions expérimentales.....	171
1.2. Protocole expérimental.....	172
1.3. Oxydation abiotique de couples de HAP purs	172
1.3.1. Introduction.....	172
1.3.2. Résultats	173
1.3.2.1. Suivi du dégagement de CO ₂	173
1.3.2.2. Quantités de HAP	174
1.3.3. Discussion – conclusion	174
1.4. Oxydation à basse température d'un sol de cokerie et de ses constituants : simulation d'une évolution à long terme par une approche expérimentale	175
1.4.1. Introduction.....	177
1.4.2. Experimental section.....	179
1.4.2.1. Soil and isolated matrices.....	179
1.4.2.2. Oxidation experiments	179
1.4.2.3. Organic analyses	179
1.4.3. Results	181
1.4.3.1. Characterization of the initial matrices.....	181
1.4.3.2. Oxidation experiments	186
1.4.4. Discussion	190
1.4.4.1. Low temperature oxidation to simulate the long term evolution of a contaminated soil?.....	190
1.4.4.2. Case of the coke:	191
1.4.4.3. PAH degradation and limitation:	191
1.4.4.4. Oxygen incorporation and oxygenated by-products.....	193
1.4.4.5. Evidence of organic condensation:.....	194
1.4.5. Conclusion	195
1.4.6. Acknowledgements	196
1.4.7. References.....	196
1.5. Bilan des effets de l'oxydation abiotique à l'échelle moléculaire sur la dégradation de HAP	201
1.5.1. Introduction.....	201
1.5.2. Résultats	204
1.5.2.1. Bilan sur la MOE	204
1.5.2.2. Le goudron de houille	205
1.5.2.1. Le charbon	210
1.5.2.2. Le sol de Homécourt	213
1.5.3. Discussion	216
1.5.4. Conclusion	217
2. Expérience de biodégradation contrôlée	218
2.1. Introduction.....	218

2.2.	Protocole expérimental.....	219
2.2.1.	Préparation de l'inoculum.....	219
2.2.2.	Préparation des échantillons.....	219
2.3.	Résultats des expériences de biodégradation	220
2.3.1.	Mesures de l'activité bactérienne.....	220
2.3.1.1.	<i>Comptage des bactéries cultivables totales et dégradantes</i>	<i>220</i>
2.3.1.2.	<i>Suivi de la production de CO₂</i>	<i>222</i>
2.3.2.	Biodégradation des couples de HAP purs sur silice	225
2.3.2.1.	<i>Couple phénanthrène/anthracène (Mw = 178).....</i>	<i>225</i>
2.3.2.2.	<i>Couple fluoranthène/pyrène (Mw=202).....</i>	<i>226</i>
2.3.3.	Biodégradation des matrices complexes	228
2.3.3.1.	<i>Evolution des teneurs en COT, H et O des matrices au cours de la biodégradation.....</i>	<i>228</i>
2.3.3.2.	<i>Evolution de la matière organique extractible des matrices complexes au cours de la biodégradation</i>	<i>228</i>
2.4.	Discussion.....	241
2.4.1.	Composés purs	241
2.4.2.	Matrices complexes	242
2.4.2.1.	<i>Goudron de houille</i>	<i>242</i>
2.4.2.2.	<i>Charbon</i>	<i>243</i>
2.4.2.3.	<i>Sol de Homécourt</i>	<i>245</i>
2.5.	Conclusion	247
3.	Expériences de vieillissement.....	248
3.1.	Le dispositif des expériences de vieillissement naturel	249
3.2.	Résultats.....	250
3.2.1.	Bilan de masse.....	250
3.2.2.	Quantité de MOE.....	251
3.2.3.	Evolution de la distribution moléculaire de la MOE déduite par GPC.....	251
3.2.4.	Composition de la MOE.....	252
3.2.5.	Concentrations des différentes familles de composés	254
3.2.5.1.	<i>Goudron de houille</i>	<i>254</i>
3.2.5.2.	<i>Bitume routier</i>	<i>256</i>
3.2.5.3.	<i>Charbon</i>	<i>257</i>
3.2.5.4.	<i>Sol de Homécourt</i>	<i>259</i>
3.3.	Discussion.....	261
3.3.1.	Goudron de houille.....	261
3.3.2.	Bitume routier	262
3.3.3.	Charbon	262
3.3.4.	Le sol de Homécourt	263
4.	Discussion – Oxydation – biodégradation – vieillissement.....	264
4.1.	Matrice et constituants du sol de cokerie (Homécourt).....	264
4.2.	Les compartiments organiques des différentes matrices.....	265

4.3. Comparaison oxydation abiotique – biodégradation – vieillissement	267
4.3.1. Signatures des processus d'altération	268
4.3.1.1. Signatures caractéristiques de l'oxydation	268
4.3.1.2. Signatures caractéristiques de la biodégradation.....	268
4.3.1.3. Transfert dans les différents compartiments	269
4.3.2. Du laboratoire au vieillissement naturel.....	270
4.4. Comparaison du goudron de houille bitume routier	271
5. Conclusion	272
6. Références bibliographiques.....	273

PARTIE IV : EVALUATION DES EFFETS A LONG TERME DE L'ATTENUATION NATURELLE : EXPERIENCES EN LABORATOIRE

1. EXPERIENCE D'OXYDATION A L'AIR A BASSE TEMPERATURE

1.1. Conditions expérimentales

Le concept d'atténuation naturelle suppose de laisser le système évoluer par lui-même sans intervention ce qui implique des durées de fonctionnement relativement importantes. Les évolutions doivent donc être observées sur le très long terme, sur plusieurs années voire décennies, ce qui n'est pas compatible avec la durée d'une thèse. Afin de s'affranchir de ce facteur limitant, nous avons choisi de réaliser des expériences d'oxydation au laboratoire en conditions contrôlées (travail à 100°C) pour accélérer les réactions sans modifier les processus qui auraient lieu en contexte d'atténuation naturelle à température ambiante.

En effet, il a été démontré que l'utilisation de faibles températures permet d'accélérer les réactions d'oxydation sans induire de décomposition thermique de la MO. Ce protocole expérimental a été utilisé lors d'études concernant l'altération des charbons (« weathering ») (Nicaise, 1977; Fredericks *et al.*, 1983; Calemma *et al.*, 1988; Michels *et al.*, 1993) mais aussi de roches sédimentaires immatures (Faure *et al.*, 1999; Elie *et al.*, 2000). La validation a été obtenue en comparant les échantillons oxydés artificiellement à des séries d'oxydation naturelle.

A l'exception de la MO naturelle peu représentée dans les sols de cokerie, la MO contenue dans nos échantillons est une MO fossile ayant soit subi un processus diagénétique (charbon) ou ayant été soumise à des traitements thermiques à hautes températures (coke, goudron de houille et bitume routier). Ces MO possèdent donc une stabilité thermique telle que les faibles températures utilisées dans nos expériences d'oxydation ne peuvent induire une décomposition thermique.

1.2. Protocole expérimental

Les expériences d'oxydation ont été réalisées en batch sur les échantillons de coke, de goudron de houille sur silice, de bitume routier et de sol de Homécourt (Figure 1) mais également sur des couples de HAP pur phénanthrène+anthracène et fluoranthène+pyrène. Des flacons de 100mL équipés de bouchons percés munis de joints en téflon ont été remplis avec 15g d'échantillon, ou avec 0,5g des couples de HAP purs (0,25g de chaque HAP). Pour chaque matrice, six flacons ont été remplis. Les échantillons ont été ensuite placés dans une étuve ventilée à 100°C. Le CO₂ produit au cours de l'expérience a été régulièrement mesuré. Tous les 60 jours, jusqu'à 180 jours, deux flacons de chaque matrice ont été prélevés.

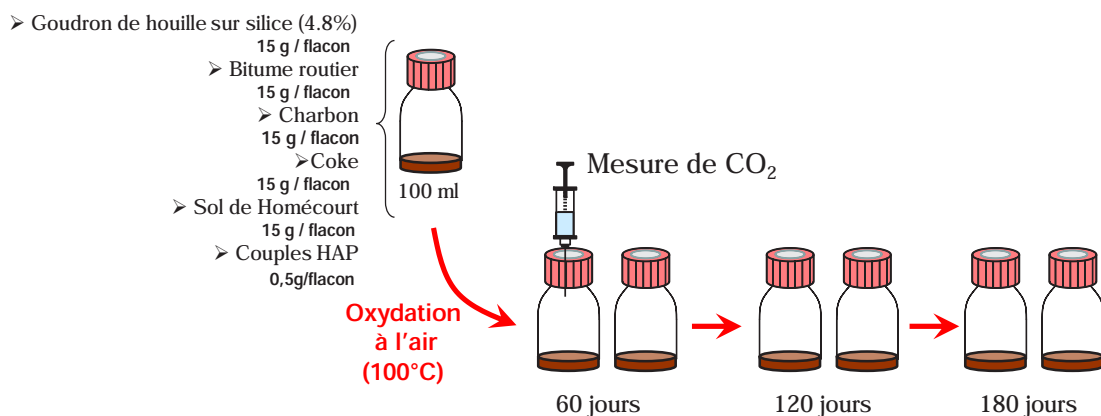


Figure 1 : Schéma du dispositif utilisé lors des expériences d'oxydation abiotique

L'approche utilisée dans cette étude implique l'étude de composés de différents niveaux de complexité. Dans un premier temps, les résultats concernant les couples de HAP seront présentés et dans un second temps, les données obtenues sur les matrices complexes de type goudron de houille, charbon, coke et sol de cokerie seront exposés.

1.3. Oxydation abiotique de couples de HAP purs

1.3.1. Introduction

Si l'oxydation de composés purs de type HAP a déjà été largement étudié (David and Boule, 1993; Tuhkanen Tuula and Beltrán Fernando, 1995; Barbas *et al.*, 1996; Koeber *et al.*, 1997; Yao *et al.*, 1998a; Yao *et al.*, 1998b; Mallakin *et al.*, 1999; Mallakin *et al.*, 2000; Rivas *et*

al., 2000; Lee and Hosomi, 2001; Lee *et al.*, 2001; Reisen and Arey, 2002; Kong and Ferry, 2004; Lundstedt *et al.*, 2006; Perraudin *et al.*, 2007; Zang *et al.*, 2007), tous ces travaux portent sur des oxydations poussées par voies chimiques ou photochimiques. Aucune donnée concernant l'auto-oxydation de HAP purs n'est disponible.

Le but de cette étude est donc d'obtenir des informations sur l'auto-oxydation de HAP purs. Deux couples d'isomères ont été sélectionnés car ils présentent des propriétés différentes et sont donc susceptibles de réagir de façon distincte (cf. Partie II 1.2.1.). Ces HAP ont donc été oxydés à 100°C pendant 180 jours selon le protocole décrit précédemment.

1.3.2. Résultats

1.3.2.1. Suivi du dégagement de CO₂

Le CO₂ dégagé au cours de l'oxydation a été mesuré tout au long de l'expérience (Figure 2). Les courbes présentent des allures croissantes, quasiment linéaires mais les quantités de CO₂ produit au cours de l'oxydation des deux couples de HAP sont extrêmement faibles et atteignent à peine 0,25‰ du COT des échantillons après 180 jours d'expérience.

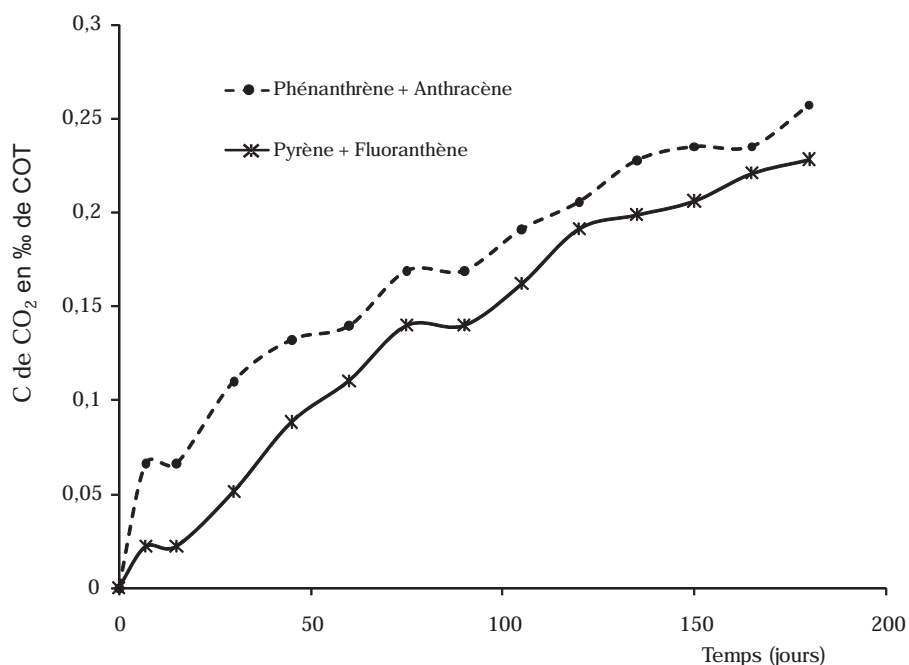


Figure 2 : Suivi du dégagement de CO₂ au cours de l'oxydation à 100°C des couples de HAP

1.3.2.2. Quantités de HAP

Les HAP purs obtenus lors des différents prélèvements ont été dissous dans du DCM et quantifiés par GC-MS. Les évolutions des masses de HAP au cours de l'expérience d'oxydation abiotique restent très limitées (Figure 3). Une légère diminution des quantités de phénanthrène et d'anthracène est observée après 180 jours d'expérience, avec une légère diminution préférentielle du phénanthrène par rapport à l'anthracène. Les teneurs en fluoranthène et en pyrène diminuent également au cours de l'oxydation avec une diminution préférentielle du fluoranthène par rapport au pyrène.

Dans les deux cas, aucun produit de dégradation n'a été détecté.

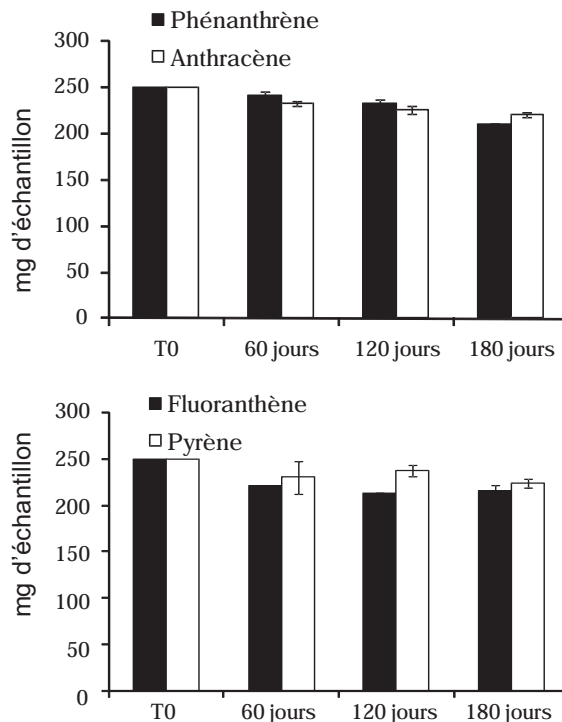


Figure 3 : Evolution des masses de HAP au cours de l'expérience d'oxydation abiotique

1.3.3. Discussion – conclusion

Suite aux résultats obtenus, il apparait clairement que les HAP purs ne sont pas sensibles à l'auto-oxydation. Les légères diminutions des quantités de HAP peuvent être associées à un phénomène de volatilisation. En effet, les quantités de phénanthrène et de fluoranthène

diminuent préférentiellement, respectivement par rapport à l'anthracène et au pyrène, or le phénanthrène et le fluoranthène sont plus volatils que leurs isomères respectifs.

Lors de différentes études réalisées sur l'oxydation chimique ou photochimique de HAP purs, les composés ont été soit dispersés sur une matrice solide de type silice (David and Boule, 1993; Barbas *et al.*, 1996; Perraudin *et al.*, 2007), soit dissous en phases liquide (eau ou mélange de solvant) afin d'être mis en contact avec les oxydants chimiques (Haag and Yao, 1992; Tuhkanen Tuula and Beltrán Fernando, 1995; Yao *et al.*, 1998a; Yao *et al.*, 1998b; Rivas *et al.*, 2000). Pour nos expériences, les HAP ont été dissous dans du DCM puis dispersés sur les parois des flacons par évaporation du solvant. La quantité de HAP dispersés sur la surface du flacon étant relativement faible, on peut supposer que le contact entre les HAP et l'oxygène de l'air était relativement important (même si l'utilisation d'une phase minérale telle que de la silice aurait probablement optimisé les contacts). En conséquence, il semble que les 4 HAP dispersés directement sans support minéral (excepté les parois des flacons) n'ont pas été affectés par l'oxydation à l'air même à 100°C pendant 180 jours.

1.4. Oxydation à basse température d'un sol de cokerie et de ses constituants : simulation d'une évolution à long terme par une approche expérimentale

Les résultats et interprétations sont présentés en anglais sous la forme d'un article soumis à "Journal of Hazardous Materials"

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution

Coralie Biache, Thierry Ghislain, Pierre Faure, Laurence Mansuy-Huault*

G2R UMR 7566, Nancy Université, CNRS, Boulevard des Aiguillettes B.P. 239, F-54506

Vandoeuvre-les-Nancy, France

ABSTRACT

In contaminated soils, several natural processes (biodegradation, oxidation, water leaching...) can induce degradation of organic pollutants. The aim of this work was to evaluate the impact of an abiotic low-temperature oxidation on a coking plant soil organic matter and its main organic constituents in order to understand its long term evolution. A coking plant soil, as well as four major components (coal, coke, coal tar and road asphalts), were oxidized in an oven at 100°C for 60, 120 and 180 days in order to simulate a long term abiotic oxidation at a laboratory scale. The formation of CO₂ was monitored during oxidation experiments and molecular (Gas Chromatography – Mass Spectrometry), spectroscopic (Fourier Transform Infrared) and elemental analyses were performed on the initial and oxidized samples. Oxidation experiments on coal, coal tar and coking plant soil samples lead to the decrease in PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) concentrations. Oxygen incorporation was also evidenced by the production of aromatic ketones and aldehydes and ether/ester cross-linking. The later led to a molecular growth, also showed by the increasing amount of polar macromolecules and the decrease in the solvent extractable organic matter contents. This work reveals that abiotic low temperature oxidation, through a long term evolution, can strongly contribute to pollutant removal, especially by a stabilization process.

Keywords: Coking plant soil, PAH, abiotic oxidation, molecular growth

1.4.1. Introduction

Many organic components such as coke, coal tar, coal, road asphalts and, in a lesser extent, natural organic matter are the major constituents of coking plant soils that can contain up to 20 % of organic carbon. Organic matter is known to be reactive toward organic and metallic contaminants (Lee *et al.*, 1996; Yin *et al.*, 2002; Tipping *et al.*, 2003). It acts as a source of micropollutants, mainly Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and can trap temporarily or not organic and metallic pollutants through sorption processes. The composition and the reactivity of organic matter evolve through time via weathering processes that can modify the fate of contaminants in soils. These weathering processes play a major role for natural attenuation. According to USEPA (USEPA, 1999), it is the result of several “physical, chemical and biological processes that, under favorable conditions, act without human intervention, to reduce the mass, toxicity, mobility, volume or concentration of contaminants in soils or groundwater”. It includes oxidation, biodegradation and water leaching occurring simultaneously in soils on long time scales.

Among the different processes involved in natural attenuation occurring in contaminated soils, biodegradation (Andersson and Henrysson, 1996; Alexander, 1999; Eriksson *et al.*, 2000; Johnsen *et al.*, 2005) as well as water leaching (Benhabib *et al.*, 2006; Benhabib *et al.*, 2010) are largely studied whereas no work deals with the natural abiotic air oxidation of organic matter in polluted soils.

Indeed, oxidation studies on polluted soil focus mainly on chemical (chemical oxidizers: Lee *et al.*, 1996; Rivas *et al.*, 2000; Lundstedt *et al.*, 2006; Rivas, 2006) or physical treatments (combustion reactions at high temperature: Ledesma *et al.*, 1998; DeCoster *et al.*, 2007; Fitzpatrick *et al.*, 2007) in order to clean up soils, not compatible with natural attenuation conditions. Even if some authors studied the natural oxidation or weathering of coal (Fredericks *et al.*, 1983; Mathews and Bustin, 1984; Jakab *et al.*, 1988; Pisupati and Scaroni, 1993), they did not consider coal as a potential contaminant source but studied consequences of oxidation in term of potential energetic alteration and auto-oxidation initiator.

As a matter of fact, in this paper, we deal with the evaluation of the consequences of natural abiotic oxidation on polluted soil. However, natural abiotic oxidation is difficult to monitor in field experiments due to the long term evolution. In order to accelerate natural

oxidation processes, several authors studied oxidation of coals or sediments by carrying out laboratory oxidations in ventilated oven. Temperatures used (lower than 130°C and generally close to 100°C) allow to accelerate the kinetic energy of organic matter oxidation, and thus to simulate the reactions occurring during natural oxidation (Nicaise, 1977; Calemma *et al.*, 1988; Michels *et al.*, 1993; Elie *et al.*, 2000) at laboratory scale without inducing thermal reactions. For example, this approach was used to simulate the weathering of immature sedimentary rocks that never reached temperatures higher than 50°C in the sedimentary basin (Fredericks *et al.*, 1983; Le Roux, 1999). It was validated by the comparison to a natural oxidation series of samples (Faure *et al.*, 1999; Elie *et al.*, 2000). These sedimentary rocks, containing some thermolabile compounds, showed comparable quantitative and molecular trends in artificial (130°C – 45 days) and natural oxidation series (from 10 to 40 years of air exposure) (Elie *et al.*, 2000) and thus validated the representativeness of the low temperature oxidation for simulating natural air oxidation.

The high complexity of the organic fraction included in coking plant soils (such as coal tar, coal, asphalts, coke) imposed to combine works on raw soils but also on isolated constituents in order to distinguish specific response of each constituent to oxidation.

As a matter of fact, this work aims to evaluate the impact of low temperature air oxidation on a coking plant soil and its isolated organic constituents in terms of composition and reactivity. Coal, silica coated with coal tar (4%), road asphalt and a coking plant soil (Homécourt, France) were oxidized following the experimental protocol proposed by Faure *et al.*, 1999 for low temperature oxidation of fossil organic matter. Artificial oxidations were carried on in a closed system in order to measure CO₂ generation along the time. The evolution of the organic compartment was studied through elemental, molecular and spectroscopic analyses to evaluate the impact of low temperature oxidation (especially micropollutants concentration reduction and byproducts formation) in order to evaluate the impact of abiotic oxidation on organic matter as expected in natural conditions in a contaminated soil through a long-term evolution.

1.4.2. Experimental section

1.4.2.1. Soil and isolated matrices

Isolated matrices used in the oxidation experiments were a coke and a coal tar (from the Marienau Pyrolysis Center, France), a type III coal (Merlebach, France) and a fresh road asphalt (Nancy). The coking plant soil was sampled in the former coking plant site in Homécourt (Lorraine, France).

Coal and coke samples were crushed to 40 μ m and the coking plant soil sample was crushed to 500 μ m. The coal tar was previously spread out on silica (4%) in order to increase the surface contact with air oxygen. Because of the occurrence of mineral charge increasing surface contact with air, the road asphalt was used without any pretreatment.

1.4.2.2. Oxidation experiments

For each matrices and coking plant soil, six repetitions of 15g were introduced into closed 250mL Schott bottles and placed into an oven at 100°C. Duplicates of samples were taken at 60, 120 and 180 days. The released CO₂ concentration during the oxidation was determined every 15 days with an infrared absorbance measurement ($\lambda = 2325.6 \text{ cm}^{-1}$) performed with an infrared Binos analyzer. After each measurement, the bottles were opened to renew the flask atmosphere (especially air oxygen). After the oxidation time, samples were stored at -18°C before analysis.

1.4.2.3. Organic analyses

Elemental analysis

The C, H, and O elemental analysis of non-oxidized and oxidized samples were performed on an elementary analyzer Thermo Finnigan EA 1112. In order to determine the TOC (Total Organic Carbon) value of the coking plant soil, a set of decarbonated samples was also analyzed. Because it was impossible to crush the road asphalt, the TOC content of the sample was calculated from the EOM (extractable organic matter) and the solid residue TOC contents.

Organic extract isolation and fractionation

The organic extractions of the samples were carried out on 3 to 9g of matrices, according to the TOC concentration, with an automated extractor Dionex® ASE (Accelerated Solvent Extractor) 200 (dichloromethane (DCM), 130°C, 130bars).

Copper powder, to eliminate the molecular sulfur, Na₂SO₄, to remove the remaining molecules of water, and Fontainebleau sand, to increase the extraction yield, were added to the samples prior to the extraction. Then, the extracts were diluted with DCM to 20mL and an aliquot was sampled and dried under nitrogen to determine the solvent EOM yield.

The fractionation of aliphatic, aromatic and polar families was performed on alumina and silica columns as described by Jeanneau *et al.*, 2006. The aliphatic, aromatic and low molecular weight polar compounds were isolated from polar macromolecules on an alumina column, eluted successively with DCM and a mixture of DCM/methanol (1/1 v/v). The DCM fraction was then eluted on a silica column successively with *n*-heptane, a mixture of *n*-heptane/DCM (2/1 v/v), and a mixture of DCM/methanol (1/1 v/v), to recover respectively aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar fractions. The recovered fractions were then diluted to 5mL with DCM and an aliquot was dried and weighed to determine the mass proportion of each fraction. The mass balance between amount of EOM and of collected fractions (aliphatic, aromatic and polar compounds) allows to quantify a fourth fraction attributed to highly polar macromolecules trapped in the columns.

Molecular analysis and quantification

An internal n-alkanes standard mix (C₁₆D₃₄, C₂₀D₄₂, C₂₄D₅₀ and C₃₀D₆₂) was added into the aliphatic fractions and an internal PAH standard mix (naphthalene d8, acenaphthene d10, phenanthrene d10, chrysene d12, perylene d12) was added to the diluted polar and aromatic fractions before being injected in a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS). The GC used was a Hewlett Packard G1800A equipped with a capillary column in silica glass DB5-MS coupled to a MS Hewlett Packard GCD System detector on the fullscan mode. The temperature program was the following: from 70°C to 130°C at 15°C.min⁻¹, then from 130°C to 315°C at 3°C.min⁻¹ and then a 15min hold at 315°C. The carrier gas was helium at 1.4 mL.min⁻¹ constant flow.

In order to improve the chromatographic resolution of polar compounds (especially alcohols and carboxylic acids), a supplementary derivatization step using BSTFA+TMCS (N, O bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide) was carried out prior to GC-MS analysis.

The micro Fourier transform Infrared (μ FTIR) spectroscopic analysis were performed on an infrared spectrometer Bruker IFS55 coupled with a Multipurpose Bruker IR microscope equipped with a MCT detector cooled with liquid N₂. EOM were analyzed as described by Faure *et al.*, 1999 using a diamond window in order to avoid drawbacks usually encountered when using bulk infrared on KBr pellets, such as contamination by water adsorbed on the highly hygroscopic KBr (Ruau *et al.*, 1997). The spectra were recorded with the following conditions: size of the analyzed area 60 μ m², 64 accumulations (32s), spectral resolution 4 cm⁻¹, gain 4.

1.4.3. Results

1.4.3.1. Characterization of the initial matrices

TOC values in matrices, EOM and EOM fractions contents

The TOC content was very similar in coke and coal samples. The TOC values of the road asphalt and the coal tar on silica were also close. The TOC content of the coking plant soil showed intermediate value.

The amount of EOM was in the same range for all the samples except for coke which showed no EOM.

The organic extract composition, in terms of aliphatic, aromatic, polar compounds and polar macromolecule amounts, is represented in Table 1. Because of the very low amount of EOM, no fractionation was performed on the coke. The coal and coking plant soil plant samples showed EOM dominated by the polar compounds. The coal tar EOM was enriched in aromatic compounds. In the road asphalt EOM, approximately the same proportion of aliphatic, aromatic and polar compounds was observed. In all EOM, the polar macromolecules contents were relatively low.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Table 1: Evolution of the sample organic characteristics in $\text{mg.g}^{-1} \text{ dw} \pm \text{SD}$, during the oxidation experiment

		T=0	T=60 days	T=120 days	T=180 days
Coal	Total organic carbon	765.5 ± 0.1	766.3 ± 2.9	757.1 ± 7.6	747.0 ± 1.1
	Oxygen content	76.9 ± 1.2	93.9 ± 1.1	104.9 ± 0.7	114.8 ± 0.8
	EOM	41.7 ± 3.9	47.9 ± 0.2	38.5 ± 4.3	35.5 ± 1.7
	Aliphatic HC	4.0 ± 0.2	6.4 ± 1.7	3.2 ± 0.0	2.1 ± 0.7
	Aromatic HC	9.9 ± 1.1	8.6 ± 0.4	8.4 ± 0.2	6.8 ± 2.5
	Polar compounds	22.8 ± 1.1	28.3 ± 0.8	21.5 ± 2.6	17.1 ± 1.4
	Polar macromolecules	5.0 ± 3.6	4.5 ± 2.0	5.4 ± 1.8	9.4 ± 1.5
Coke	Total organic carbon	861.0 ± 1.6	855.7 ± 1.2	853.0 ± 1.7	845.9 ± 17.2
	Oxygen content	7.2 ± 0	3.7 ± 0.3	3.3 ± 0.4	4.5 ± 0.1
	EOM	0.05 ± 0.03	/	/	/
Coal tar / silica	Total organic carbon	42.5 ± 0.8	34.8 ± 0.2	34.5 ± 0.0	33.3 ± 1.2
	EOM	28.1 ± 0.2	25.5 ± 0.6	26.5 ± 0.4	20.8 ± 3.3
	Aliphatic HC	0.3 ± 0.4	1.0 ± 0.6	1.9 ± 1.0	0.4 ± 0.6
	Aromatic HC	18.5 ± 1.0	11.7 ± 0.6	10.2 ± 0.3	7.9 ± 1.5
	Polar compounds	5.9 ± 0.8	11.1 ± 4.3	9.3 ± 0.6	6.5 ± 0.8
	Polar macromolecules	3.5 ± 0.9	2.6 ± 3.7	5.1 ± 2.0	6.0 ± 0.3
Road asphalt	Total sample				
	Total organic carbon	48.7 ± 0.02	42.2 ± 0.1	34.1 ± 0.1	40.5 ± 0.5
	EOM	59.2 ± 11.2	47.5 ± 6.8	45.1 ± 2.7	37.0
	Oxygen content	16.5 ± 0.6	78.3 ± 0.3	92.1 ± 0.1	91.2 ± 0.1
	Aliphatic HC	14.6 ± 3.6	9.7 ± 0.0	5.7 ± 0.3	6.5
	Aromatic HC	26.4 ± 9.5	6.4 ± 1.3	5.4 ± 0.2	5.5
	Polar compounds	11.3 ± 0.4	16.2 ± 2.4	11.1 ± 1.6	8.0
Solid residue					
Total organic carbon	0.5 ± 0.4	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.2	13.0 ± 1.6	
EOM					
Total organic carbon	833.4 ± 2.7	776.0 ± 1.1	751.4 ± 0.1	755.5 ± 1.8	
Coking plant soil	Total organic carbon	100.1 ± 1.4	108.7	95.8	93.8
	EOM	42.4 ± 2.1	31.5	32.0	31.9 ± 1.02
	Aliphatic HC	2.0 ± 0.9	0.7	2.1	0.8 ± 0.2
	Aromatic HC	8.5 ± 0.6	4.0	4.3	4.0 ± 0.7
	Polar compounds	18.9 ± 1.5	18.2	20.0	14.8 ± 0.1
	Polar macromolecules	6.2 ± 0.5	8.5	5.7	12.4 ± 0.0

Molecular quantification

The identified and quantified molecular families are shown in Table 2 and consist of *n*-alkanes, alkyl-cyclohexanes, pentacyclic triterpanes, PAHs, alkylated PAHs (alk-PAHs), aromatic ketones, aromatic aldehydes, aromatic alcohols, oxaarenes, azaarenes and thiaarenes. No aliphatic hydrocarbons (i.e. *n*-alkanes, alkyl cyclohexanes and pentacyclic triterpanes) occurred in the coal tar samples but the PAH concentration was very high and represented up to 35% of the EOM. *n*-Alkanes and pentacyclic triterpanes were the only quantifiable compounds in the road asphalt extract and made up less than 1% of the EOM. The chromatogram of the aliphatic fraction of this sample was dominated by an UCM (unresolved complex mixture) corresponding to a complex mixture of iso and cyclo-alkanes not separated by conventional gas chromatographic column Gough and Rowland, 1990. The coal organic fractions were dominated by alk-PAHs and, to a lesser extent, by *n*-alkanes and PAHs. Almost all molecular families were found in the EOM of the coking plant soil with a marked predominance of PAHs. The proportion of oxygenated PAHs was also higher than in the other samples and represented more than 20% of the quantifiable molecules.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Table 2: Evolution of the molecule concentrations in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw \pm SD, during the oxidation experiment.

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw	T=0	T=60 days	T=120 days	T=180 days
n-alkanes	271 \pm 66	278 \pm 10	244 \pm 1	273 \pm 0
Alkyl-cyclohexanes	29 \pm 7	32 \pm 1	28 \pm 1	15 \pm 1
Pentacyclic triterpanes	47 \pm 10	107 \pm 4	94 \pm 2	41 \pm 4
PAHs	221 \pm 45	96 \pm 4	82 \pm 7	90 \pm 6
16 PAHs	188 \pm 43	72 \pm 5	64 \pm 6	73 \pm 3
Coal				
Alk-PAHs	630 \pm 89	436 \pm 60	330 \pm 26	294 \pm 30
Aromatic ketones	51 \pm 1	225 \pm 24	138 \pm 13	595 \pm 127
Aromatic aldehydes	71 \pm 17	66 \pm 0	70 \pm 4	309 \pm 21
Aromatic alcohols	40 \pm 3	33 \pm 0	26 \pm 2	58 \pm 4
Oxaarenes	173 \pm 25	114 \pm 1	97 \pm 5	91 \pm 15
Azaarenes	58 \pm 7	30 \pm 6	50 \pm 6	108 \pm 52
Thiaarenes	3 \pm 1	2 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
PAHs	10242 \pm 883	5513 \pm 336	5195 \pm 258	5074 \pm 566
16 PAHs	8397 \pm 784	4681 \pm 306	4392 \pm 247	4338 \pm 449
Alk-PAHs	766 \pm 83	316 \pm 27	286 \pm 30	295 \pm 29
Coal tar				
Aromatic ketones	326 \pm 170	2019 \pm 6	1984 \pm 19	1911 \pm 264
Aromatic aldehydes	33 \pm 7	53 \pm 1	50 \pm 0	30 \pm 2
Aromatic alcohols	302 \pm 69	231 \pm 5	217 \pm 5	182 \pm 38
Oxaarenes	675 \pm 66	490 \pm 19	488 \pm 11	466 \pm 73
Azaarenes	1938 \pm 583	917 \pm 0	530 \pm 28	570 \pm 113
Thiaarenes	248 \pm 56	155 \pm 6	151 \pm 7	165 \pm 21
Road asphalt				
n-alkanes	193 \pm 24	67 \pm 4	59 \pm 4	124 \pm 49
Pentacyclic triterpanes	131 \pm 31	95 \pm 13	84 \pm 4	120 \pm 58
n-alkanes	27 \pm 4	4	7	4 \pm 1
PAHs	1956 \pm 157	943	938	801 \pm 87
16 PAHs	1531 \pm 133	844	840	702 \pm 72
Alk-PAHs	384 \pm 70	48	87	31 \pm 11
Coking plant soil				
Aromatic ketones	704 \pm 64	1133	1028	1042 \pm 101
Aromatic aldehydes	72 \pm 8	21	55	27 \pm 6
Aromatic alcohols	119 \pm 16	65	79	60 \pm 2
Oxaarenes	370 \pm 89	202	238	184 \pm 26
Azaarenes	104 \pm 50	0	0	0 \pm 0
Thiaarenes	82 \pm 11	30	30	33 \pm 4

Infrared spectroscopy on EOM

The infrared spectra of the initial samples were consistent with the data obtained from the molecular analysis (Figure 4). Road asphalts and to a lesser extent coal were dominated

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

by aliphatic bands ($\nu\text{CH}_{\text{ali}}$ and $\delta\text{CH}_{\text{ali}}$) whereas coal tar was dominated by aromatic bands ($\nu\text{CH}_{\text{aro}}$, $\nu\text{C}=\text{C}$, $\gamma\text{CH}_{\text{aro}}$). Coking plant soil showed an intermediate signature.

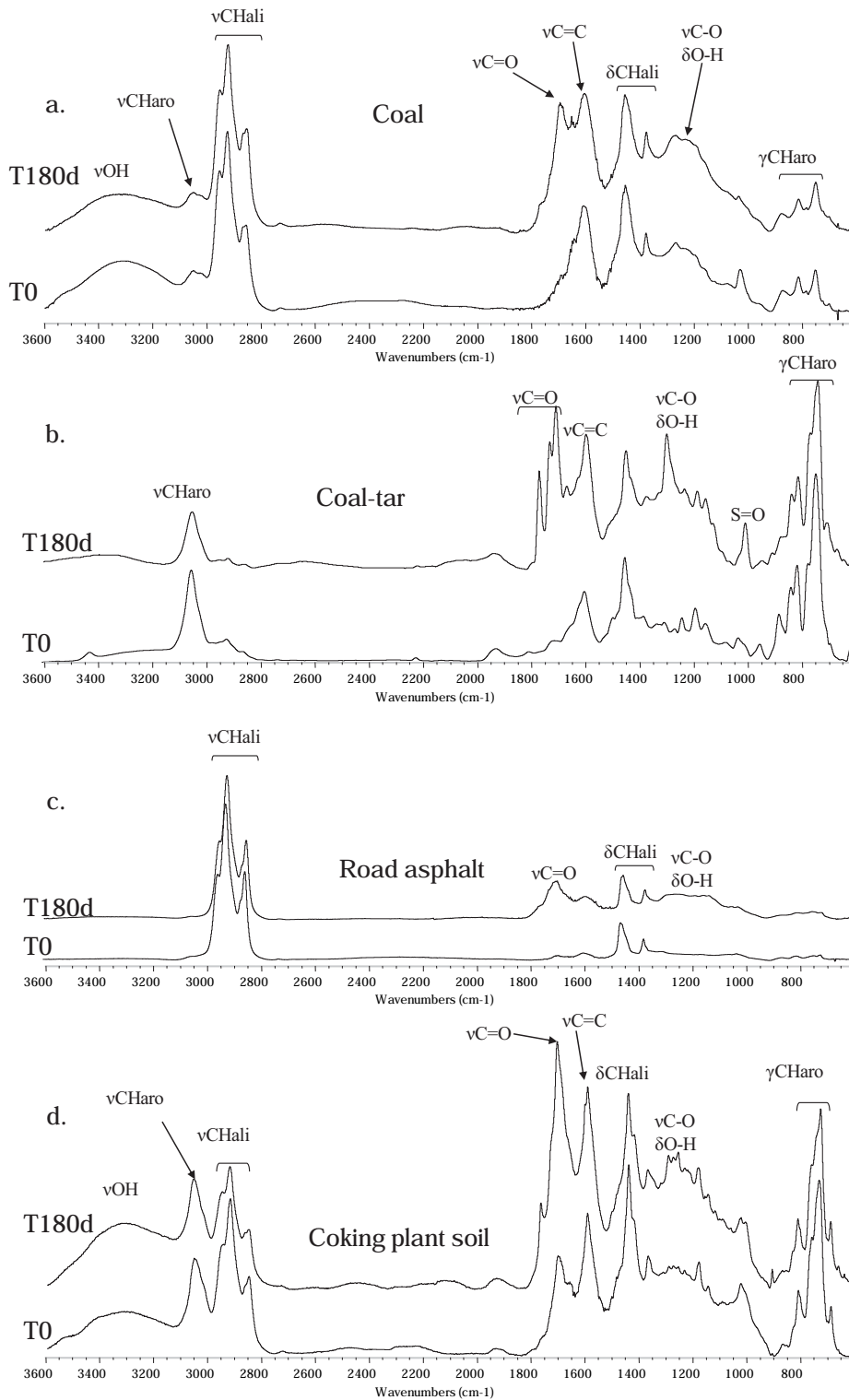


Figure 4: FTIR spectra of the initial and 180d oxidized EOM of the samples

1.4.3.2. Oxidation experiments

CO₂ measurement

The oxidation efficiency in term of mineralization was monitored with the CO₂ amount released during the experiment, normalized to the initial TOC of each sample (Figure 5).

The most important evolution of the CO₂/initial TOC ratio was observed for the coking plant soil, especially in the beginning of the oxidation experiment. The amount of released CO₂ was close for the coal tar and the road asphalt but the curve shapes were different. Whereas the CO₂ evolution of coal tar was similar to the coking plant soil following a logarithmic curve, the road asphalt showed a linear CO₂ release.

The amount of CO₂ produced by the coke and the coal were significantly lower than the other samples. The curve shape of CO₂ production from coke was similar to the coal tar and the coking plant soil whereas the curves were linear for the coal the road asphalt.

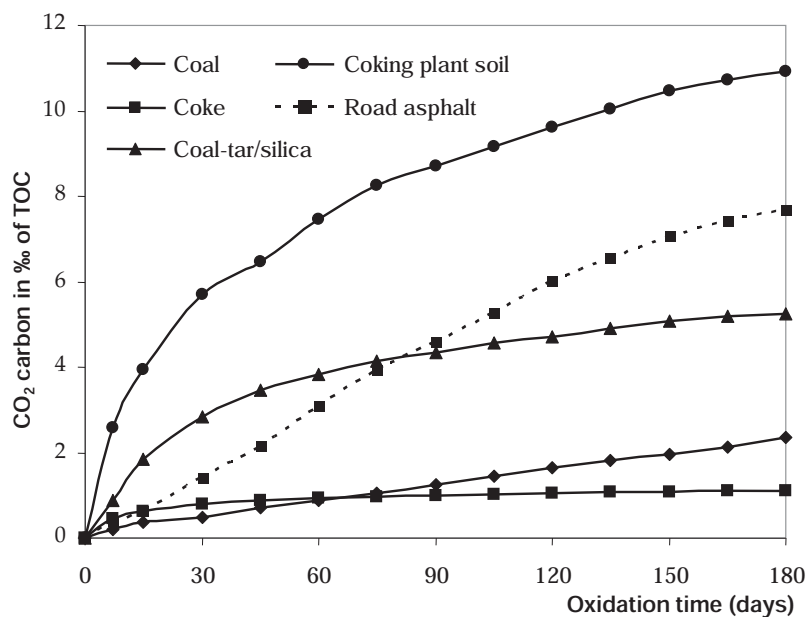


Figure 5: Amount of CO₂ carbon released during the oxidation experiment, normalized to the initial samples TOC content.

TOC values in matrices and elemental analysis in EOM

The TOC contents decreased of 2.4, 1.8, 21.6, 16.8 and 6.3 % respectively for the coal, the coke, the coal tar, the road asphalt and the coking plant soil samples during oxidation experiments (Table 1). The solid residue of the road asphalt increased up to 2500% as measured by the TOC. The EOM content (Figure 6) showed the same trend with a decrease

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

during the oxidation experiment of 0.62, 0.73, 2.22 and 1.05 % respectively for the coal, the coal tar, the road asphalt and the coking plant soil samples.

Table 1 also shows the evolution of the oxygen content during oxidation in the samples for which the oxygen analysis was relevant (i.e. with no mineral phases which could contain oxygen such as silica or carbonate). It concerns the coke, the coal and the road asphalt EOM. A significant increase in the oxygen content was observed during oxidation in coal and road asphalt EOM.

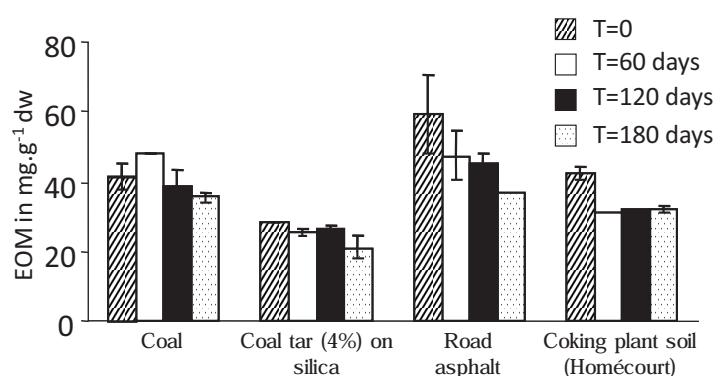


Figure 6: Evolution of the EOM amounts of the different samples during oxidation, error bars represent standard deviation

Infrared spectroscopy on EOM

The oxidation induced an increase in the band intensity corresponding to $\nu\text{C}=\text{O}$ and $\nu\text{C}-\text{O}/\delta\text{O}-\text{H}$ groups in all the samples (Figure 4). A slight decrease in the band intensity corresponding to $\nu\text{CH}_{\text{ali}}$ and $\delta\text{CH}_{\text{ali}}$ of the coal and coking plant soil samples was also observed.

Organic fraction evolution

Whatever the samples, the oxidation induced an important increase in the polar macromolecule contents (Table 1). Moreover, for the coal, as well as for the coking plant soil sample, the aliphatic and aromatic fraction proportions remained stable but the proportion of polar compounds decreased during oxidation (Figure 7). The coal tar aromatic fraction percentage decreased during the oxidation whereas the aliphatic fraction proportions remained unaffected. The polar fraction of this sample increased for 60 days of experiment

and then slightly decreased. The aliphatic, aromatic and polar compounds proportions in the road asphalt samples decreased during the experiment.

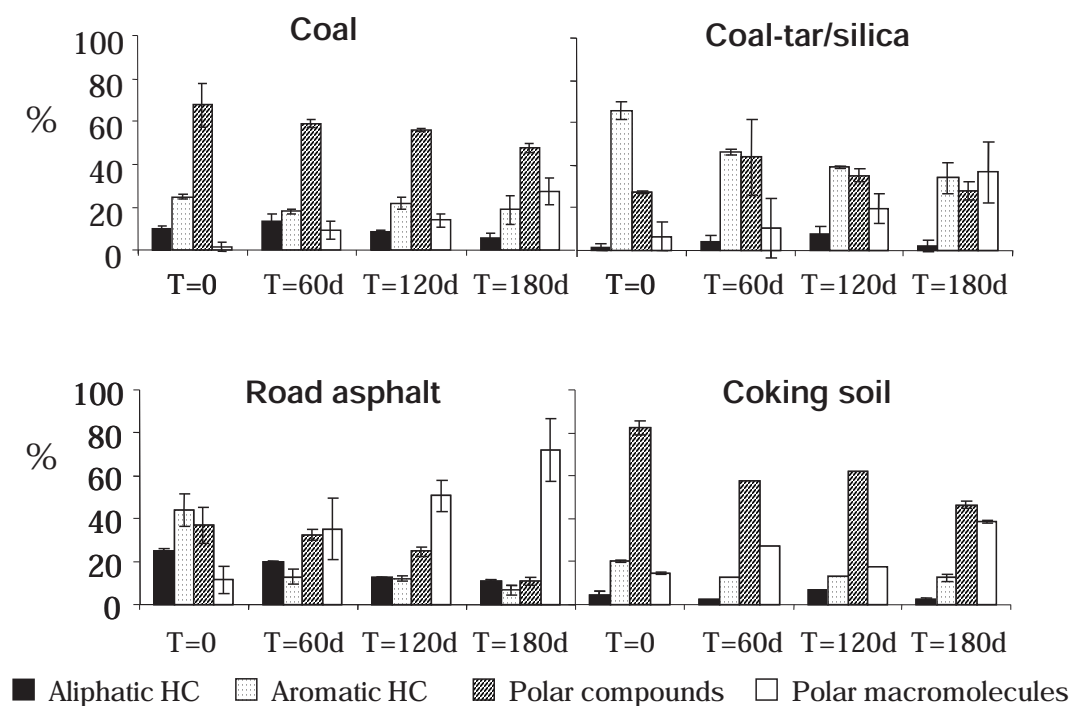


Figure 7: Variation of the aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, polar compounds and polar macromolecules proportions during oxidation

Molecular quantification

Oxidation experiments induced also modifications at a molecular level (Table 2).

In the coal samples, the aliphatic fraction (i.e. n-alkanes and pentacyclic triterpanes) was not affected, but the aromatic compound content, such as parent PAHs, alk-PAHs and oxaarenes, decreased considerably. The aromatic ketones (Figure 8), aldehydes and alcohols compounds increased significantly.

In the coal tar, the PAHs, alk-PAHs and the oxaarenes showed a sharp decrease in abundance after 60 days of oxidation and then remained stable. The aromatic aldehyde concentration increased after 60 days of oxidation and then decreased between 120 and 180 days. The aromatic ketones concentration also increased until 60 days and then remained stable (Figure 8).

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

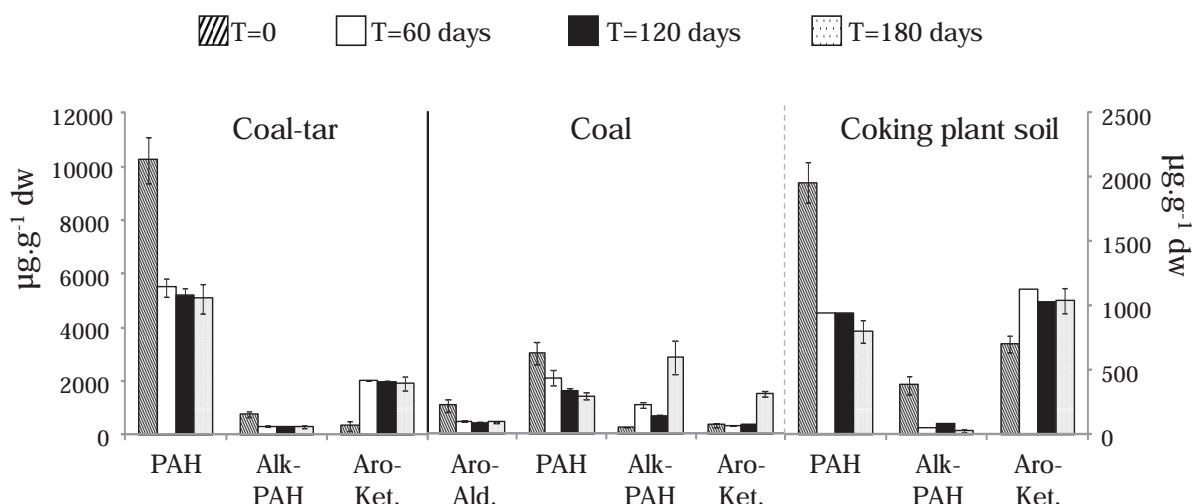


Figure 8: Evolution of the PAH, alk-PAH, aromatic ketones (aro-Ket.) and aldehydes (aro-Ald.) contents during oxidation, error bars represent standard deviation

In the coking plant soil sample, the aromatic ketone contents increased during oxidation (Figure 8) whereas the amounts of the majority of the detected compounds (*n*-alkanes, parent and alk-PAHs, arenes, aromatic aldehydes and alcohols) decreased.

The evolution of the distribution of the 16 PAHs (Table 3) shows that the decrease of PAH concentrations affected low molecular compounds especially fluorene, acenaphthene and anthracene. However, some high molecular weight compounds showed elevated degradation rate, even if the initial concentration was important. For example benzo(a)pyrene ($M_w=252$) decreased of 94% with a high initial concentration of about $300\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw in the coal-tar sample.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Table 3: 16 PAH concentrations ($\mu\text{g.g}^{-1}$ dw \pm SD) in the coal, coal-tar and coking plant soil samples before and after the oxidation experiment

	Coal			Coal-tar			Coking plant soil		
	T0	T180d	%deg	T0	T180d	%deg	T0	T180d	%deg
Naphthalene	39.4 \pm	24.4 \pm	38	976 \pm	614 \pm	37	5 \pm 3	0 \pm 0	100
	22.4	1.3		149	146				
Acenaphthylene	0.0 \pm	0.1 \pm	/	757 \pm	18 \pm 5	98	207 \pm	108 \pm	48
	0.0	0.2		54	33		14		
Acenaphthene	0.0 \pm	0.0 \pm	/	23 \pm 3	0 \pm 0	100	190 \pm	0 \pm 0	100
	0.0	0.0		23	44				
Fluorene	9.3 \pm	0.0 \pm	100	562 \pm	0 \pm 0	100	159 \pm	17 \pm 1	90
	2.9	0.0		26	16				
Phenanthrene	41.8 \pm	17.0 \pm	59	1662 \pm	1256 \pm	24	327 \pm	235 \pm	28
	5.9	2.2		178	184		42	25	
Anthracene	1.8 \pm	0.0 \pm	100	581 \pm	83 \pm 19	86	131 \pm	53 \pm 8	60
	1.1	0.0		83	28				
Fluoranthene	5.2 \pm	2.1 \pm	60	1135 \pm	881 \pm	22	148 \pm	91 \pm 5	38
	0.9	0.3		136	132		19		
Pyrene	3.5 \pm	2.3 \pm	33	877 \pm	509 \pm 82	42	91 \pm	40 \pm 4	56
	0.8	0.3		112	14				
Benzo(a)anthracene	11.1	3.0 \pm	73	356 \pm	157 \pm 28	56	49 \pm 7	13 \pm 2	73
	2.0	0.3		46					
Chrysene	11.2 \pm	3.5 \pm	69	303 \pm	246 \pm 39	19	49 \pm 6	36 \pm 4	26
	2.1	0.5		21					
Benzo(b)fluoranthene	8.8 \pm	6.3 \pm	28	286 \pm	217 \pm 40	24	45 \pm 9	37 \pm 3	19
	2.2	0.4		22					
Benzo[k]fluoranthene	5.1 \pm	3.0 \pm	42	115 \pm 7	83 \pm 13	28	19 \pm 3	13 \pm 1	34
	1.8	0.1							
Benzo(a)pyrene	10.6 \pm	5.8 \pm	45	298 \pm	18 \pm 4	94	37 \pm 5	9 \pm 1	76
	2.3	0.3		38					
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	11.0 \pm	1.8 \pm	84	271 \pm	168 \pm 33	38	37 \pm 7	28 \pm 3	25
	4.3	0.1		43					
Benzo[g,h,i]perylene	14.2 \pm	3.6 \pm	74	153 \pm	62 \pm 11	59	23 \pm 3	16 \pm 1	32
	4.3	0.2		11					
Dibenzo[a,h]anthracene	14.9 \pm	0.0 \pm	100	42 \pm 2	27 \pm 4	37	13 \pm 4	8 \pm 0	41
	5.9	0.0							

1.4.4. Discussion

1.4.4.1. Low temperature oxidation to simulate the long term evolution of a contaminated soil?

The experimental approach developed in this study was first applied to the understanding of the long-term evolution of coal submitted to weathering (Nicaise, 1977; Calemme *et al.*, 1988; Michels *et al.*, 1993; Elie *et al.*, 2000). Low temperatures were used to accelerate oxidation reactions and then compensate the long time of oxidation (several years) that could not be reproduced in laboratory experiments. In this study, we chose to apply this low-temperature oxidation approach to contaminated soils considering that most of the organic

matter is highly condensed and is inherited either from diagenesis (for coal) or from high-temperature processes (high temperature pyrolysis or distillation for coke, coal tar and road asphalt). In our contaminated soil, the high TOC (10%) is mainly due to the major contribution of coke, coal and coal tar. No molecules related to recent organic matter contribution have been detected by GC-MS. Consequently, the low temperature used in our experiments allows enhancing oxidation reactions without inducing thermal decomposition of organic matter.

1.4.4.2. Case of the coke:

The lack of EOM, the very limited CO₂ production during the oxidation experiment and the invariable C and O concentrations of the coke sample showed that this constituent is insensitive to oxidation and seems to be a very stable organic material. However, coke is known to be a highly porous material and to exhibit high sorptive properties (specific areas: 9.8 m².g⁻¹) toward metallic elements and hydrophobic organic compounds (Ahn *et al.*, 2005). Even if the coke seemed unaffected by air oxidation, it must be considered as a potential trap for micropollutants, organic as well as metallic, available or released by other materials during natural attenuation.

1.4.4.3. PAH degradation and limitation:

After 180 days of oxidation, the PAH (parents + alkylated) degradation rates were relatively important with 55, 51 and 64%, respectively for the coal, the coal tar and the coking plant soil. In the same context, other treatments currently used to eliminate PAHs from contaminated soils (such as biodegradation and chemical oxidation) appeared to be less efficient. For example, Canet *et al.* (2001) studied the biodegradation of the 16 PAHs in a coal tar contaminated soils and obtained, at best, a degradation rate of 17%. In the same way, Lundstedt *et al.* (2006) obtained a decrease of 22% in the PAH concentration of an aged gasworks' soil with an ethanol-Fenton treatment.

Lundstedt *et al.* (2006) also observed higher degradation rate for the fluorene, the acenaphthene and the anthracene. These compounds have preferential sites for a radical oxidation mechanism (Lee *et al.*, 2001) that enhances their reactivity.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Like the degradation rate, the CO₂ evolution during the experiment was higher for the coking plant soil than for the other samples. The CO₂ measurement seems thus, in our experiments, to be a good indicator for the PAH degradation. The occurrence of mineral phases such as clays and ferric minerals, which are known to have a catalytic effect in the oxidation reactions (Faure *et al.*, 2003) and the PAH degradation (Karimi-Lotfabad *et al.*, 1996; Faure *et al.*, 2003), can explain the higher efficiency of the oxidation in coking plant soil than in the other isolated samples. Moreover, the PAHs are known to be resistant to biodegradation (especially the high molecular weight PAHs). The degradation efficiency of low as well as high molecular weight PAH during the abiotic oxidation, suggest that oxidation is probably an important degradation mechanism occurring in PAH contaminated soils in a long-term time scale.

However, for the coal tar and coking plant soil, the PAH content reduction occurs for short time oxidation (60 days). For longer time experiment (from 60 to 180 days), PAH as well as oxygenated by-products concentrations remain stable. The logarithmic shape of the coking plant soil and the coal tar is consistent with a limitation in the oxidation reaction and, consequently in the PAH degradation. After an important degradation, although the soil and the matrices were finely ground, the PAH oxidation was then restricted, probably because of a limited availability. As the oxidation is a surface phenomenon, it concerns only an external layer and the compounds inside the grain are preserved from the oxidation. Moreover, the hydrophobic contaminants, like PAH, tend to bind to organic matter or mineral clay (USEPA, 1999). In fact, organic matter known as "glassy" type i.e. condensed material and diagenetically older, exhibits numerous pores inside which the sorption occurs rather than at the surface of the material. The trapping and the sorption inside the porosity preserve compounds from oxidation (Xing and Pignatello, 1997) and prevents the contaminant migration and leads to a stabilization process. Several studies also showed that with time, organic compounds become more resistant to desorption and mineralization (Chung and Alexander, 1998; Alexander, 1999; Dictor *et al.*, 2003). This could be an explanation for the limitation in the oxidation reaction.

In the coal samples, no limitation of the reaction was observed. The linear curve of the CO₂ released during the coal oxidation was consistent with the continuous decrease of the alk-PAH contents. Because the coal powder was extremely fine (40µm) it offered more

surface to oxidation than other samples (a specific area of $3.5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and the oxidation was more extended.

1.4.4.4. Oxygen incorporation and oxygenated by-products

Several evidences of the oxygen incorporation in the coal, the coal tar, the road asphalt EOM and the coking plant soil during oxidation experiments were demonstrated through the elementary analysis, the FTIR spectra and the molecular analysis results. The increasing oxygen content with oxidation progress was already observed by several authors in artificial oxidation context on a shale kerogen (Faure *et al.*, 1999) and in natural conditions on black carbon (Cheng *et al.*, 2008) and on coals (Dereppe *et al.*, 1987; Jakab *et al.*, 1988; Landais and Rochdi, 1993; Pisupati and Scaroni, 1993).

Considering the FTIR spectra and molecular data, the major products generated during the oxidation were oxygenated compounds and more precisely aromatic ketones in the case of coal tar and coking plant soil, and also aromatic aldehydes and alcohols for the coal samples. After 180 days of oxidation, the aromatic ketones concentrations increased of 1067%, 486% and 48% for the coal, the coal tar and the coking plant soil samples respectively. In the case of the coal, the mass balance can be performed between the degradation of PAH and the formation of aromatic ketones.

Reactions involved in chemical oxidation (Haag and Yao, 1992; Reisen and Arey, 2002; Lundstedt *et al.*, 2006; Rivas, 2006) as well as air oxidation (Faure *et al.*, 2003) imply, most of the time, radical reactions like in auto-oxidation reaction. The reaction products found in those studies are similar to those encountered here, i.e. ketones and quinones. In the case of coal sample, a great amount of aromatic aldehydes were also produced during oxidation contrary to the other samples. It can be explained by the difference in composition of the initial samples. Indeed, the initial coal sample contains high alk-PAH concentrations. The oxidation of a methyl group substituted on these aromatic rings could produce aromatic-aldehydes. However, as most of the literature focuses on the oxidation of parent PAHs, there is no study considering the natural oxidation pathways of an alk-PAH that could confirm our hypothesis.

Because of the oxygen group, aromatic oxygenated compounds are more reactive and potentially more mobile in soils than their apolar counterparts (Richnow *et al.*, 1993; Weigand *et al.*, 2002). Moreover, these compounds are known to present toxic, mutagenic and carcinogenic properties (Alsberg *et al.*, 1985; Kazunga and Aitken, 2000; Kazunga *et al.*, 2001; Lundstedt, 2003) and must be taken into account in the rehabilitation prospective of contaminated sites.

1.4.4.5. Evidence of organic condensation:

The oxidation experiment also induced a decrease in the EOM yield. This observation was previously made by authors who studied coal weathering process (Jakab *et al.*, 1988; Seki *et al.*, 1990b). The decrease in the EOM content cannot be explained only by the CO₂ production which represents a maximum of 1% of the initial TOC in the case of coking plant soil. As a matter of fact, only molecular condensation can explain such EOM content reduction.

The molecular growth has been already evidenced during thermal treatment of PAH contaminated soil (Biache *et al.*, 2008). The decrease in EOM yield, associated with the increasing TOC in the road asphalt residue and the increasing proportion of polar macromolecules in the EOM during oxidation suggests that oxidation leads to molecular condensation. The increasing intensity of the $\nu\text{C-O}/\delta\text{O-H}$ bands in the EOM infrared spectra suggests that ether or ester cross-linking bonds could be formed and lead to increase the molecular weight. This molecular size enhancement is consistent with coal oxidation studies through IRTF analysis (Joseph and Oberlin, 1983; Rhoads *et al.*, 1983; Mathews and Bustin, 1984; Dereppe *et al.*, 1987; Jakab *et al.*, 1988).

1.4.5. Conclusion

In order to evaluate the influence of natural oxidation on coking plant soils, low temperature oxidation were carried out on a coking plant soil and its isolated organic constituents (coal, coal tar, asphalts and coke). Among these constituents, the coke seems stable towards oxidation but its influence on the sorption of organic compounds or/and metallic element during oxidation should not be neglected. On the contrary, the coal and the coal tar seem to be the major organic constituents impacting the composition and the behavior of the coking plant soil during low temperature oxidation. For these materials, oxidation leads to an important decrease in the PAH concentrations (~ 50% of elimination) including the high molecular weight PAH particularly difficult to remove by biological processes. It appears then that the natural oxidation is an important process to take into account for long term evolution. However, this PAH decrease is observed for short time experiment (60 days) and then concentration remains stable suggesting a limitation due to a restricted oxygen accessibility.

The PAH reduction is associated with a generation of aromatic ketones in the coal, the coal tar and the coking plant soil samples with concentration in the same range as the removed PAH. The coal oxidation also induced an important production of aromatic aldehydes. This can be related to the specific sample composition, the coal sample being enriched in alkylated-PAHs, the oxidation of the methyl group could lead to the aldehyde formation.

Some of these oxygenated compounds are equally toxic, more mobile (water solubility) and more reactive in soils than their apolar counterparts and therefore must be taken into account in the rehabilitation prospective of contaminated sites.

In parallel to the oxygenated byproducts formation, a molecular condensation is suggested through ether and/or ester cross-linking leading to an increase in the insoluble organic fraction and a stabilization of the organic matter.

1.4.6. Acknowledgements

We thank the French "Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche" for financial support of this study as well as the GISFI (French Scientific Interest Group - Industrial Wasteland, www.gisfi.prd.fr). We also thank the UMR 7137 CNRS/UHP LIMOS laboratory and especially Corinne Leyval for the accessibility to CO₂ measurement apparatus.

1.4.7. References

- Ahn, S., Werner, D., Karapanagioti, H. K., McGlothlin, D. R., Zare, R. N. and Luthy, R. G. (2005). "Phenanthrene and Pyrene Sorption and Intraparticle Diffusion in Polyoxymethylene, Coke, and Activated Carbon " *Environmental Science & Technology* **39**(17): 6516-6526.
- Alexander, M. (1999). *Biodegradation and Bioremediation*. San Diego, Academic Press.
- Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannung, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., Toftgård, R., Franzén, B., Jansson, M., Gustafsson, J. A., Egebäck, K. E. and Tejle, G. (1985). "Chemical and Biological Characterization of Organic Material from Gasoline Exhaust Particles." *Environmental Science and Technology* **19**(1): 43-50.
- Andersson, B. E. and Henrysson, T. (1996). "Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons with five strains of white-rot fungi." *Applied Microbiology and Biotechnology* **46**: 647-652.
- Benhabib, K., Faure, P., Sardin, M. and Simonnot, M.-O. (2010). "Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water." *Fuel* **89**(2): 352-359.
- Benhabib, K., Simonnot, M.-O. and Sardin, M. (2006). "PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water." *Environmental Science & Technology* **40**(19): 6038-6043.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C. and Leyval, C. (2008). "Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability." *Environmental Pollution* **156**(3): 671-677.
- Calemma, V., Rausa, R., Margarit, R. and Girardi, E. (1988). "FT-i.r. study of coal oxidation at low temperature." *Fuel* **67**(6): 764-770.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Canet, R., Birnstingl, J. G., Malcolm, D. G., Lopez-Real, J. M. and Beck, A. J. (2001). "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by native microflora and combination of white-rot fungi in a coal tar contaminated soil." *Bioresource Technology* **76**: 113-117.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J. and Engelhard, M. H. (2008). "Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(6): 1598-1610.
- Chung, N. and Alexander, M. (1998). "Differences in Sequestration and Bioavailability of Organic Compounds Aged in Dissimilar Soils." *Environ. Sci. Technol.* **32**(7): 855-860.
- DeCoster, J., Ergut, A., Levendis, Y. A., Richter, H., Howard, J. B. and Carlson, J. B. (2007). "PAH emissions from high-temperature oxidation of vaporized anthracene." *Proceedings of the Combustion Institute* **31**(1): 491-499.
- Dereppe, J.-M., Moreaux, C., Landais, P. and Monthieux, M. (1987). "Study of the artificial oxidation of a humic coal by ¹³C CP/MAS nuclear magnetic resonance." *Fuel* **66**(5): 594-599.
- Dictor, M. C., Berne, N., Mathieu, O., Moussay, A. and Saada, A. (2003). "Influence of Ageing of Polluted Soils on Bioavailability of Phenanthrene." *Oil & Gas Science and Technology* **58**(4): 481-488.
- Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P. and Griffault, L. (2000). "Natural and Laboratory Oxidation of Low-Organic-Carbon-Content Sediments: Comparison of Chemical Changes in Hydrocarbons." *Energy & Fuels* **14**(4): 854-861.
- Eriksson, M., Dalhammar, G. and Borg-Karlson, A. K. (2000). "Biological degradation of selected hydrocarbons in a old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site." *Applied Microbiology and Biotechnology* **53**: 619-626.
- Faure, P., Landais, P. and Griffault, L. (1999). "Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation." *Fuel* **78**(13): 1515-1525.
- Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). "Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Na-smectite." *Fuel* **82**(14): 1751-1762.
- Fitzpatrick, E. M., Ross, A. B., Bates, J., Andrews, G., Jones, J. M., Phylaktou, H., Pourkashanian, M. and Williams, A. (2007). "Emission of Oxygenated Species from the Combustion of Pine Wood and its Relation to Soot Formation." *Process Safety and Environmental Protection* **85**(5): 430-440.
- Fredericks, P. M., Warbrooke, P. and Wilson, M. A. (1983). "Chemical changes during natural oxidation of a high volatile bituminous coal." *Organic Geochemistry* **5**(3): 89-97.
- Gough, M. A. and Rowland, S. J. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum." *Nature* **344**(6267): 648-650.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Haag, W. R. and Yao, C. C. D. (1992). "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants." *Environmental Science & Technology* **26**(5): 1005-1013.
- Jakab, E., Hoesterey, B., Windig, W., Hill, G. R. and Meuzelaar, H. L. C. (1988). "Effects of low temperature air oxidation (weathering) reactions on the pyrolysis mass spectra of US coals." *Fuel* **67**(1): 73-79.
- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E. and Ramelli, M. (2006). "Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers." *Science of the Total Environment* **372**(1): 183-192.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H. (2005). "Principles of microbial PAH-degradation in soil." *Environmental Pollution* **133**: 71-84.
- Joseph, D. and Oberlin, A. (1983). "Oxidation of carbonaceous matter--I: Elemental analysis (C, H, O) and IR spectrometry." *Carbon* **21**(6): 559-564.
- Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M. A. and Gray, M. R. (1996). "Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil." *Environmental Science and Technology* **30**(4): 1145-1151.
- Kazunga, C. and Aitken, M. D. (2000). "Products from the Incomplete Metabolism of Pyrene by Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Degrading Bacteria." *Applied and Environmental Microbiology* **66**(5): 1917-1922.
- Kazunga, C., Aitken, M. D., Gold, A. and Sangaiah, R. (2001). "Fluoranthene-2,3- and -1,5-diones are novel products from the bacterial transformation of fluoranthene." *Environmental Science and Technology* **35**(5): 917-922.
- Landais, P. and Rochdi, A. (1993). "In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i.r. spectroscopy." *Fuel* **72**(10): 1393-1401.
- Le Roux, J. (1999). "Le contexte structural de l'Est du Bassin parisien et les relations avec la sédimentation." *Bulletin d'information des géologues du bassin parisien* **36**(1): 7-13.
- Ledesma, E. B., Nelson, P. F. and Mackie, J. C. (1998). "The formation of nitrogen species and oxygenated PAH during the combustion of coal volatiles." *Symposium (International) on Combustion* **27**(2): 1687-1693.
- Lee, B.-D., Iso, M. and Hosomi, M. (2001). "Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density." *Chemosphere* **42**(4): 431-435.
- Lee, S. Z., Allen, H. E., Huang, C. P., Sparks, D. L., Sanders, P. F. and Peijnenburg, W. J. G. M. (1996). "Predicting Soil-Water Partition Coefficients for Cadmium." *Environmental Science and Technology* **30**(12): 3418-3424.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Department of Chemistry Environmental Chemistry. Umea (Sweden), Umea University: 56.
- Lundstedt, S., Persson, Y. and Öberg, L. (2006). "Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil." *Chemosphere* **65**(8): 1288-1294.
- Mathews, W. H. and Bustin, R. M. (1984). "Changes associated with natural in situ weathering of a coking coal from southeastern British Columbia." *Fuel* **63**(4): 548-550.
- Michels, R., Landais, P., Gerard, L. and Kister, J. (1993). "Elimination des fonctions oxygénées lors de la maturation thermique d'un charbon oxydé artificiellement = Removal of the oxygenated functions during thermal maturation of an artificially oxidized coal." *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2* **316**: 1375-1381
- Nicaise, G. (1977). Etude d'un phénomène d'altération naturelle en surface sur des échantillons prélevés à Fécocourt, Institut Français du Pétrole.
- Pisupati, S. V. and Scaroni, A. W. (1993). "Natural weathering and laboratory oxidation of bituminous coals: Organic and inorganic structural changes." *Fuel* **72**(4): 531-542.
- Reisen, F. and Arey, J. (2002). "Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with Acenaphthene and Acenaphthylene." *Environmental Science & Technology* **36**(20): 4302-4311.
- Rhoads, C. A., Senftle, J. T., Coleman, M. M., Davis, A. and Painter, P. C. (1983). "Further studies of coal oxidation." *Fuel* **62**(12): 1387-1392.
- Richnow, H. H., Seifert, R., Hefter, J., Kästner, M., Mahro, B. and Michaelis, W. (1993). "Metabolites of xenobiotica and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments." *Organic Geochemistry* **22**(3-5): 671-681.
- Rivas, F. J. (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments." *Journal of Hazardous Materials* **138**(2): 234-251.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J. and Acedo, B. (2000). "Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification." *Journal of Hazardous Materials* **75**(1): 89-98.
- Ruau, O., Landais, P. and Gardette, J. L. (1997). "Quantitative analysis of powdered organic matter by transmission infrared microspectroscopy using a diamond-window compression cell." *Fuel* **76**(7): 645-653.
- Seki, H., Ito, O. and Iino, M. (1990). "Effect of oxidation on caking properties: oxidation of extract and residue." *Fuel* **69**(8): 1047-1051.
- Tipping, E., Rieuwertz, J., Pan, G., Ashmore, M. R., Lofts, S., Hill, M. T. R., Farago, M. E. and Thornton, I. (2003). "The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales." *Environmental Pollution* **125**(2): 213-225.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

USEPA, year. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites. Office of Solide Waste and Emergency Response: Washington (DC), USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington (DC). OSWER Directive number 9200.4-17P.

Weigand, H., Totsche, K. U., Kögel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H. H. and Michaelis, W. (2002). "Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions." *European Journal of Soil Science* **53**: 71-81.

Xing, B. and Pignatello, J. J. (1997). "Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter." *Environ. Sci. Technol.* **31**(3): 792-799.

Yin, Y., Impellitteri, C. A., You, S. J. and Allen, H. E. (2002). "The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils." *The Science of the Total Environment* **287**: 107-119.

1.5. Bilan des effets de l'oxydation abiotique à l'échelle moléculaire sur la dégradation de HAP

1.5.1. Introduction

De nombreuses études portant sur l'oxydation des HAP purs par voies chimiques ou photochimiques ont été réalisées (David and Boule, 1993; Tuhkanen Tuula and Beltrán Fernando, 1995; Barbas *et al.*, 1996; Koeber *et al.*, 1997; Yao *et al.*, 1998a; Yao *et al.*, 1998b; Mallakin *et al.*, 1999; Mallakin *et al.*, 2000; Rivas *et al.*, 2000; Lee and Hosomi, 2001; Lee *et al.*, 2001; Reisen and Arey, 2002; Kong and Ferry, 2004; Lundstedt *et al.*, 2006; Perraudin *et al.*, 2007; Zang *et al.*, 2007). Ces études ont permis de proposer des chemins réactionnels lors de l'oxydation de ces HAP, suite à l'identification de produits de réaction (Tableau 4). Les produits formés suivent en général le chemin suivant avec un degré d'oxydation croissant :



Si maintenant ces chemins réactionnels sont relativement bien connus, il existe peu d'études ayant transposé ces connaissances sur l'oxydation artificielle (chimique, photochimique) vers des systèmes complexes comme des matériaux organiques (charbon, goudron...) et des sols (Lundstedt *et al.*, 2006).

Un des objectifs de ce travail a donc été d'apporter des éléments de réponse concernant les mécanismes impliqués lors de l'auto-oxydation de matrices organiques complexes contenant des HAP (goudron de houille, charbon et sol de cokerie) et de faire des bilans au niveau moléculaire des différents produits dégradés et/ou formés en s'appuyant sur les données bibliographiques déduites de systèmes simplifiés.

Tableau 4 : Produits d'oxydation de HAP trouvés dans la littérature

HAP	Produits identifiés	Auteurs
Naphthalène	Naphtol	Tuhkanen Tuula & Beltrán Fernando (1995)
	Naphtoquinone	Tuhkanen Tuula & Beltrán Fernando (1995)
	Benzaldéhyde	Tuhkanen Tuula & Beltrán Fernando (1995)
	Acide Phthalique	Tuhkanen Tuula & Beltrán Fernando (1995)
	Naphthopyranedione	Reisen & Aray (2002)
	Acénaphylènedione	Reisen & Aray (2002)
	Naphthopyranedione	Rivas et al, (2000)
	Acénaphylènedione	Rivas et al, (2000)
	Naphtalène dicarboxaldéhyde	Rivas et al, (2000)
	Naphtalène carboxaldéhyde	Rivas et al, (2000)
Acénaphytène	Oxaacénaphylénone	Rivas et al, (2000)
	C1-Naphtalène	Rivas et al, (2000)
	C2- Naphtalène	Rivas et al, (2000)
	Dibenzofurane	Rivas et al, (2000)
	Ethoxyméthoxyphénol	Rivas et al, (2000)
	Biphénylcarboxaldéhyde	Rivas et al, (2000)
	Biphényldiol	Rivas et al, (2000)
	Naphtopyranone	Rivas et al, (2000)
	Naphtalène acide carboxylique	Rivas et al, (2000)
	Hydroxybiphényl	Rivas et al, (2000)
Fluorène	Fluorénone	Lee et al. (2001)
	Anthrone	David & Boule (1993)
Anthracène	Anthracènedione	David & Boule (1993)
	Dihydroxyanthracène	David & Boule (1993)
	Anthranol	David & Boule (1993)
		Reisen & Aray (2002)
	Reisen & Aray (2002)	
	Reisen & Aray (2002)	
	Reisen & Aray (2002)	
	Reisen & Aray (2002)	
	Reisen & Aray (2002)	
	Lee et al, (2001)	
	Mallakin et al. (2000)	
	Lee et al. (2001)	
	Mallakin et al. (2000)	
	Lee et al. (2001)	
	Perraudin et al. (2007)	
	Perraudin et al. (2007)	

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

HAP	Produits identifiés	Auteurs
Anthracène (suite)	Dihydroxyanthraquinone	Mallakin <i>et al.</i> (2000)
	Hydroxyanthraquinone	Mallakin <i>et al.</i> (2000)
	Hydroxynaphthoquinone	Mallakin <i>et al.</i> (2000)
	Benzaldéhyde - hydroxybenzaldéhyde	Mallakin <i>et al.</i> (2000)
Phénanthrène	Biphenyldicarboxaldéhyde	Perraudin <i>et al.</i> (2007)
	Biformylbiphényl	Barbas <i>et al.</i> (1996)
	Phénanthrènequinone	David & Boule (1993)
	Dihydroxyphénanthrène	David & Boule (1993)
	Acide biphenyldicarboxylique	Barbas <i>et al.</i> (1996)
	Acide naphtalènedicarboxylique	Barbas <i>et al.</i> (1996)
	Phénanthrol	David & Boule (1993)
Pyrène	Phénanthropyranone	Yao <i>et al.</i> (1998b)
	Benzo(a)anthracènedione	David & Boule (1993)
Chrysène	Benzo(a)pyrènedione	Yao <i>et al.</i> (1998a)
	Dihydroxybenz(a)anthracène	David & Boule (1993)
	Acide Hydroxybenzoïque	Kong & Ferry (2004)
	Acide Phthalate	Kong & Ferry (2004)
	Acide Formylbenzoïque	Kong & Ferry (2004)
	Chrysènequinone	Kong & Ferry (2004)
	Dihydroxychrysène	Kong & Ferry (2004)
Benzo(a)pyrène	Benzo(a)pyrenédione	Koeber <i>et al.</i> (1997)
	Hydroxybenzo(a)pyrène	Lee & Hosomi (2001)
		Zang <i>et al.</i> (2007)
		Zang <i>et al.</i> (2007)

1.5.2. Résultats

1.5.2.1. Bilan sur la MOE

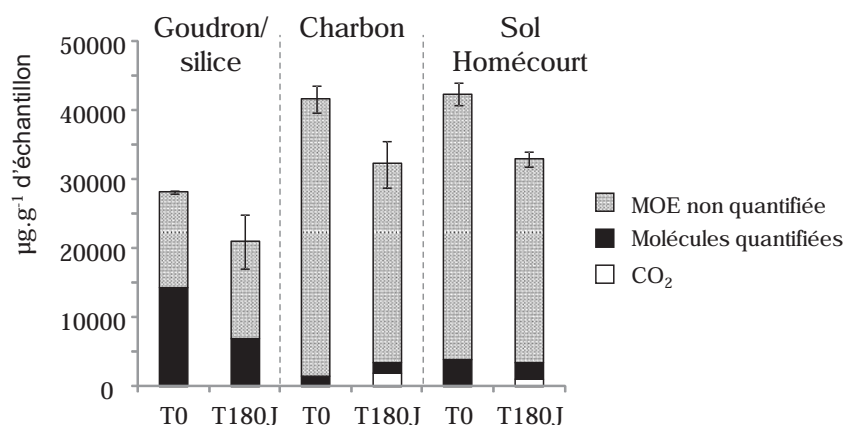


Figure 9 : Evolution de la quantité de MOE en différenciant la part de la MOE quantifiée à l'échelle moléculaire de celle quantifiée globalement ainsi que le CO₂ dégagé (en µg/g d'échantillon) au cours de l'oxydation à 100°C des différentes matrices (les barres d'erreur représentent les E.-T)

Comme souligné précédemment (cf. § 1.3.4.2.), l'oxydation provoque une baisse générale de la quantité de MOE (Figure 9). Celle-ci n'est pas compensée par le CO₂ dégagé et serait vraisemblablement due à un phénomène de condensation.

La moitié de la MOE du goudron de houille est constituée de molécules quantifiables en GC-MS. Suite à l'oxydation, c'est principalement ce compartiment qui est touché et la quantité de molécules dosées est diminuée de moitié.

Pour le charbon, la majorité de la MOE est constituée de composés non quantifiables en GC-MS et c'est cette partie de la MOE qui diminue au cours de l'oxydation alors que la quantité de molécules dosées reste inchangée.

Comme pour le charbon, la MOE du sol de Homécourt est principalement constituée de composés non quantifiables mais ce sont les deux compartiments, quantifiable et non quantifiable qui sont affectés par la baisse de la quantité de MOE au cours de l'oxydation. La diminution de la quantité de composés dosés en GC-MS est quasiment compensée par la production de CO₂.

1.5.2.2. Le goudron de houille

Lors de l'oxydation du goudron de houille une diminution de la quantité de molécules quantifiées est donc observée (Tableau 5). Celle-ci s'accompagne d'une diminution des teneurs en HAP, alk-HAP, oxaarènes, azaarènes et thiaarènes, plus importante au début de l'expérience en lien étroit avec la production de CO₂. Parmi les familles de composés reconnus pour être des produits d'oxydation, une très nette augmentation des teneurs en cétones est observée. La proportion de ces familles de composés par rapport aux molécules quantifiées augmente et passe de 5% à 26% au cours de l'oxydation.

Tableau 5 : Evolution des teneurs des différentes familles de composés quantifiés, et leurs pourcentages par rapport à la totalité des molécules quantifiées, au cours de l'oxydation du goudron de houille ($\pm E.-T.$)

$\mu\text{g.g}^{-1}$ dw	T0	T60J	T120J	180J
Somme mol. quanti.	14765 \pm 1916	9656 \pm 381	8885 \pm 358	8659 \pm 1084
Somme HAP	10242 \pm 883	5513 \pm 336	5195 \pm 258	5074 \pm 566
Somme alk-HAP	974 \pm 108	323 \pm 27	290 \pm 30	295 \pm 28
Somme oxaarènes	680 \pm 73	494 \pm 20	490 \pm 11	474 \pm 74
Somme azaarènes	1923 \pm 573	882 \pm 9	508 \pm 27	537 \pm 107
Somme thiaarènes	151 \pm 25	2 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
Total	13970 \pm 1661	7215 \pm 393	6484 \pm 326	6380 \pm 776
% molécules quanti.	95 \pm 1	75 \pm 1	73 \pm 1	74 \pm 0
Somme cétones	439 \pm 211	2176 \pm 12	2139 \pm 26	2084 \pm 286
Somme alcools	256 \pm 48	206 \pm 3	208 \pm 4	165 \pm 24
Somme aldéhydes	33 \pm 7	53 \pm 1	50 \pm 0	30 \pm 2
Somme acides	67 \pm 4	6 \pm 2	3 \pm 2	0 \pm 0
Total	795 \pm 254	2441 \pm 12	2401 \pm 32	2279 \pm 308
% molécules quanti.	5 \pm 1	25 \pm 1	27 \pm 1	26 \pm 0

Des bilans moléculaires ont été réalisés sur différents composés du goudron de houille au cours de l'oxydation (*Figure 10*) de façon à identifier les produits de dégradation oxydative de certaines molécules.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

L'oxydation de l'**acénaphène** et de l'**acénaphylène** génère les mêmes produits d'oxydation à savoir des cétones et des aldéhydes. Les faibles quantités de composés oxydés générés sont plus du même ordre de grandeur que les quantités d'acénaphène dégradé. Les quantités plus importantes d'acénaphylène dégradé peuvent être expliquées en partie par une dégradation totale de ce composé semble et par le fait que d'autres produits de dégradation de ce composé n'ont pas pu être identifiés. La quantité de fluorénone générée est semblable à la quantité de **fluorène** dégradé. Les concentrations des autres composés susceptibles d'être des produits de dégradation du fluorène (fluorénol et acide fluorène carboxylique) diminuent au cours de l'oxydation. Les quantités de phénéthrol, seul composé identifié connu comme étant un produit issu de l'oxydation du **phénanthrène**, sont inférieures aux quantités de phénanthrène dégradé. Cela suggère également une dégradation totale et /ou la formation de molécules qui n'ont pas pu être identifiées.

La quantité de cyclopenta(def)phénanthrénone, qui de par sa structure concorde avec la diminution de la teneur en **cyclopenta(def)phénanthrène** dégradé.

La diminution de la concentration en **anthracène** est supérieure à la somme des produits d'oxydation potentiellement générés. C'est également le cas du **pyrène** et du **benzo(a)anthracène**.

Le goudron de houille étant particulièrement riche en hétéroatomes de type azarène et thiaarène, des bilans ont également été réalisés sur certains de ces composés (Figure 11) Ce sont à nouveau des composés de types cétones/oxydes qui sont produits et les quantités produites concordent avec les quantités de composés parents dégradés excepté pour le dibenzothiophène dioxyde, produits supposés de dégradation du dibenzothiophène oxyde, qui lui-même serait issu de l'oxydation du dibenzothiophène. En effet les quantités de molécules dégradées sont à nouveau supérieures aux quantités de produits générés.

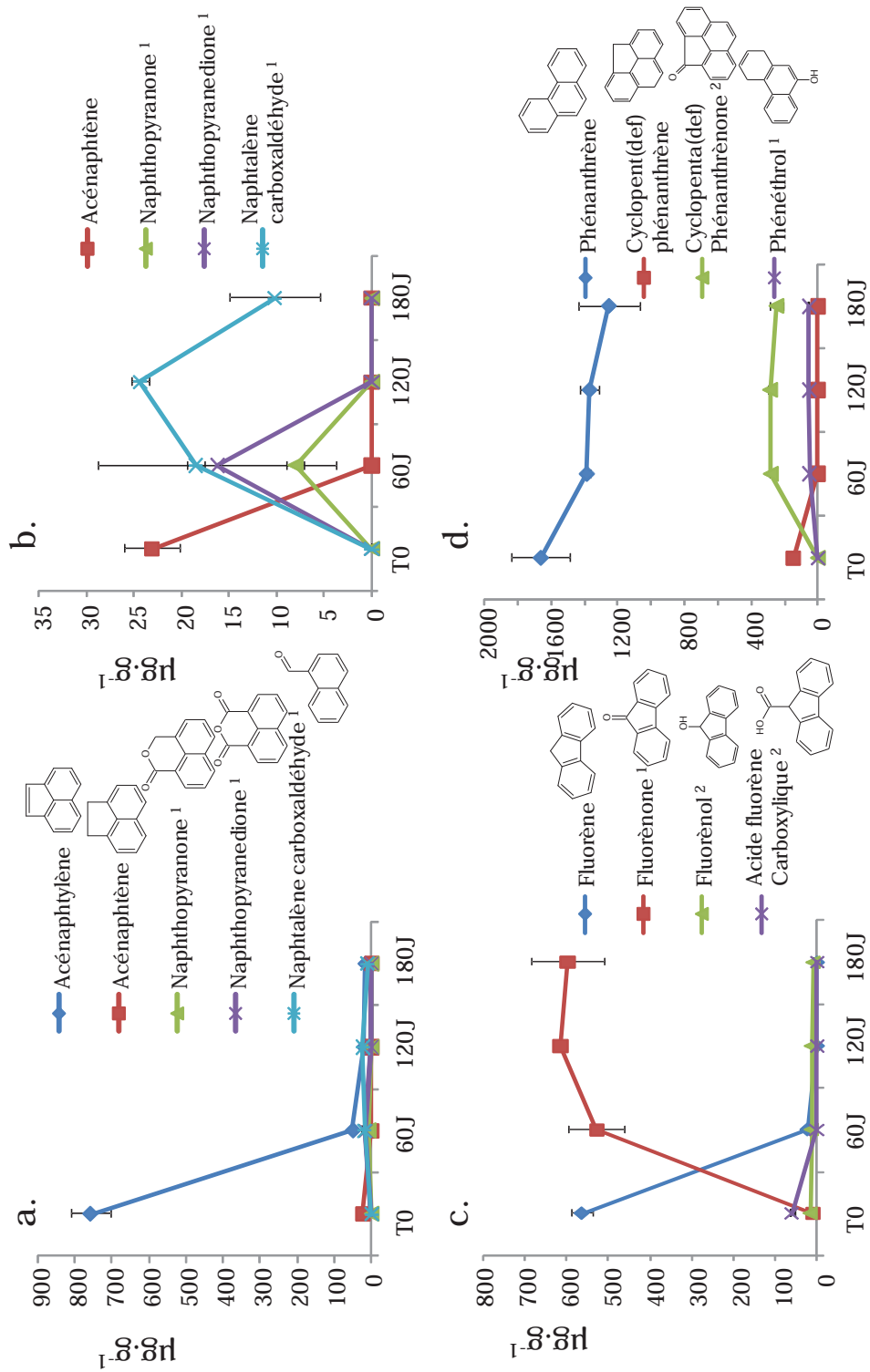


Figure 10 : Dégradation de l'acénaphthylène (a.), de l'acénaphthène (a. et b.), du fluorène (c.), du phénanthrène (d.), de l'antracène (e.), du benzo(a)anthracène (f.) et du pyrène (g.) du goudron de houille et les produits de dégradation formés au cours de l'oxydation

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)

² : Produits de dégradation supposés

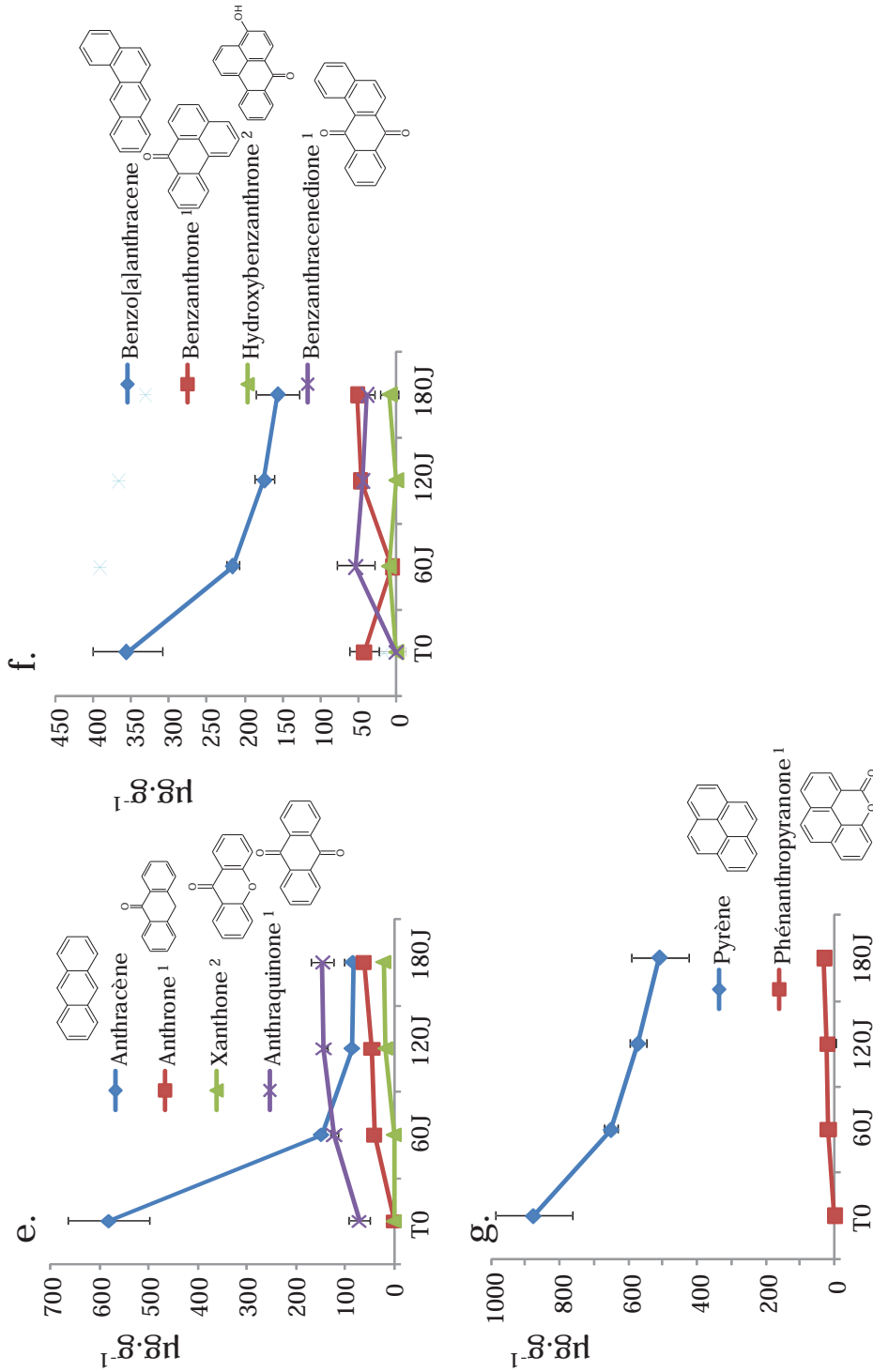


Figure 10 (suite) : Dégradation de l'acénaphthylène (a.), de l'acénaphthène (a. et b.), du fluorène (c.), du phénanthrène (d.), de l'anthracène (e.), du benzo(a)anthracène (f.) et du pyrène (g.) du goudron de houille et les produits de dégradation formés au cours de l'oxydation

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)

² : Produits de dégradation supposés

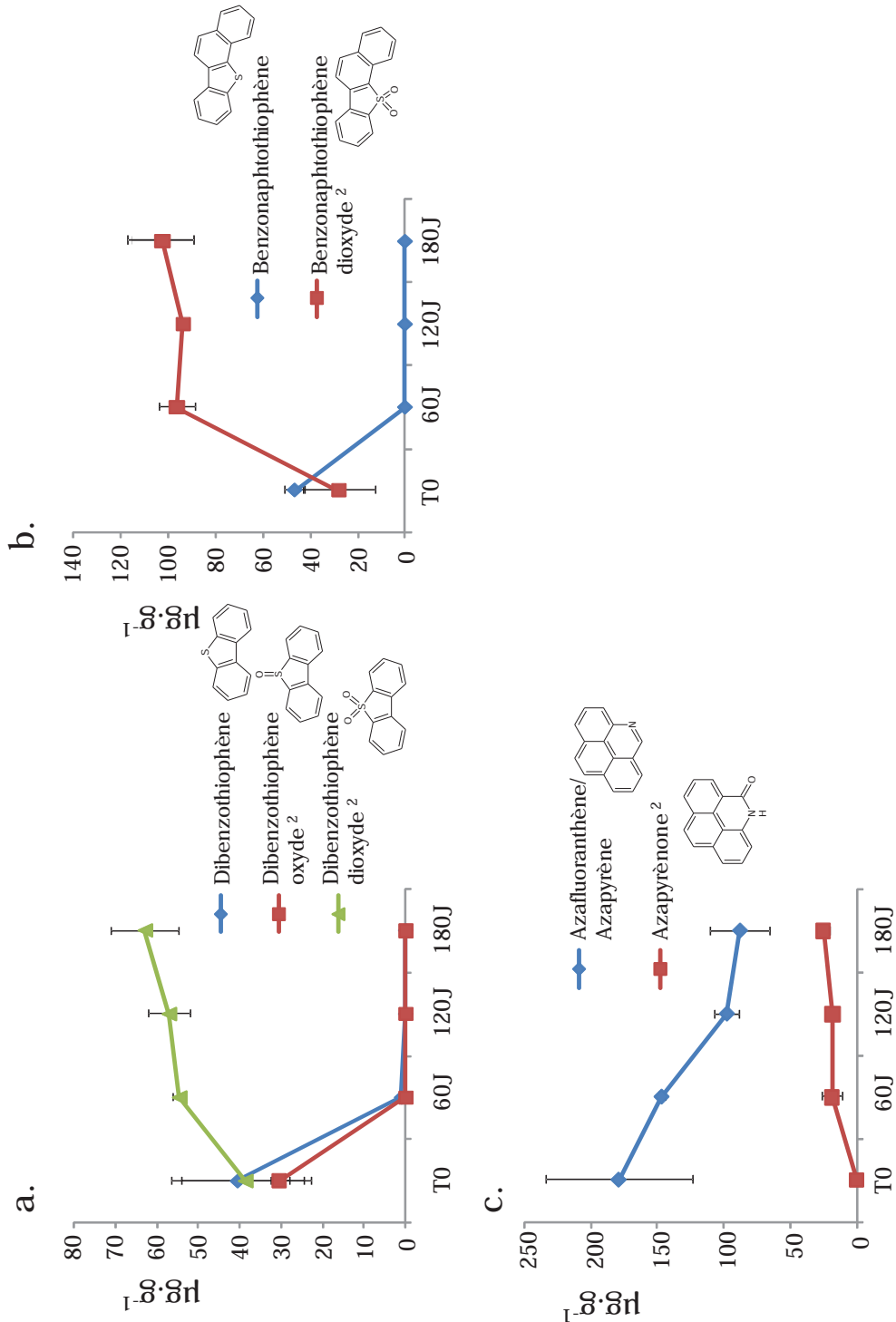


Figure 11 : Dégradation du dibenzo[ghi]pérolène (a.), du benzo[ghi]pérolène (b.) et de l'azapyrène (c.) du goudron de houille ainsi que la formation de produits de dégradation au cours de l'expérience d'oxydation

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)
² : Produits de dégradation supposés

1.5.2.1. Le charbon

Contrairement au goudron de houille, les quantités de molécules quantifiées augmentent au cours de l'oxydation (Tableau 6). Les teneurs en composés quantifiés (HAP, alk-HAP, oxaarènes, azaarènes et thiaarènes) diminuent de façon importante. Les teneurs en composés reconnus comme étant des produits d'oxydation augmentent quant à elles fortement et leur proportion passe de 15% à 61% suite à l'oxydation. La quantité de ces produits générés dépasse la quantité de composés dégradés au cours de l'oxydation. Cette production de composés touche les cétones et les aldéhydes qui voient leurs concentrations respectives multipliées par 21 et 5.

Tableau 6 : Evolution des teneurs des différentes familles de composés quantifiés, et leurs pourcentages par rapport à la totalité des molécules quantifiées, au cours de l'oxydation du charbon ($\pm E.-T.$)

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw	T0	T60J	T120J	180J
Somme mol. quanti.	1641 \pm 128	1475 \pm 104	1341 \pm 86	2397 \pm 330
Somme HAP	195 \pm 17	96 \pm 4	82 \pm 7	90 \pm 6
Somme alk-HAP	615 \pm 23	476 \pm 63	348 \pm 25	314 \pm 32
Somme oxaarènes	179 \pm 32	114 \pm 1	97 \pm 5	86 \pm 12
Somme azaarènes	56 \pm 8	29 \pm 6	50 \pm 6	108 \pm 52
Somme thiaarènes	2 \pm 0	2 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
Total	1047 \pm 34	718 \pm 73	577 \pm 43	598 \pm 102
% molécules quanti.	64 \pm 3	49 \pm 1	43 \pm 0	25 \pm 1
Somme cétones	51 \pm 1	225 \pm 24	290 \pm 34	1088 \pm 203
Somme alcools	133 \pm 3	49 \pm 0	35 \pm 3	69 \pm 6
Somme aldéhydes	62 \pm 8	66 \pm 0	70 \pm 4	309 \pm 21
Somme acides	0 \pm 0	5 \pm 0	3 \pm 0	4 \pm 0
Total	246 \pm 11	346 \pm 24	397 \pm 42	1471 \pm 230
% molécules quanti.	15 \pm 1	23 \pm 0	30 \pm 1	61 \pm 1

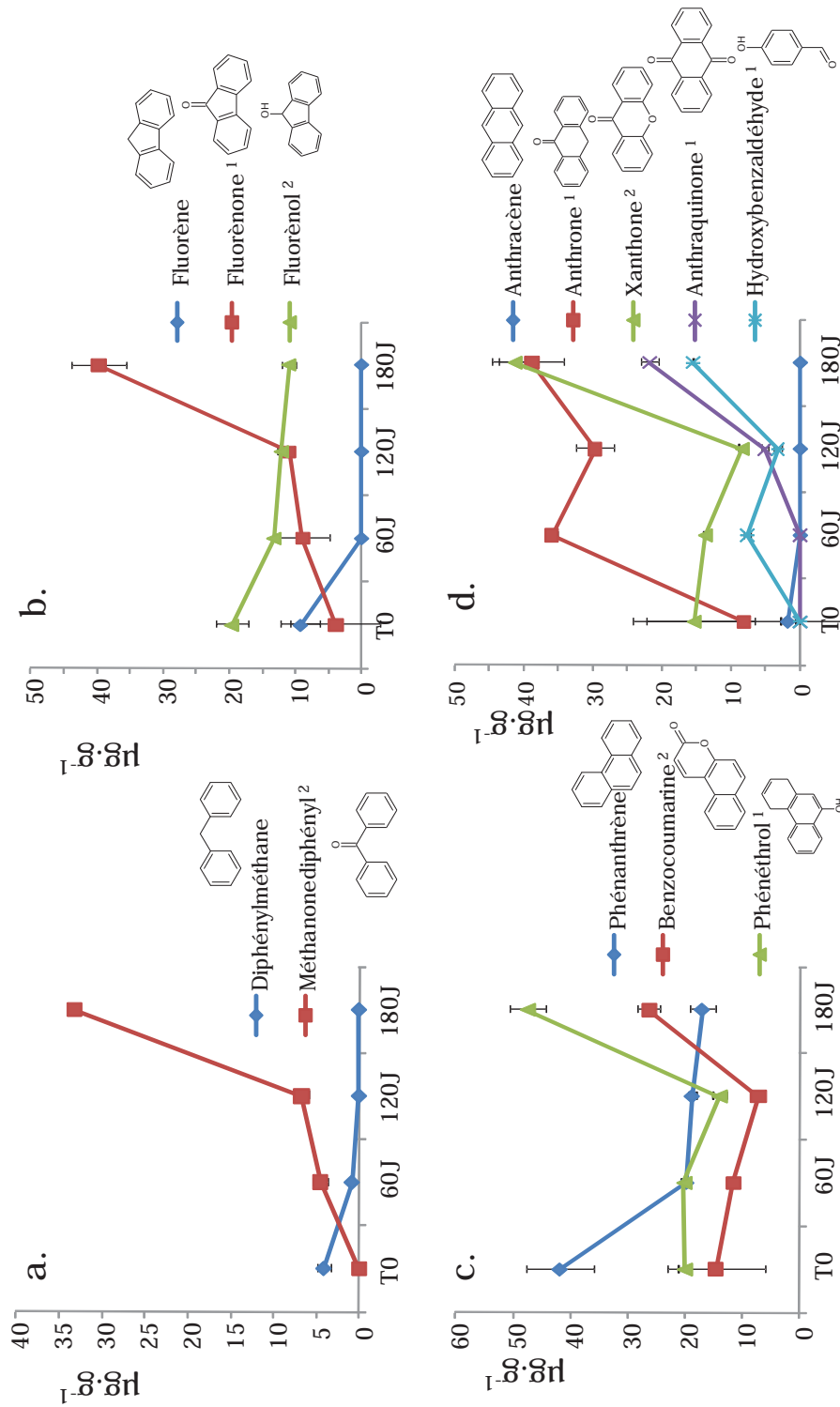


Figure 12 : Dégradation du diphénylméthane (a.), du fluorène (b.), de l'anthracène (c.), de l'anthrone (d.), du phénanthrène (e.), du pyrène (f.), du C1-Naphtalène (g.), du C2-Naphtalène (h.) et du propylnaphtalène (h.) du charbon et les produits de dégradation formés au cours de l'oxydation

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)

² : Produits de dégradation supposés

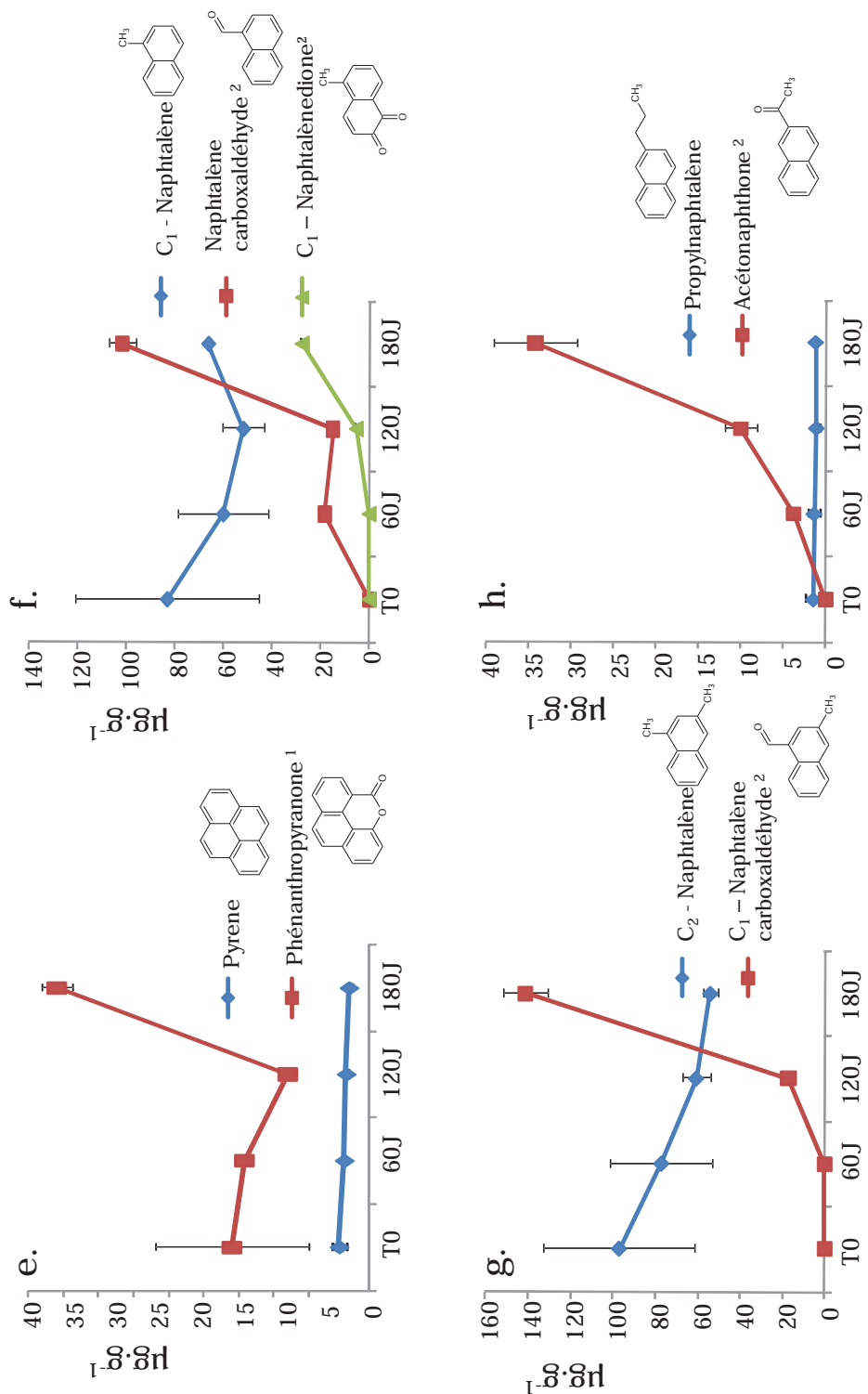


Figure 12 (suite) : Dégradation du diphenylméthane (a.), du fluorène (b.), du pyrène (e.), du pyréne (e.), du C1-Naphtalène (f.), du C2-Naphtalène (g.) et du propylnaphtalène (h.) du charbon et les produits de dégradation formés au cours de l'oxydation

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)

² : Produits de dégradation supposés

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Un bilan moléculaire a également été réalisé sur certains composés du charbon (Figure 12). Le charbon présentant des concentrations élevées en HAP alkylés, des bilans ont également été réalisés sur certains de ces composés mais comme aucune étude n'a été réalisée sur ces composés, les produits d'oxydation ne sont que supposés. Dans les cas de tous les composés présentés, la quantité de produits de dégradation est nettement supérieure à la quantité de HAP parents dégradés.

Un produit de dégradation potentiel du C₁-dibenzofurane, le dibenzofurane carbaldéhyde, a également été quantifié (Figure 13) mais là encore la quantité de produit d'oxydation générée est nettement supérieure à la quantité de C₁-dibenzofurane dégradé.

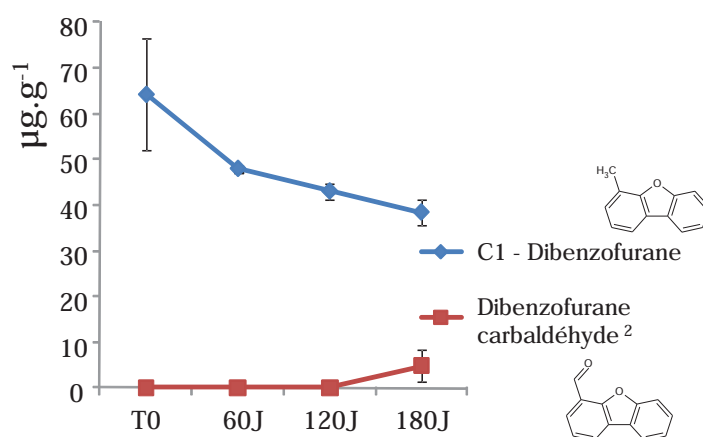


Figure 13 : Dégradation du C1-Dibenzofurane et production de dibenzofurane carboxaldéhyde au cours de l'oxydation du charbon

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)

² : Produits de dégradation supposés

1.5.2.2. Le sol de Homécourt

Comme dans le cas du goudron de houille, la quantité de molécules dosées par GC-MS diminue au cours de l'oxydation (Tableau 7). Celle-ci s'accompagne d'une diminution des teneurs en composés sensibles à l'oxydation (HAP, alk-HAP, azaarènes, oxaarènes, thiaarènes) ainsi que d'une augmentation des teneurs en produits d'oxydation. Comme dans le cas du goudron de houille, cette hausse des concentrations touche uniquement la famille des cétones alors que pour les autres types de produits oxygénés, les teneurs diminuent.

Dans le cas du sol de Homécourt, la tendance observée au niveau des bilans moléculaires est similaire à celle du goudron de houille (Figure 14). Les composés formés à l'issue de l'oxydation sont les mêmes et les quantités de produits générés sont inférieures ou égales

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

aux quantités dégradés, excepté dans le cas du fluorène. Comme pour le charbon, la quantité de fluorénone produite est nettement supérieure au fluorène dégradé.

Tableau 7 : Evolution des teneurs des différentes familles de composés quantifiés, et leurs pourcentages par rapport à la totalité des molécules quantifiées, au cours de l'oxydation du sol de Homécourt (\pm E.-T.)

$\mu\text{g.g}^{-1}$ dw	T0	T60J	T120J	180J
Somme mol. quant.	3907 \pm 346	2485	2496	2204 \pm 240
Somme HAP	1913 \pm 195	943	938	801 \pm 87
Somme alk-HAP	460 \pm 99	49	89	36 \pm 11
Somme oxaarènes	454 \pm 83	207	249	191 \pm 27
Somme azaarènes	77 \pm 25	0	0	0 \pm 0
Somme thiaarènes	80 \pm 14	30	31	33 \pm 4
Total	2983 \pm 416	1228	1307	1061 \pm 129
% /molécules quanti.	76 \pm 4	49	52	48 \pm 1
Somme cétones	671 \pm 43	1133	1028	1042 \pm 101
Somme alcools	112 \pm 14	65	79	60 \pm 2
Somme aldéhydes	78 \pm 10	21	55	27 \pm 6
Somme acides	37 \pm 18	31	19	10 \pm 0
Total	898 \pm 66	1250	1181	1139 \pm 110
% /molécules quanti.	23 \pm 4	50	47	52 \pm 1

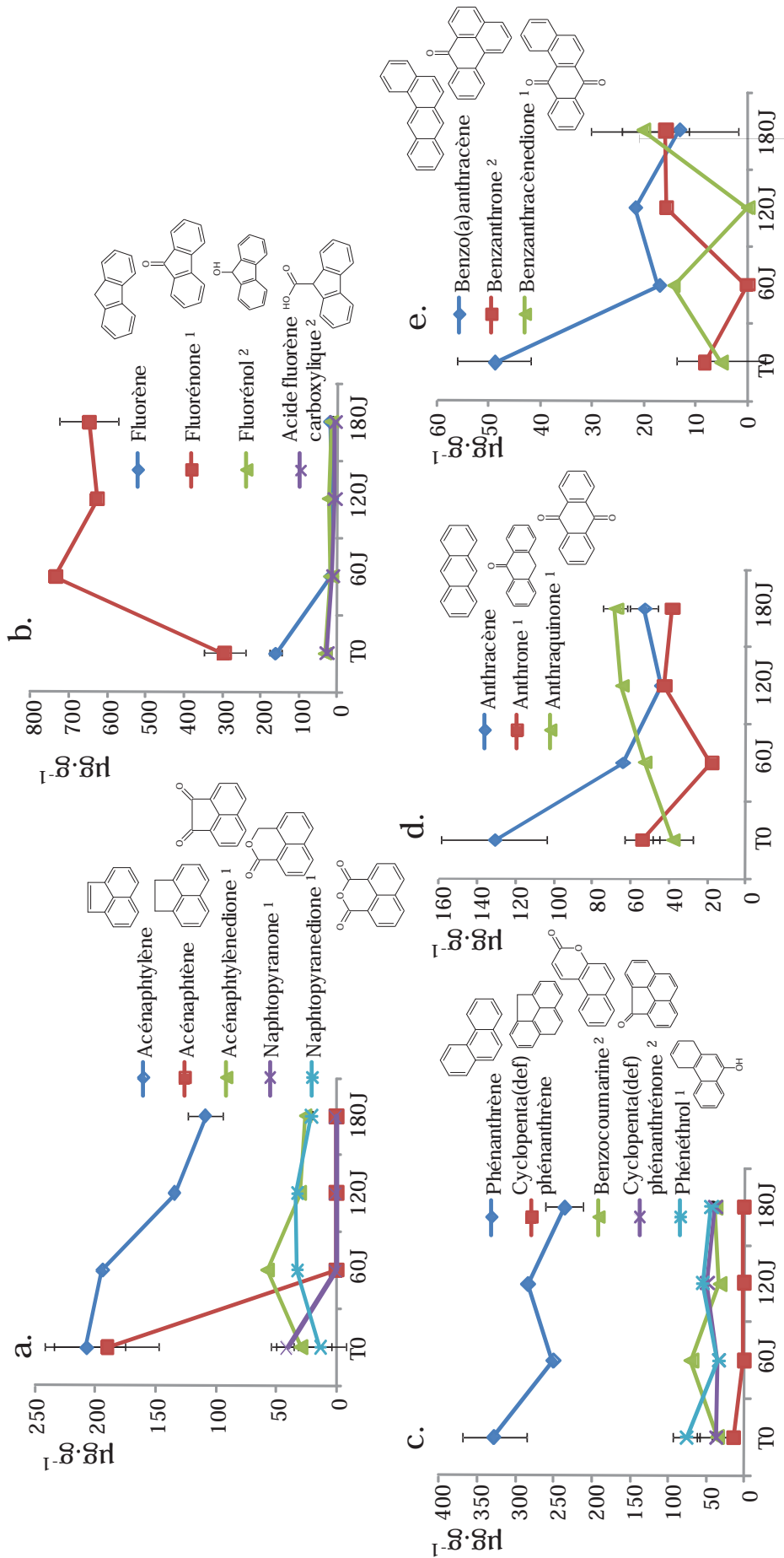


Figure 14 : Dégradation de l'acénaphthylène et de l'acénaphthène (a.), du fluorène (b.) du phénanthrène et du cyclopenta(def)phénanthrène (c.), de l'anthracène (d.) et du benzo(a)anthracène du sol de Homécourt ainsi que les produits formés au cours de l'oxydation

¹ : Produits de dégradation identifiés dans la littérature (Tableau 4)

² : Produits de dégradation supposés

1.5.3. Discussion

Suite à l'oxydation du goudron de houille, la quantité de molécules quantifiées diminue du fait du phénomène de condensation puisque cette baisse n'est pas compensée par la faible production de CO₂ au cours de l'expérience. Pour les molécules quantifiées, une production de composés connus comme étant des produits de l'oxydation de HAP (principalement des cétones) est observée en parallèle à la diminution des teneurs en HAP. Les bilans effectués sur des composés uniques, tels que le fluorène, sont en adéquation avec les résultats obtenus lors de l'oxydation de composés purs (Lee *et al.*, 2001). Dans la plupart des cas, le rendement de produits oxygénés générés est inférieur à la quantité dégradée suite à la formation de composés qui n'ont pas pu être identifiés et/ à la dégradation totale de certains composés en CO₂.

Le charbon est la seule matrice pour laquelle les quantités de molécules quantifiées augmentent suite à l'oxydation, même si la condensation est également observée par une diminution de la quantité de MOE non compensée par la production de CO₂ au cours de l'expérience. Les bilans moléculaires des HAP isolés montrent des quantités de produits d'oxydation générés nettement supérieures à la dégradation des HAP. La hausse de la quantité de molécules quantifiées est donc due à une forte production de composés oxygénés qui dans le cas du charbon sont principalement des cétones et des aldéhydes. Cependant, la structure du charbon est décrite comme étant un système de d'unités aromatiques et hydroaromatiques reliées entre elles par des chaînes aliphatiques pour former un réseau tridimensionnel complexe (Calemma *et al.*, 1994). Ces chaînes aliphatiques qui sont sensibles à l'oxydation peuvent être rompues (Rhoads *et al.*, 1983; Banerjee *et al.*, 1989; Seki *et al.*, 1990a), entraînant ainsi la libération des unités aromatiques. L'augmentation de la quantité d'hydrocarbures saturés (et en particulier des *n*-alcanes) au cours de l'oxydation du charbon semble confirmer ce phénomène de libération, expliquant la très forte production de composés oxygénés. Elle aurait lieu parallèlement au phénomène d'oxydation des HAP initialement présents sous forme libre.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Pour le sol de Homécourt, une diminution à la fois des molécules quantifiées mais aussi de la MOE non caractérisée au niveau moléculaire a été observée. Les bilans effectués sur des composés isolés montrent généralement la même tendance que dans le cas du goudron de houille. Les quantités de produits d'oxydation générés sont plus faibles que les quantités de HAP dégradés sauf dans le cas du fluorène. Pour ce composé, la quantité de fluorénone produite n'équivaut pas à la quantité de fluorène dégradé, comme dans le cas du charbon. La fluorénone est ainsi le composé dosé le plus abondant dans le sol de Homécourt après oxydation. Bien que cet échantillon porte la signature moléculaire du goudron de houille, l'influence du charbon n'est cependant pas à négliger.

1.5.4. Conclusion

Des bilans moléculaires, entre les HAP dégradés et les produits formés au cours de l'oxydation ont été réalisés sur les différents échantillons, en se basant sur les données disponibles dans la littérature portant sur l'oxydation de HAP purs.

Les bilans moléculaires sur nos matrices sont plus difficiles à réaliser car contrairement aux composés purs, de nombreuses molécules sont présentes. Des produits de dégradation peuvent être communs à plusieurs molécules et les HAP purs étudiés correspondent à une large minorité de la totalité des molécules présentes dans la MOE.

Cependant, malgré la complexité de la matrice, une relativement bonne corrélation est obtenue au niveau des bilans moléculaires réalisés sur le goudron de houille. La quasi-totalité de la MO de cette matrice est extractible, et la moitié de cette MOE est constituée de molécules quantifiables en GC-MS, ce qui n'est pas le cas du charbon et du sol de Homécourt. Pour ces deux échantillons les composés dosés représentent moins de 4% de la MOE du charbon et 9% de la MOE du sol de Homécourt.

Dans le cas du charbon, une très forte influence de la MO non extractible, ou du moins non quantifiée, est observée à travers ces bilans moléculaires. Parallèlement au phénomène de condensation qui a été mis en évidence précédemment, des composés oxygénés de type cétones et aldéhydes sont générés en plus des produits d'oxydation des HAP individuels.

2. EXPERIENCE DE BIODEGRADATION CONTROLEE

2.1. Introduction

La biodégradation est souvent considérée comme le phénomène majeur ayant lieu au cours de l'atténuation naturelle de sols contaminés par des micropolluants organiques et plus particulièrement par des HAP. La biodégradation a donc été largement étudiée selon différentes approches.

De nombreux travaux portent sur la dégradation d'un ou de plusieurs composés modèles par une ou plusieurs souches (Kelley *et al.*, 1990; Tatarko and Biumpus, 1993; Gordon and Dobson, 2001; Van Herwijnen *et al.*, 2003; Pathak *et al.*, 2009) permettant d'élucider des voies de dégradation.

D'autres portent sur la biodégradation de sols contaminés aux HAP, par des microorganismes indigènes ou après inoculation. La majorité de ces études ne reportent que les évolutions des teneurs en 16 HAP réglementaires (Canet *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2008), certaines prennent en considération la formation de produits de dégradation (Andersson and Henrysson, 1996; Eriksson *et al.*, 2000) mais aucune ne considère les effets de la biodégradation sur l'ensemble du compartiment organique.

De ce bref inventaire bibliographique, il ressort qu'il existe une lacune entre les études de biodégradation réalisées sur composés purs et celles effectuées sur des sols contaminés en HAP intégrant une très grande complexité organique et réalisées en batch, *in situ* ou sur colonnes lysimétriques. Il est donc nécessaire de travailler sur des matériaux intermédiaires qui sont présents dans des sols contaminés et qui peuvent être responsables de la contamination aux HAP. C'est dans ce but que des expériences de biodégradation en batch ont été réalisées pendant 9 mois, à la fois sur des couples de composés purs (phénanthrène + anthracène et fluoranthène + pyrène), sur des matrices organiques constitutives d'un sol de cokerie (goudron de houille enrobé sur de la silice, bitume routier enrobé sur silice et charbon) ainsi que sur le sol de cokerie de Homécourt.

2.2. Protocole expérimental

2.2.1. Préparation de l'inoculum

L'inoculum choisi pour ces expériences a été isolé du sol de Homécourt. Pour cela, 10g de sol sec sont humidifiés à la capacité au champ, à 24°C, pendant une nuit afin de relancer l'activité microbienne. 100mL d'eau distillée additionné de NaCl à 8,5‰ ainsi que 60g de billes de verre (diamètre 1mm), sont ajoutés au sol et le tout est agité pendant 1h. Les billes de verre et l'eau salée ont été préalablement autoclavé pour éviter toute contamination

2.2.2. Préparation des échantillons

Les expériences de biodégradation ont été réalisées sur les échantillons suivants :

- le goudron de houille sur silice,
- le bitume routier sur silice,
- le charbon
- le sol de la cokerie de Homécourt.
- le couple de HAP phénanthrène+anthracène sur silice
- le couple de HAP fluoranthène+pyrène sur silice

Les quantités utilisées dans le cas des matrices complexes sont de 15g pour le goudron de houille sur silice, le charbon et le sol de Homécourt et de 20g pour le bitume routier sur silice. Neuf flacons de 250mL, équipés de bouchons percés munis de joints en téflon, ont ainsi été remplis pour chaque matrice.

De la solution nutritive minérale Bushnell Haas, enrichie au NaCl 8,5‰ et préalablement autoclavée, a été ajoutée dans chaque flacon (30mL pour les matrices à 15g et 40mL pour les matrices à 20g). Et enfin 1mL d'inoculum a été ajouté à chaque flacon (Figure 15). Deux flacons témoins, ne contenant que du milieu minéral (20mL) et l'inoculum ont également été réalisés.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

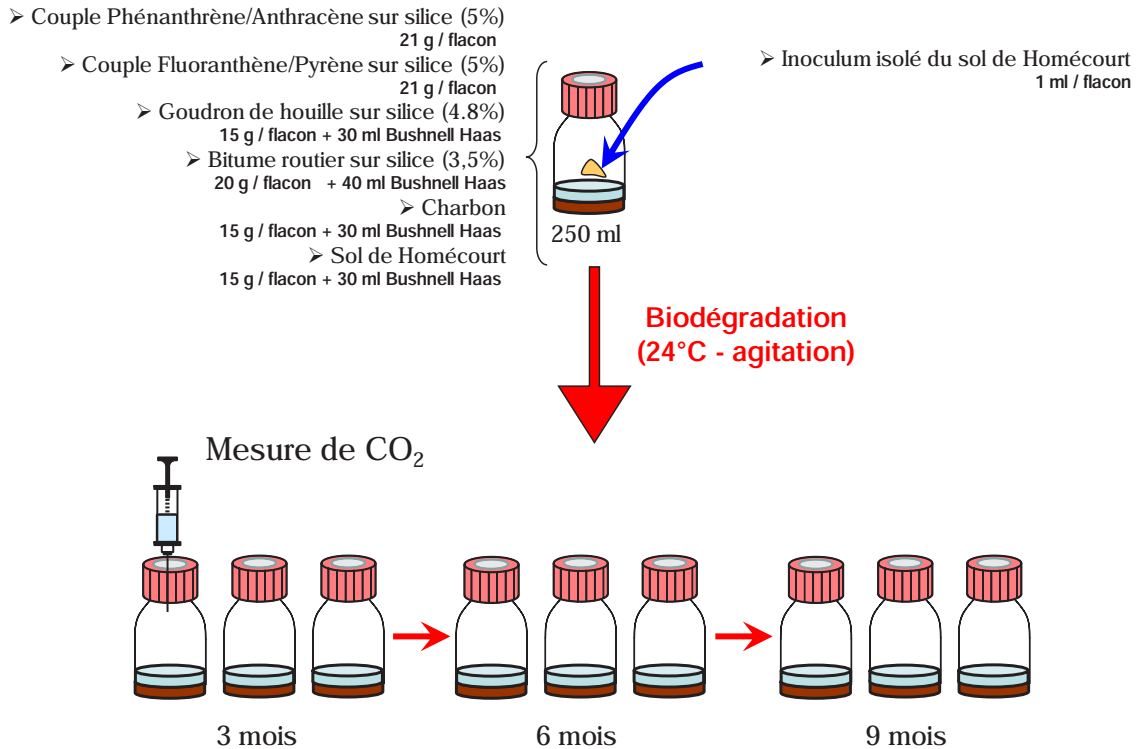


Figure 15 : Schéma du dispositif utilisé lors des expériences de biodégradation

Les flacons ont été placés en chambre d'incubation à 24°C sur une table d'agitation. La quantité de CO₂ produite au cours de l'expérience a été régulièrement mesurée et trois flacons de chaque matrice ont été prélevés tous les 3 mois jusqu'à 9 mois. A chaque prélèvement, les échantillons ont été congelés à -18°C puis lyophilisés.

Au cours de ces incubations, les flacons témoin n'ont montré aucune production de CO₂ soulignant la qualité du dispositif utilisé.

2.3. Résultats des expériences de biodégradation

2.3.1. Mesures de l'activité bactérienne

2.3.1.1. Comptage des bactéries cultivables totales et dégradantes

L'inoculum utilisé dans ces expériences provient du sol de Homécourt. Les deux premiers « bâtons » de la Figure 16 représentent le nombre de bactéries présentes dans l'échantillon duquel l'inoculum a été extrait. Dans cet inoculum, les bactéries dégradantes représentent 4% des bactéries totales. Un millilitre de cet inoculum a été introduit dans les flacons

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

contenant une certaine quantité des différents échantillons (entre 15 et 21 g). Les T0 de la Figure 16 représentent donc la quantité de bactéries cultivables introduites reportée à la quantité d'échantillons. Des témoins contenant uniquement la solution nutritive minérale, donc sans autres sources de carbone, ont également été inoculés. Le comptage a à nouveau été réalisé après 9 mois d'expérience de biodégradation. Des bactéries sont toujours présentes dans les flacons témoins mais en plus faible quantité qu'initialement.

Une diminution de la microflore totale est observée pour **les deux couples de HAP** purs, phénanthrène + anthracène et fluoranthène + pyrène. La microflore dégradante évolue différemment en fonction de la masse moléculaire. Dans le cas des HAP de masse 178, elle augmente et représente la totalité des bactéries cultivables. Dans le cas des HAP de masse 202, les bactéries dégradantes disparaissent totalement des échantillons.

Pour le **goudron de houille**, une diminution des quantités de bactéries totales et dégradantes est observée. Cependant, les bactéries dégradantes sont moins touchées, et représentent après 9 mois de biodégradation 12% des bactéries totales.

Dans l'échantillon de **bitume routier**, si le nombre de bactéries totales augmente faiblement, la croissance des bactéries dégradantes a été beaucoup plus importante. Elles représentent plus de 50% du nombre de bactéries totales cultivables à la fin de l'expérience.

La microflore totale augmente également dans les échantillons de **charbon**. La variabilité du nombre de bactéries dégradantes est très importante et ne permet pas d'observer une évolution.

La croissance la plus importante est constatée pour les échantillons de **sol de Homécourt** et concerne la microflore totale mais aussi dégradante qui représente en moyenne 49% des bactéries cultivables après l'expérience mais avec une certaine variabilité.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

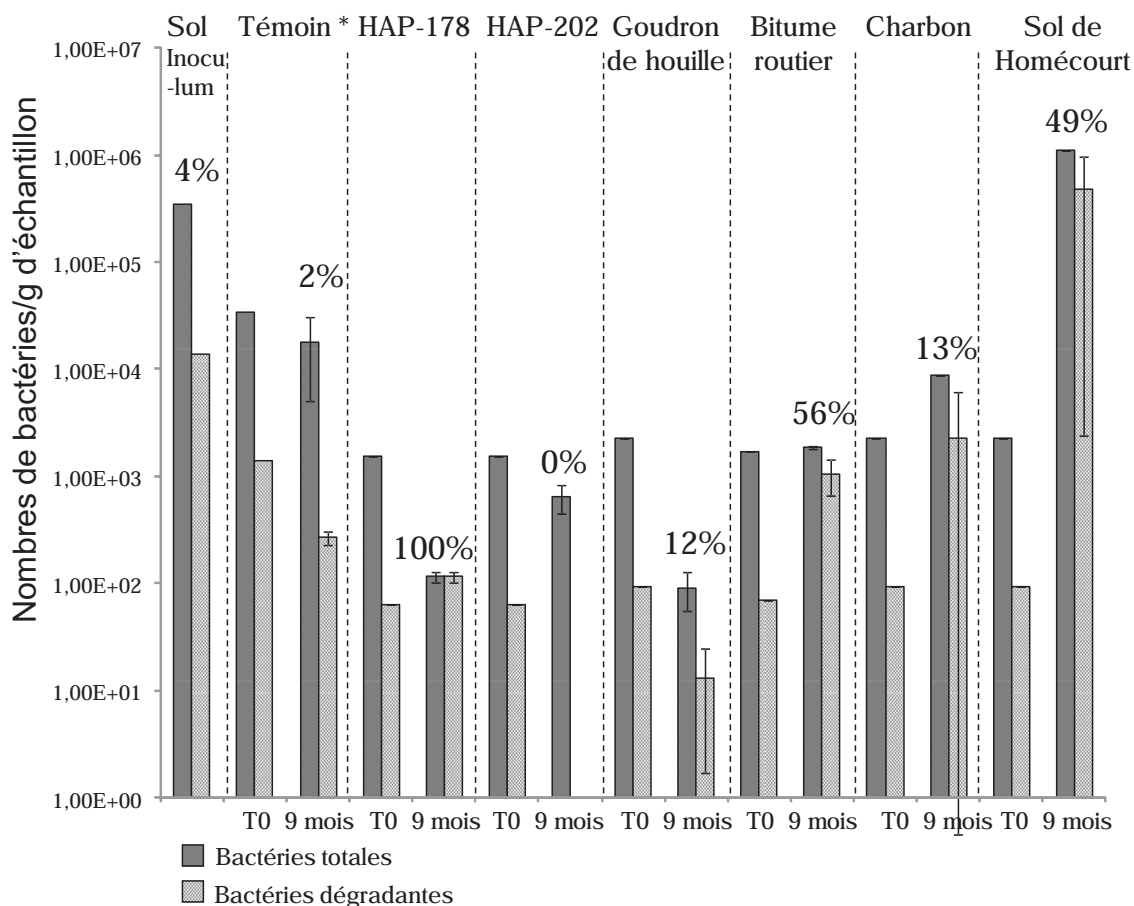


Figure 16 : Nombre de bactéries totales (1 semaine) et dégradantes (2 semaines) cultivables contenues dans les échantillons biodégradés et dans l'inoculum de départ. Les barres d'erreur représentent l'écart-type, les pourcentages indiqués au dessus des bâtons indiquent la proportion de bactéries dégradantes par rapport aux bactéries totales.

* : les valeurs concernant les témoins sont en nombre de bactéries dans l'échantillon.

2.3.1.2. Suivi de la production de CO₂

Couples de HAP purs

La production de CO₂ au bout de 9 mois de biodégradation correspond à environ 9% du COT de l'échantillon pour le couple phénanthrène/anthracène (Figure 17) alors qu'elle atteint moins de 0,3% pour le couple fluoranthène/pyrène.

Dans les deux cas, le dégagement de CO₂ augmente fortement lors des premiers jours de l'expérience puis se stabilise au bout de 90 et 10 jours respectivement pour les couples phénanthrène/anthracène et fluoranthène/pyrène.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

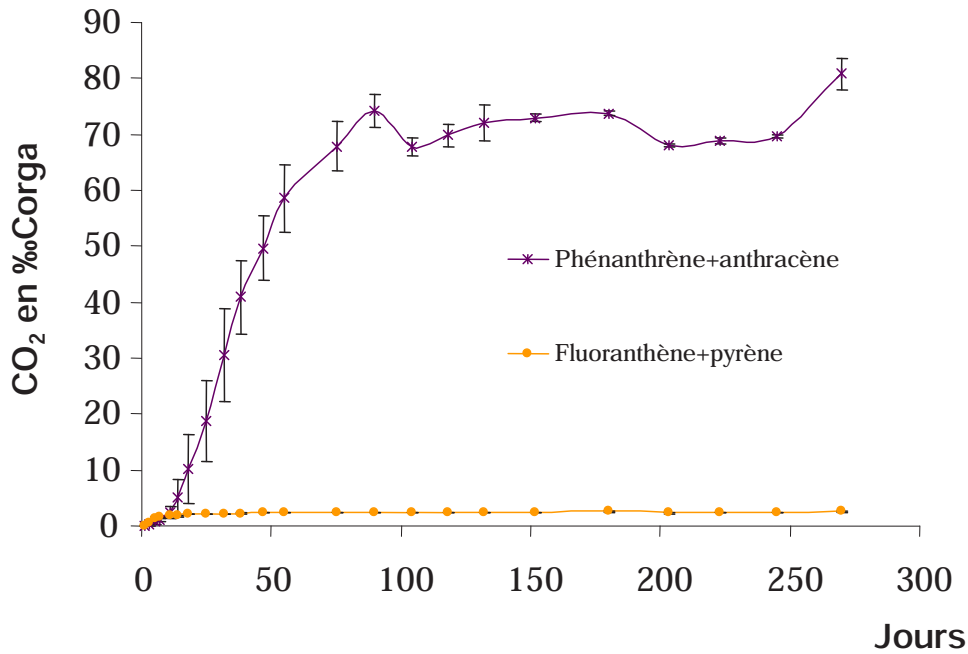


Figure 17 : Suivi de la production de CO₂ au cours de la biodégradation des couples phénanthrène/anthracène et fluoranthène/pyrène sur silice

2.1.1.1.1. Matrices complexes

La production de CO₂ durant la biodégradation du charbon et du bitume routier indique une activité bactérienne (Figure 18) mais les courbes de dégagement de CO₂ présentent des allures différentes. Celle du bitume routier ressemble à celles des couples de HAP avec une production de CO₂ plus importante au début de l'expérience suivie d'un ralentissement net. Dans le cas du sol du charbon, le dégagement de CO₂ est quasi linéaire et constant tout au long de l'expérience de biodégradation.

Le très faible dégagement de CO₂ (inférieur à 0,03%) pour le goudron de houille indique une activité bactérienne extrêmement limitée.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

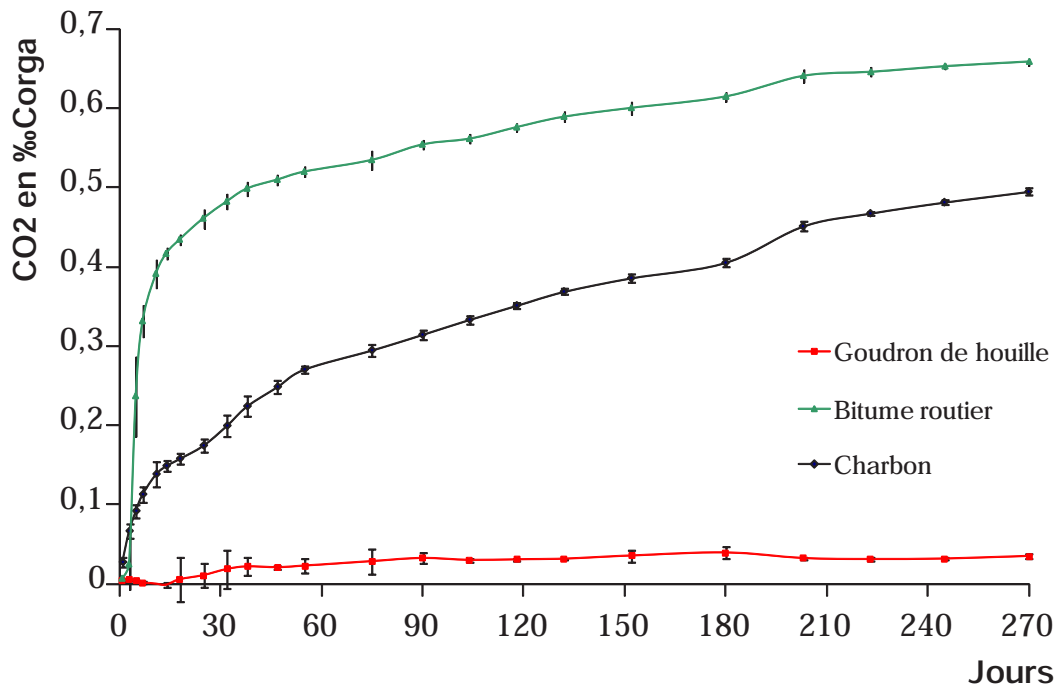


Figure 18 : Suivi de la production de CO₂ durant la biodégradation des matrices complexes (charbon, goudron de houille, bitume routier)

Le sol de la cokerie de Homécourt est la matrice pour laquelle la plus grande quantité de CO₂ est générée au cours de la biodégradation (Figure 19), qui représente environ 9% de la quantité de TOC au bout de 9 mois d'expérience. Cette valeur reste cependant largement inférieure à la quantité de CO₂ générée durant la biodégradation du couple phénanthrène/anthracène (Figure 17). Comme pour le charbon, la courbe de dégagement de CO₂ présente une allure quasi linéaire.

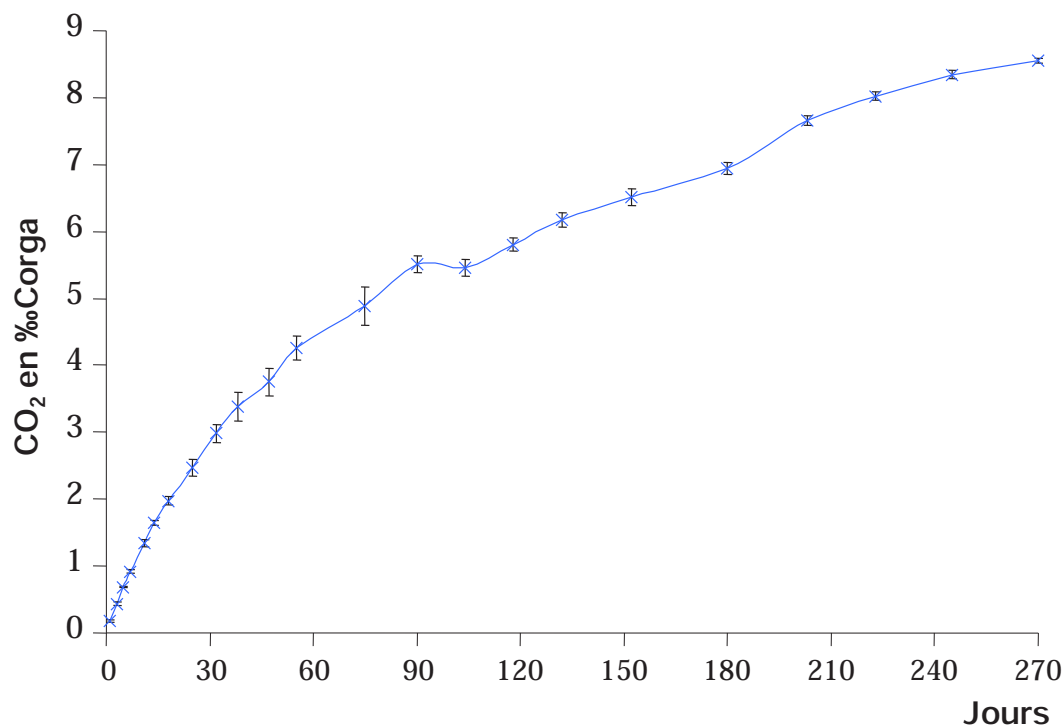


Figure 19 : Suivi de la production de CO₂ durant la biodégradation du sol de Homécourt

2.3.2. Biodégradation des couples de HAP purs sur silice

2.3.2.1. Couple phénanthrène/anthracène (Mw = 178)

Les quantités de phénanthrène initiales dosées sont inférieures aux quantités initialement introduites sur la silice. Durant la préparation de la matrice, les HAP ont été dissous dans du DCM, la silice a été recouverte par cette solution puis le solvant a été évaporé. La phase d'évaporation a pu entraîner une légère volatilisation des composés, et particulièrement du phénanthrène, celui-ci étant 20 fois plus volatil que l'anthracène.

Les teneurs en HAP parents (phénanthrène et anthracène) ont diminué de plus de 40% lors de l'expérience de biodégradation. Parallèlement, une quantité importante d'anthraquinone est générée (Figure 20). Une dégradation préférentielle du phénanthrène est observée (résultats à 9 mois). La proportion des composés éliminés totalement par minéralisation (CO₂) ne représente qu'une très faible proportion de l'échantillon de départ.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

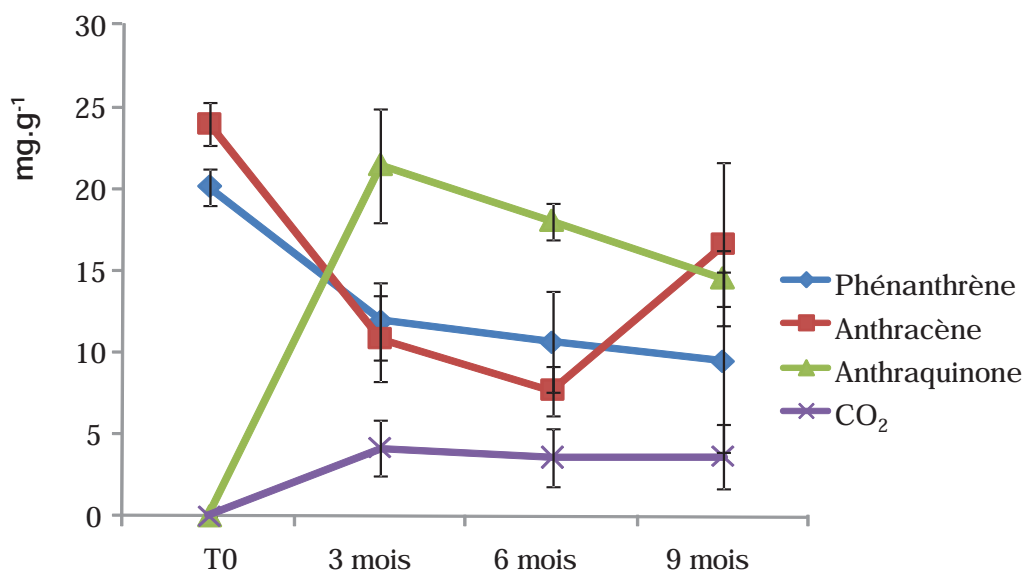


Figure 20 : Evolution des teneurs en HAP 178 et production de produits de dégradation lors de l'expérience de biodégradation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

La distribution en masse des échantillons au cours de la biodégradation montre un léger décalage vers des masses croissantes (Figure 21).

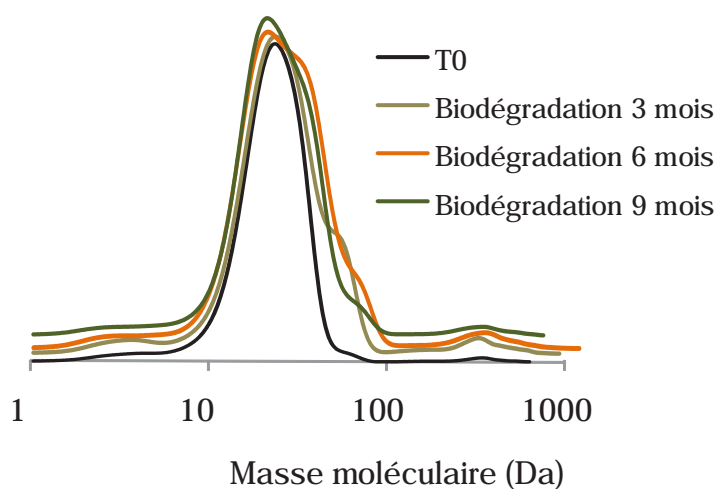


Figure 21 : Distribution des masses des extraits organiques du couple phénanthrène/anthracène au cours de la biodégradation, obtenue avec le détecteur à barrette de diodes à 254nm.

2.3.2.2. Couple fluoranthène/pyrène (Mw=202)

La diminution des teneurs en HAP est beaucoup plus limitée dans le cas du couple fluoranthène/pyrène (Figure 22) que dans le cas du couple phénanthrène/anthracène. Le taux de dégradation majoritairement observé est d'environ 10% et atteint au maximum 28%.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Aucun produit de dégradation n'a été détecté par GC-MS et seule une faible quantité de CO₂ est produite (Figure 17).

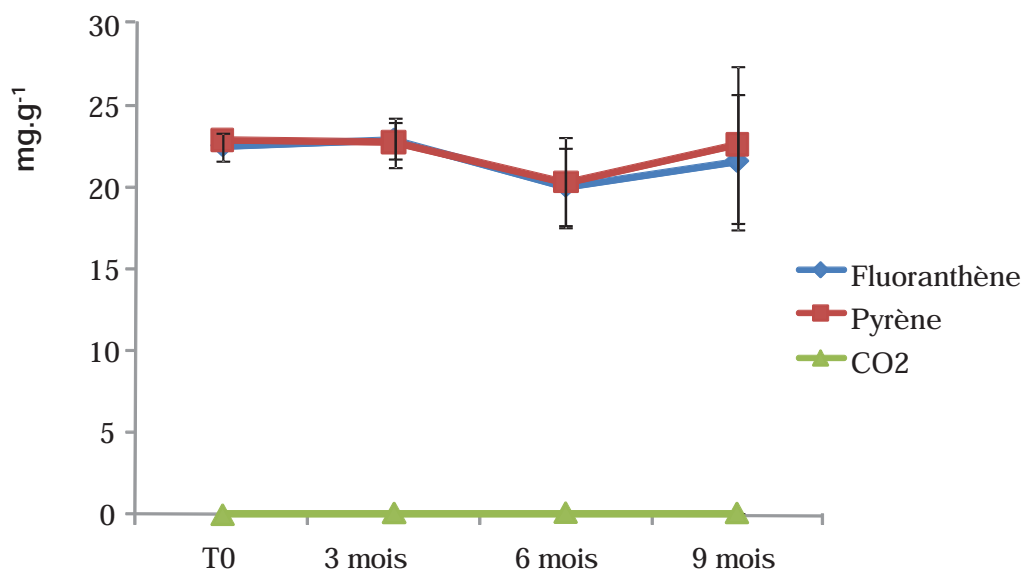


Figure 22 : Bilan des concentrations en HAP 202 au cours de l'expérience de biodégradation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

Aucune évolution significative concernant la distribution des masses de l'extrait organique n'est observée au cours de l'expérience de biodégradation (Figure 23).

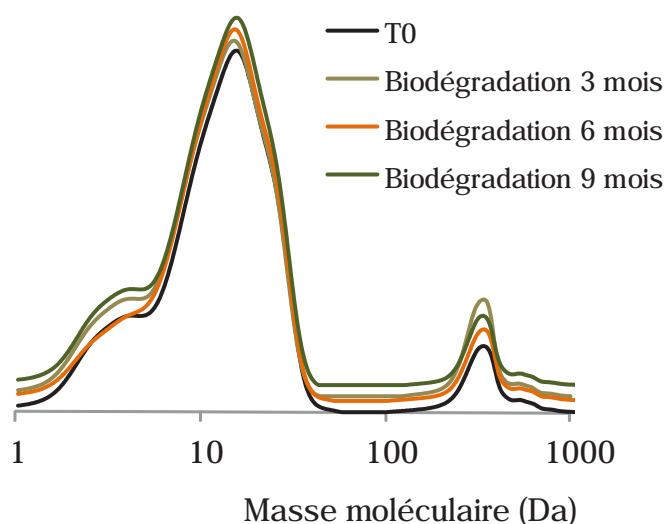


Figure 23 : Distribution des masses des extraits organiques du couple fluoranthène/pyrène au cours de l'expérience de biodégradation, obtenue avec le détecteur à barrette de diodes à 254nm.

2.3.3. Biodégradation des matrices complexes

2.3.3.1. Evolution des teneurs en COT, H et O des matrices au cours de la biodégradation

Aucune évolution significative des teneurs en COT n'est observée pour le goudron de houille sur silice et le charbon (Tableau 8). Une légère diminution est constatée pour le bitume routier sur silice.

Le rapport H/C des échantillons du goudron de houille et du sol de Homécourt diminue au cours de la biodégradation ce qui traduit une diminution de l'aromaticité. La tendance inverse est observée pour le bitume routier. Le rapport O/C du charbon augmente au cours de l'expérience indiquant une incorporation de l'oxygène dans la matrice au cours de la biodégradation.

Tableau 8 : Evolution des teneurs en COT en %, des rapports H/C et O/C des différentes matrices au cours de la biodégradation (\pm l'écart-type)

		COT	H/C	O/C
Goudron de houille	T=0	4,4	2,07	/
	T= 9 mois	3,9 \pm 0,5	1,53 \pm 0,12	/
Bitume routier	T=0	3,2	3,80	/
	T= 9 mois	2,7 \pm 0,1	4,96 \pm 0,52	/
Charbon	T=0	76,6 \pm 0,0	0,78 \pm 0,02	0,08 \pm 0,00
	T= 9 mois	76,1 \pm 0,5	0,74 \pm 0,02	0,10 \pm 0,00
Sol de Homécourt	T=0	9,79	0,73	/
	T= 9 mois	9,69 \pm 0,	0,41 \pm 0,08	/

2.3.3.2. Evolution de la matière organique extractible des matrices complexes au cours de la biodégradation

Quantité et composition de l'extrait organique

Une très nette augmentation de la quantité de matière organique extractible au cours de l'expérience est constatée pour le charbon ainsi que pour le bitume routier (Figure 24). Cette augmentation est due à une augmentation de la quantité d'hydrocarbures aromatiques et de composés polaires dans les extraits organiques de ces deux matrices et également une augmentation de la quantité d'hydrocarbures aliphatiques dans le cas du bitume routier.

La biodégradation induit une légère diminution de la quantité de matière organique extractible du goudron de houille. Une diminution plus marquée est constatée dans le cas du

sol de Homécourt. Celle-ci s'accompagne d'une diminution des quantités des différentes fractions composant cet extrait.

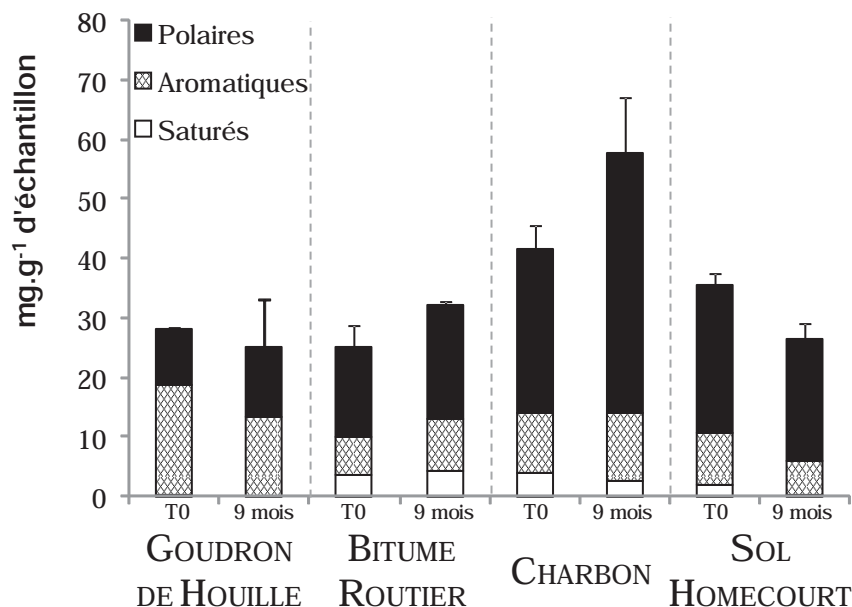


Figure 24 : Evolution de la quantité et de la composition des extraits organiques en termes d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et de composés polaires (les barres d'erreur représentent les écarts-types sur la MOE).

A l'exception du sol de Homécourt, les quantités de composés polaires augmentent au cours de l'expérience, principalement du fait d'une augmentation de quantités de composés piégés sur les colonnes d'alumine et de silice lors du fractionnement (Figure 25). Dans le cas du bitume routier, ce sont les composés polaires légers qui sont responsables de cette augmentation.

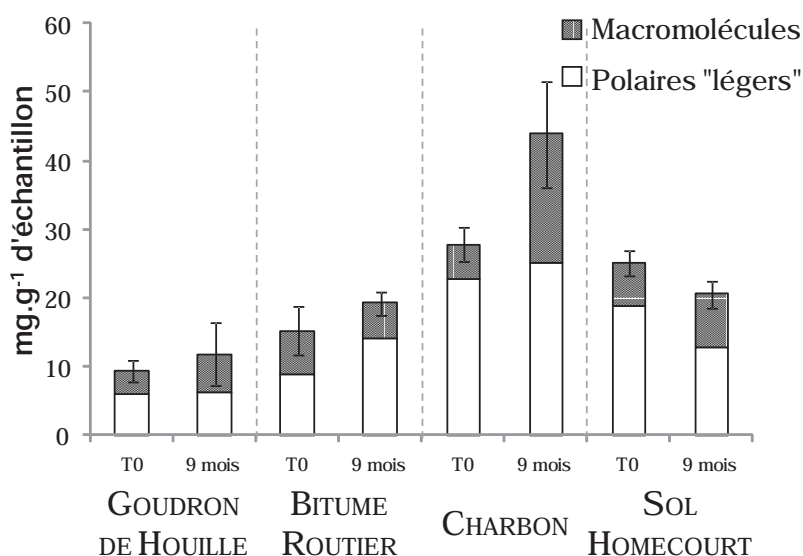


Figure 25 : Distribution des composés polaires au cours pour les échantillons initiaux et biodégradés (les barres d'erreur représentent les écarts-types sur les polaires totaux).

Distribution des masses des extraits organiques par GPC

La biodégradation induit une augmentation relative des masses faibles dans les échantillons de goudron de houille, de bitume routier (Figure 26 et Figure 27) et de charbon (Figure 28).

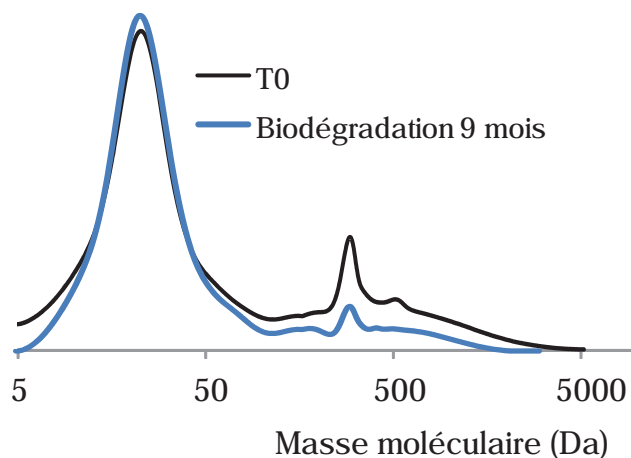


Figure 26: Distribution des masses de l'extrait initial du goudron de houille et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.

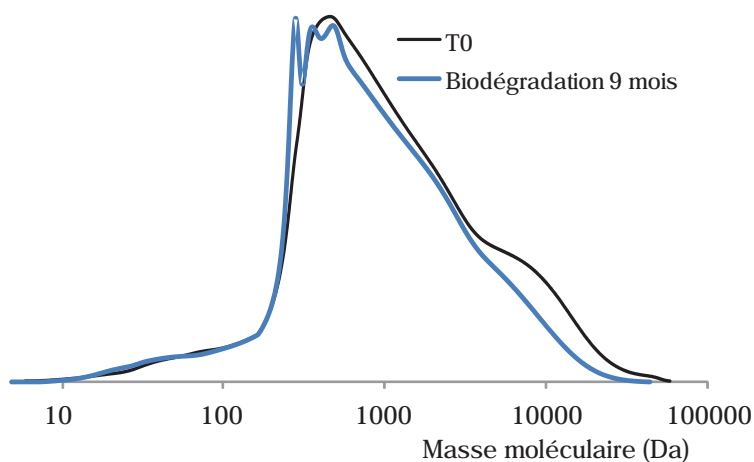


Figure 27 : Distribution des masses de l'extrait initial du bitume routier et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.

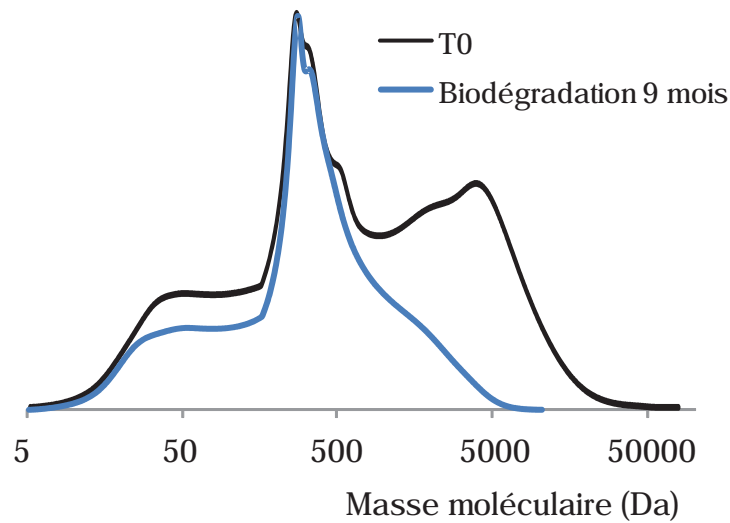


Figure 28 Distribution des masses de l'extrait initial du charbon et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.

Pour les extraits organiques du sol de Homécourt, une diminution des intensités relatives des hautes masses et des masses plus faibles au profit des masses moyennes (entre 300 et 1500 da) est observée suite à l'expérience de biodégradation (Figure 29).

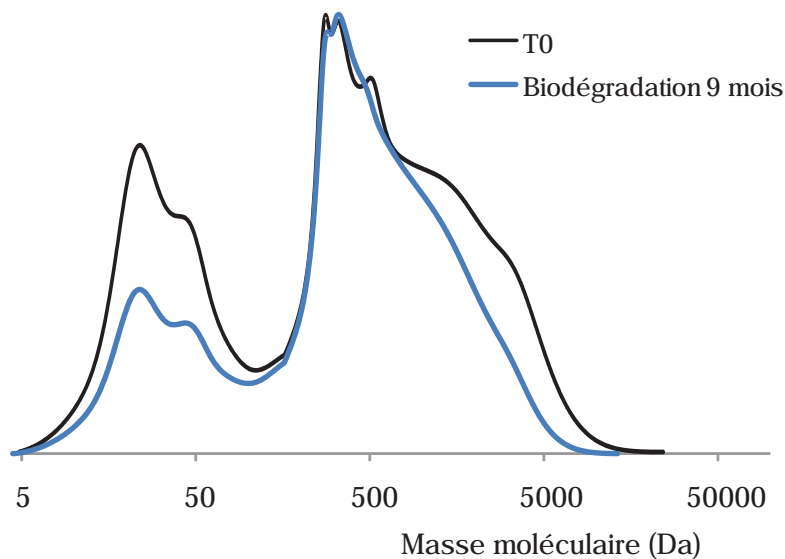


Figure 29 : Distribution des masses de l'extrait initial du sol de Homécourt et de l'extrait de l'échantillon biodégradé pendant 9 mois, obtenu avec un DAD à 254nm.

Analyses fonctionnelles des extraits organiques

Les extraits organiques des quatre matrices ont été analysés par micro-spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les figures 30, 31, 32 et 33 comparent respectivement

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

les spectres des extraits organiques avant et après biodégradation du goudron de houille, du bitume routier, du charbon et du sol de Homécourt.

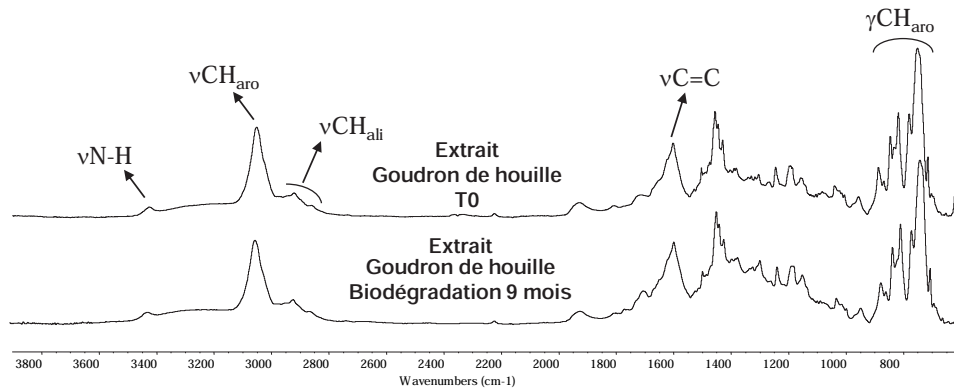


Figure 30 : Spectres infrarouges des extraits organiques du goudron de houille avant et après biodégradation.

Le spectre infrarouge du goudron de houille est clairement dominé par des bandes aromatiques ($\nu\text{CH}_{\text{aro}}$, $\nu\text{C}=\text{C}$ et $\gamma\text{CH}_{\text{aro}}$). Un tel spectre est tout à fait compatible avec la composition déduite des analyses par chromatographie en phase gazeuse (forte teneur en HAP). Après biodégradation, le spectre infrarouge reste similaire.

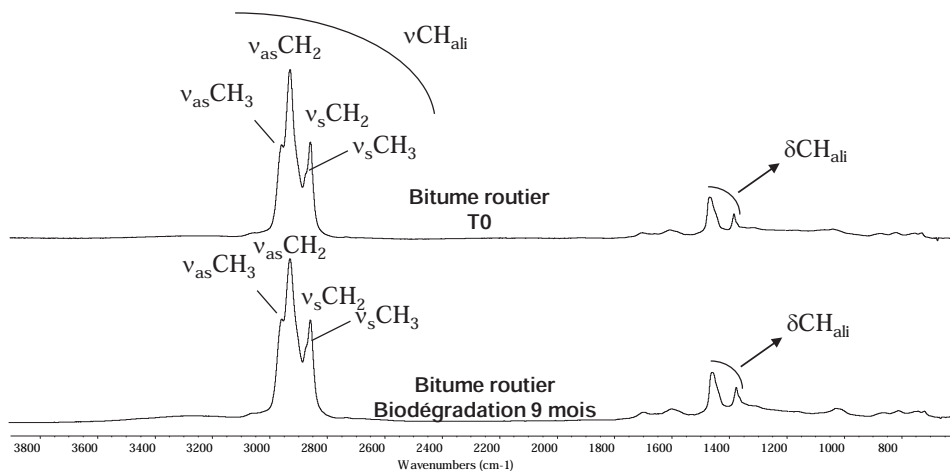


Figure 31 : Spectres infrarouges des extraits organiques du bitume routier avant et après biodégradation

Le bitume routier est, quant à lui, dominé par des bandes aliphatiques ($\nu\text{CH}_{\text{ali}}$ et $\delta\text{CH}_{\text{ali}}$). Tout comme le goudron de houille, les modifications du spectre infrarouge sont mineures.

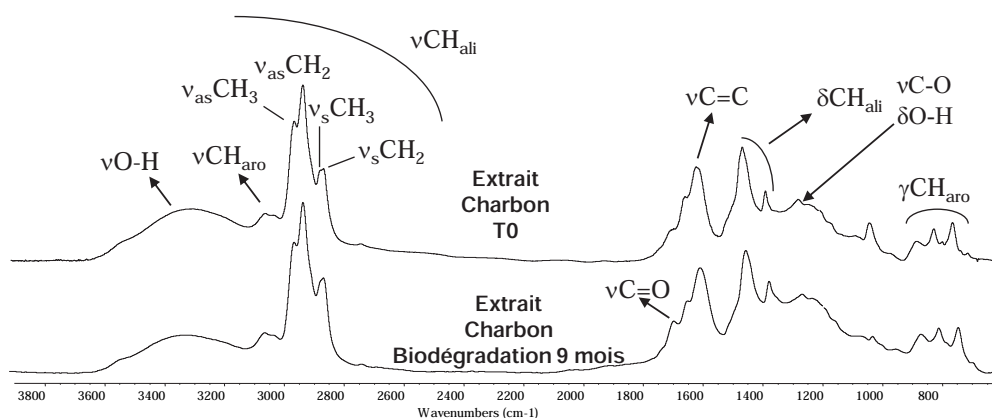


Figure 32 : Spectres infrarouges des extraits organiques du charbon avant et après biodégradation

Les extraits organiques du charbon et du sol de Homécourt présentent des spectres associant à la fois des bandes aliphatiques intenses ($\nu\text{CH}_{\text{ali}}$ et $\delta\text{CH}_{\text{ali}}$) et des bandes aromatiques ($\nu\text{CH}_{\text{aro}}$, $\nu\text{C}=\text{C}$ et $\gamma\text{CH}_{\text{aro}}$), ces dernières étant plus prononcées pour le sol de Homécourt. Comme pour les matrices précédentes, les différences sont relativement faibles entre extraits organiques initiaux et biodégradés. On peut toutefois noter une très légère augmentation de l'intensité des bandes oxygénées $\nu\text{C}=\text{O}$ après biodégradation.

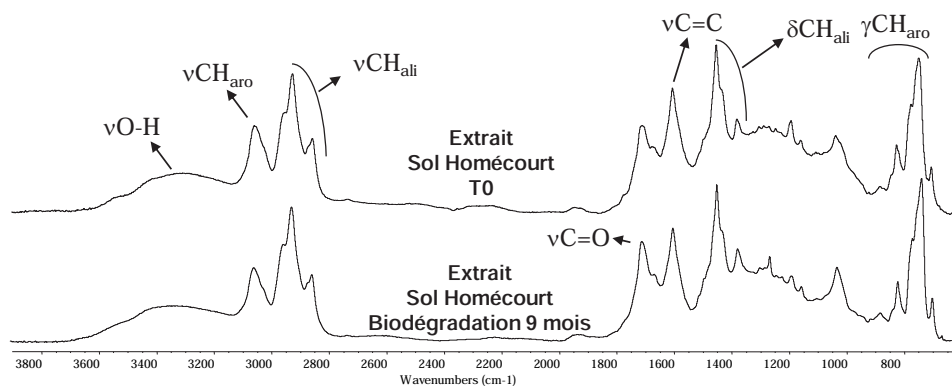


Figure 33 : Spectres infrarouges des extraits organiques du sol de Homécourt avant et après biodégradation

Analyses moléculaires et quantification

Après extraction et fractionnement sur colonnes d'alumine et de silice, les composés organiques ont été quantifiés de façon exhaustive. Suivant les matrices, les composés quantifiés ont été regroupés en grandes familles de composés : HAP (parents + alkylés), composés aromatiques hétéro-atomiques (somme des cétones, aldéhydes, alcools, acides, oxaarènes, azaarène et thiaarènes), composés aliphatiques (*n*-alcanes, cyclo-alcanes et

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

hopanes) et un « unresolved complex mixture » (UCM), ce dernier étant déterminé uniquement pour le bitume routier.

Une légère diminution des teneurs en HAP (parents + alkylés) est observée dans l'échantillon de goudron de houille après biodégradation tandis que les composés hétéroatomiques sont stables (Figure 34). La biodégradation provoque une augmentation des teneurs en composés aliphatiques (*n*-alcanes, cyclo-alcanes et hopanes) dans les échantillons de bitume routier, de charbon ainsi que dans le sol de Homécourt. L'UCM du bitume routier augmente également après biodégradation. Une hausse des teneurs en HAP et en composés hétéroatomiques est également observée pour le charbon après biodégradation alors que dans l'échantillon de sol de Homécourt ces teneurs diminuent.

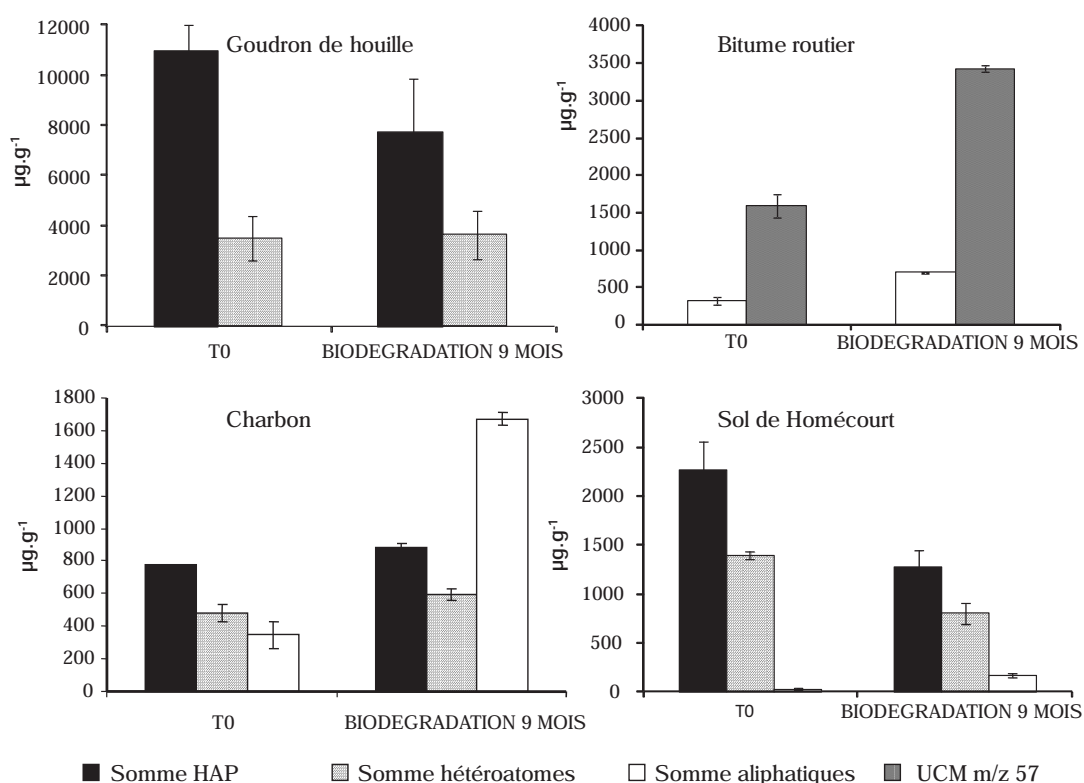


Figure 34 : Concentrations en HAP, hétéroatomes (somme des cétones, aldéhydes, alcools, acides, oxarènes, azaarène et thiaarènes), hydrocarbures aliphatiques et UCM (m/z 57) dans les extraits des différentes matrices avant et après biodégradation.

Seules trois matrices (goudron de houille, charbon et sol de Homécourt) vont faire l'objet d'une étude détaillée des composés, le bitume routier étant très largement dominé par l'UCM.

Goudron de houille

Dans le Tableau 9 sont reportées les teneurs en HAP dans l'échantillon de goudron de houille ainsi que le pourcentage d'abattement suite à la biodégradation. Ces composés quantifiés représentent une large majorité de l'extrait organique de cet échantillon. Neuf mois d'expérience provoquent une diminution de 30% des teneurs en HAP mais avec une grande variabilité. Les composés les plus touchés sont les composés légers constitués de 2 à 3 cycles (naphtalène, acénaphtylène, biphényl...), qui eux-mêmes représentent une grande proportion des HAP totaux. Les concentrations en hétéroatomes n'évoluent pas de manière significative au cours de la biodégradation (Tableau 10).

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Tableau 9 : Teneurs initiales en HAP du goudron de houille, après 9 mois de biodégradation et pourcentage de dégradation ($\pm E.-T.$)

	<i>T0 ($\mu\text{g.g}^{-1}$ d'éch.)</i>	<i>biodégradation 9 mois ($\mu\text{g.g}^{-1}$)</i>	<i>% dégradation 9 mois bio</i>
Naphtalène	976,50 \pm 149,13	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Acénaphtylène	756,75 \pm 53,56	330,85 \pm 103,87	56 \pm 14
Acénaphtène	23,12 \pm 2,88	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Biphényl	69,67 \pm 3,69	18,02 \pm 4,85	74 \pm 7
Phenalène	28,83 \pm 3,11	20,26 \pm 5,09	30 \pm 18
Fluorène	562,07 \pm 26,41	385,56 \pm 93,14	31 \pm 17
Phénanthrène	1662,34 \pm 178,14	1464,63 \pm 349,38	12 \pm 21
Anthracène	580,54 \pm 82,58	510,85 \pm 148,72	12 \pm 26
Cyclopenta(def)phénanthrène	146,04 \pm 16,16	127,68 \pm 31,85	13 \pm 22
Fluoranthène	1135,36 \pm 136,35	974,64 \pm 243,32	14 \pm 21
Pyrène	877,22 \pm 112,06	768,36 \pm 207,68	12 \pm 24
1H-Indène 1 phenylméthylène	6,95 \pm 1,37	7,48 \pm 1,75	-8 \pm 25
Phenyl naphtalène	46,32 \pm 7,63	42,97 \pm 10,23	7 \pm 22
Benzo(ghi)fluoranthène	72,56 \pm 8,01	54,76 \pm 15,57	25 \pm 21
Cyclopenta(cd)pyrène	157,59 \pm 13,94	43,40 \pm 11,95	72 \pm 8
Benzo(c)phenanthrène	35,22 \pm 4,39	11,64 \pm 3,70	67 \pm 11
Benzo[a]anthracène	355,80 \pm 46,06	298,40 \pm 86,49	16 \pm 24
Chrysène	302,96 \pm 21,00	253,91 \pm 81,54	16 \pm 27
Terphenyl	17,01 \pm 1,82	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Benz(bc)aceanthrylene	80,98 \pm 4,26	64,31 \pm 18,77	21 \pm 23
Benzo[b]fluoranthène	285,55 \pm 22,35	184,65 \pm 46,71	35 \pm 16
Benzo[k]fluoranthène	114,91 \pm 7,17	74,41 \pm 19,93	35 \pm 17
Benzo(a)fluoranthène	67,63 \pm 4,03	49,37 \pm 14,19	27 \pm 21
Benzo(e)pyrène	187,26 \pm 28,20	155,59 \pm 40,75	17 \pm 22
Benzo[a]pyrène	297,65 \pm 37,83	253,77 \pm 65,77	15 \pm 22
Pérylène	84,66 \pm 12,44	70,58 \pm 18,50	17 \pm 22
Binaphtalène	39,00 \pm 2,81	26,73 \pm 6,96	31 \pm 18
HAP-264	43,54 \pm 4,62	33,78 \pm 9,81	22 \pm 23
IndenoFluoranthène	25,24 \pm 3,65	11,59 \pm 3,32	54 \pm 13
Dibenzo(ghik)fluoranthène	46,90 \pm 6,85	37,39 \pm 9,81	20 \pm 21
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	270,99 \pm 43,27	234,13 \pm 60,84	14 \pm 22
Benzo[g,h,i]pérylène	152,67 \pm 11,08	103,21 \pm 27,45	32 \pm 18
Anthanthène	49,80 \pm 5,15	34,86 \pm 10,02	30 \pm 20
Dibenzo(bg)phénanthrene	12,98 \pm 2,01	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Benzo(g)chrysène	15,05 \pm 1,62	8,09 \pm 2,51	46 \pm 17
Dibenzo(aj)anthracène	32,55 \pm 1,98	21,56 \pm 5,97	34 \pm 18
Dibenzo[a,h]anthracène	42,30 \pm 1,93	28,11 \pm 7,82	34 \pm 18
Pentaphène	22,58 \pm 1,70	14,41 \pm 4,15	36 \pm 18
Benzo(b)chrysène	38,01 \pm 1,90	24,59 \pm 7,41	35 \pm 19
Picène	38,98 \pm 2,38	24,15 \pm 7,98	38 \pm 20
Benzo(a)naphtalène	14,21 \pm 1,60	8,45 \pm 2,89	41 \pm 20
Dibenzopyrène	289,15 \pm 19,07	231,93 \pm 66,51	20 \pm 23
Coronène	89,72 \pm 5,73	65,95 \pm 19,12	26 \pm 21
Benzodicyclobutadinaphtalène	87,14 \pm 7,41	79,84 \pm 24,60	8 \pm 28
Somme HAP	10242,32 \pm 883,35	7154,87 \pm 1894,15	30 \pm 18
LMW/HMW	2,04 \pm 0,11	1,87 \pm 0,06	

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Tableau 10 : Evolution des teneurs en hétéroatomes et en anthraquinone après biodégradation du goudron de houille en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon ($\pm E.-T.$)

	T0	Biodégradation 9 mois	% dégradation
Somme oxaarènes	674,69 \pm 66,45	469,40 \pm 118,62	30 \pm 18
Somme cétones	326,24 \pm 170,13	552,68 \pm 163,28	-69 \pm 50
anthraquinone	70,18 \pm 21,39	45,00 \pm 10,71	36 \pm 15
Somme alcools	301,92 \pm 68,52	274,83 \pm 66,99	9 \pm 22
Somme azaarène	1938,46 \pm 583,26	2135,00 \pm 562,28	-10 \pm 29
Somme thiaaarènes	247,51 \pm 55,76	186,69 \pm 53,72	25 \pm 22

Charbon

Pour le charbon, la biodégradation provoque une hausse générale des concentrations en HAP parents avec une augmentation de 35% (Tableau 11). Cette augmentation ne concerne pas tous les composés. Certains, comme le biphényl ou le phénylnaphtalène, sont dégradés mais avec des taux d'abattement relativement faibles (au maximum 27% pour le phénylnaphtalène).

Tableau 11 : Teneurs initiales en HAP du charbon, après 9 mois de biodégradation et pourcentage d'augmentation ($\pm E.-T.$)

$\mu\text{g.g}^{-1}$ d'éch.	Concentrations T0	Concentrations 9 mois bio	% variation
Naphtalène	27,07 \pm 9,33	41,45 \pm 1,77	53 \pm 7
Acénaphthylène	0,00 \pm 0,00	7,16 \pm 1,78	/
Biphényl	10,28 \pm 3,14	7,84 \pm 0,27	-24 \pm 3
Fluorène	7,68 \pm 1,52	7,35 \pm 0,89	-4, \pm 12
Diphénylméthane	3,82 \pm 0,76	3,28 \pm 0,27	-1 \pm 9
Phénanthrène	42,74 \pm 7,95	62,05 \pm 14,08	45 \pm 33
Anthracène	2,42 \pm 0,00	25,35 \pm 14,99	947 \pm 619
Fluoranthène	5,07 \pm 1,18	9,18 \pm 3,72	81 \pm 73
Pyrène	3,84 \pm 0,77	7,62 \pm 3,89	99 \pm 101
Benzo[a]anthracène	10,67 \pm 2,64	8,91 \pm 0,10	-17 \pm 1
Phényl naphtalène	\pm 1,70	4,44 \pm 0,16	-27 \pm 3
Chrysene	11,33 \pm 2,90	9,25 \pm 0,40	-18 \pm 4
Benzo[b]fluoranthène	7,54 \pm 0,68	7,32 \pm 1,02	-3 \pm 14
Benzo[k]fluoranthène	4,11 \pm 0,02	4,73 \pm 0,73	15 \pm 18
Benzo(e)pyrène	11,79 \pm 1,61	10,18 \pm 1,16	-14 \pm 10
Benzo[a]pyrène	9,29 \pm 1,05	8,71 \pm 1,04	-6 \pm 11
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	8,51 \pm 0,23	10,78 \pm 1,61	27 \pm 19
Benzo[g,h,i]pérylène	11,73 \pm 0,78	14,37 \pm 1,98	23 \pm 17
Dibenzo[a,h]anthracène	11,52 \pm 0,12	14,70 \pm 2,22	28 \pm 19
Somme HAP	195,49 \pm 17,44	264,81 \pm 28,04	35 \pm 14
LMW/HMW	1,58 \pm 0,01	2,36 \pm 0,71	
Somme alk-HAP	578,86 \pm 16,48	616,37 \pm 9,32	6 \pm 2

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

La tendance pour les composés aromatiques hétéroatomiques est variable selon la famille de composés (Tableau 12). Les concentrations en oxaarènes et en alcools diminuent alors que les teneurs en cétones (dont l'antraquinone) et en aldéhydes augmentent.

Tableau 12 : Evolution des teneurs en hétéroatomes et en anthraquinone après biodégradation du charbon en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'échantillons (\pm E.-T.)

	T0	Biodégradation 9 mois	% variation
Somme oxaarènes	178,53 \pm 31,60	140,94 \pm 1,56	-21,06 \pm 0,87
Somme cétones	51,05 \pm 0,82	215,62 \pm 22,44	322,38 \pm 43,95
anthraquinone	0,00 \pm 0,00	9,19 \pm 1,02	
Somme alcools	133,05 \pm 2,89	98,07 \pm 0,20	-26,29 \pm 0,15
Somme aldéhydes	62,32 \pm 8,47	86,19 \pm 4,25	38,30 \pm 6,82
Somme azaarène	55,70 \pm 7,50	52,02 \pm 9,14	-6,61 \pm 16,41

Les concentrations en *n*-alcanes augmentent également de façon très importante au cours de la biodégradation du charbon (Figure 35) et passent de 270 à plus de 1300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'échantillon. L'augmentation touche tous les composés et favorise également l'apparition de *n*-alcanes de bas poids ($n\text{C}_{11}$ – $n\text{C}_{12}$) et de haut poids ($n\text{C}_{33}$ - $n\text{C}_{37}$) moléculaire non détectés dans l'échantillon initial.

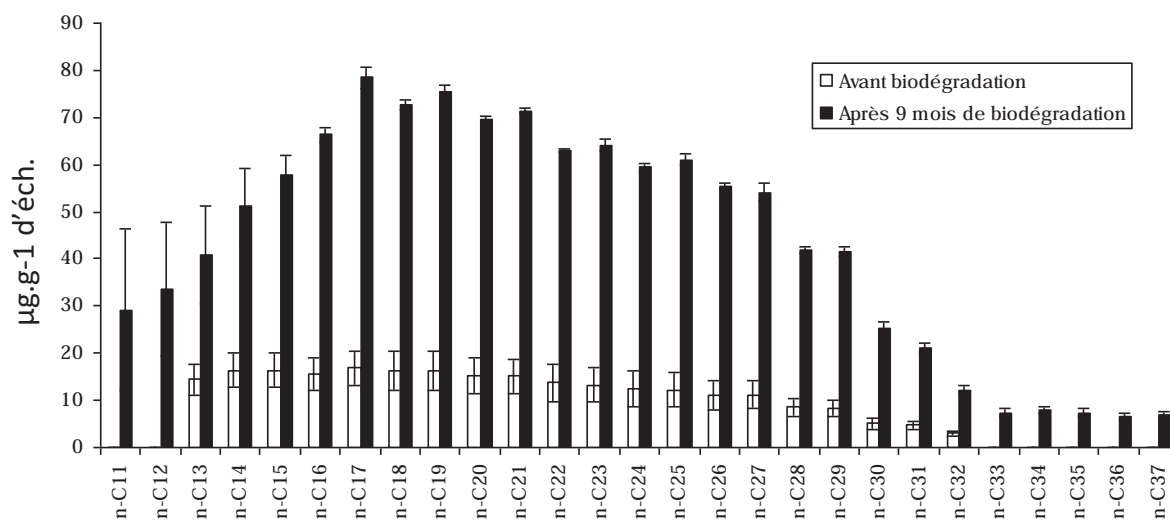


Figure 35 : Distribution des *n*-alcanes du bitume routier avant et après biodégradation

Sol de Homécourt

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Tableau 13 : Teneurs initiales en HAP du sol de Homécourt et pourcentage de dégradation après l'expérience de biodégradation ($\pm E.-T.$)

	TO ($\mu\text{g.g}^{-1}$ d'éch.)	Biodégradation 9 mois	% dégradation 9 mois bio
Indène	49,01 \pm 16,15	12,50 \pm 1,41	75 \pm 3
Naphthalene	5,00 \pm 2,87	2,80 \pm 2,49	44 \pm 50
Acenaphthylene	207,13 \pm 33,42	187,69 \pm 28,35	9 \pm 14
Acenaphthene	189,69 \pm 43,72	43,86 \pm 6,13	77 \pm 3
Biphenyl	7,86 \pm 1,87	3,29 \pm 0,66	58 \pm 8
Phénalène	10,80 \pm 5,67	10,17 \pm 1,36	6 \pm 13
Fluorene	159,48 \pm 16,48	62,92 \pm 8,74	61 \pm 5
Diphenylmethane	19,08 \pm 3,38	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Benz(a)azulène	33,67 \pm 10,03	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Phenanthrene	327,29 \pm 41,78	123,58 \pm 17,62	62 \pm 5
Anthracene	131,00 \pm 27,65	114,54 \pm 11,21	13 \pm 9
Cyclopenta(def)phénanthrène	13,46 \pm 1,99	3,80 \pm 0,78	72 \pm 6
Fluoranthene	148,22 \pm 19,47	58,09 \pm 8,21	61 \pm 6
Pyrene	91,08 \pm 14,21	47,47 \pm 4,44	48 \pm 5
Indene phenylmethylene	10,08 \pm 4,69	2,05 \pm 0,35	80 \pm 3
Phenyl naphthalene	18,70 \pm 8,36	2,96 \pm 0,57	84 \pm 3
Benzyl naphthalene	8,75 \pm 4,39	0,57 \pm 0,12	93 \pm 1
Cyclopenta(cd)pyrène	4,49 \pm 1,83	6,09 \pm 0,44	-36 \pm 10
Benzo(ghi)fluoranthène	8,12 \pm 1,67	1,48 \pm 0,15	82 \pm 2
Benzo(c)phénanthrène	7,34 \pm 0,93	3,58 \pm 0,58	51 \pm 8
Naphthacene	4,24 \pm 1,25	0,00 \pm 0,00	100 \pm 0
Benzo[a]anthracene	48,76 \pm 6,98	27,78 \pm 5,33	43 \pm 11
Chrysene	48,59 \pm 6,18	28,85 \pm 4,71	41 \pm 10
Benzo[b]fluoranthene	45,15 \pm 9,01	30,71 \pm 4,62	32 \pm 10
Benzo[k]fluoranthene	19,11 \pm 3,46	12,46 \pm 1,88	35 \pm 10
Benzo[a]fluoranthene	8,62 \pm 0,82	5,38 \pm 0,74	38 \pm 9
Benzo[e]pyrene	30,48 \pm 4,30	27,20 \pm 4,13	11 \pm 14
Benzo[a]pyrene	37,32 \pm 4,75	29,57 \pm 4,49	21 \pm 12
Pérylène	12,42 \pm 2,55	10,27 \pm 1,51	17 \pm 12
Binaphthalène	12,13 \pm 1,72	8,82 \pm 1,39	27 \pm 11
Dibenzo(ghik)fluoranthène	11,20 \pm 2,46	9,30 \pm 1,20	17 \pm 11
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	37,34 \pm 6,86	36,99 \pm 5,48	1 \pm 15
Benzo[g,h,i]perylene	22,67 \pm 2,59	16,78 \pm 2,36	26 \pm 10
Anthanthrène	7,74 \pm 3,01	5,78 \pm 0,64	25 \pm 8
Benzo(g) chrysène	4,25 \pm 7,37	6,59 \pm 0,72	-55 \pm 17
Dibenzo(aj)anthracene	10,89 \pm 3,93	8,86 \pm 1,14	19 \pm 10
Dibenzo[a,h]anthracene	13,11 \pm 3,57	10,53 \pm 1,41	20 \pm 11
Pentaphène	8,02 \pm 5,21	7,60 \pm 0,89	5 \pm 11
Benzo(b)chrysène	11,56 \pm 3,94	9,30 \pm 1,15	20 \pm 10
Picène	11,15 \pm 3,78	8,91 \pm 1,08	20 \pm 10
Benzo(a)naphthalene	7,57 \pm 4,44	6,45 \pm 0,69	15 \pm 9
Dibenzopyrene	19,47 \pm 18,26	88,93 \pm 11,12	-357 \pm 57
Coronene	74,22 \pm 37,84	15,04 \pm 1,62	80 \pm 2
Benzodicyclobutandina naphthalene	19,41 \pm 33,61	60,93 \pm 6,52	-214 \pm 34
Somme HAP	1975,64 \pm 175,74	1160,48 \pm 151,34	41 \pm 8
LMW/HMW	2,73 \pm 0,63	1,40 0,06	

Comme pour le goudron de houille, la biodégradation des échantillons du sol de Homécourt a provoqué une diminution des teneurs en HAP (Tableau 13).

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

La biodégradation est cependant plus marquée avec un taux d'abattement de plus de 40% (contrairement à 30% pour le goudron de houille). La gamme de composés affectés est plus large, avec des diminutions importantes pour les HAP allant jusqu'à 4 cycles.

La concentration des composés aromatiques hétéroatomiques diminue également de manière significative avec la biodégradation (Tableau 14).

Tableau 14 : Evolution des teneurs en hétéroatomes et en anthraquinone après biodégradation du sol de Homécourt en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'échantillon (\pm E.-T.)

	T0	Biodégradation 9 mois	% dégradation
Somme oxarènes	369,29 \pm 89,03	111,20 \pm 16,15	70 \pm 4
Somme cétones	704,11 \pm 64,44	398,53 \pm 64,69	43 \pm 9
anthraquinone	37,37 \pm 10,58	9,98 \pm 6,02	73 \pm 16
Somme alcools	119,18 \pm 15,56	108,28 \pm 12,54	9 \pm 11
Somme azaarènes	103,98 \pm 49,89	123,37 \pm 15,45	-19 \pm 15
Somme thiaarènes	81,83 \pm 10,61	41,56 \pm 4,65	49 \pm 6

La biodégradation induit également une augmentation des teneurs en composés aliphatiques et particulièrement en n-alcanes (Figure 36) de façon similaire au charbon. Cependant, les n-alcanes légers augmentent préférentiellement, comme le montre l'évolution du rapport LMW/HMW (somme n-alcanes \leq n-C₂₀ / somme n-alcanes $>$ n-C₂₀) qui passe de 1,51 à 1,79. Il est intéressant de noter que les n-alcanes lourds produits, sont très nettement marqués par une prépondérance des n-alcanes au nombre de carbones impair.

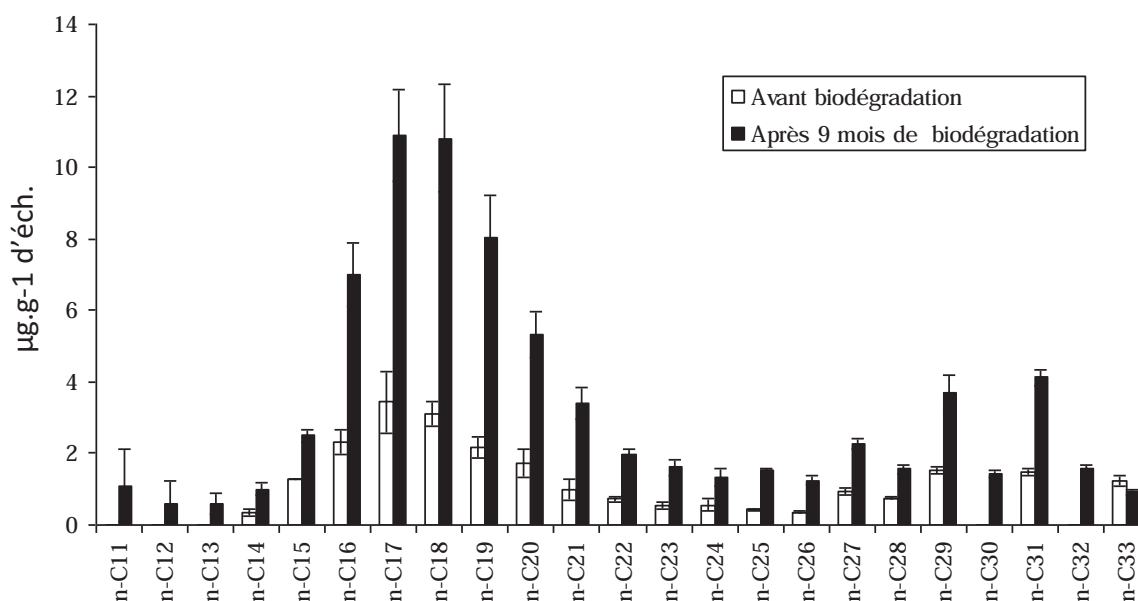


Figure 36 : Distribution des n-alcanes du sol de Homécourt avant et après biodégradation

2.4. Discussion

2.4.1. Composés purs

Les teneurs en HAP à trois cycles (M_w 178 $g \cdot mol^{-1}$) diminuent de façon importante au cours de l'expérience de biodégradation (plus de 40%). La microflore cultivable, présente à l'issue de l'expérience, est uniquement constituée de bactéries dégradantes. Celles-ci ont donc été sélectionnées au cours de l'incubation grâce à leur capacité à extraire le carbone de ces deux HAP. Cependant, la faible proportion de carbone dégagé sous forme de CO_2 montre que la biodégradation totale (ou minéralisation) est un processus minoritaire. En revanche, des produits secondaires (notamment l'antraquinone) sont produits en quantité importante.

Une dégradation préférentielle du phénanthrène par rapport à l'anthracène est par ailleurs observée. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de solubilité en phase aqueuse entre ces deux composés, $1,1 mg \cdot L^{-1}$ pour le phénanthrène et $0,045 mg \cdot L^{-1}$ pour l'anthracène (Lundstedt, 2003). Le phénanthrène beaucoup plus soluble est, de ce fait, beaucoup plus biodisponible et donc beaucoup plus facilement biodégradé.

Cependant, aucun produit spécifique de dégradation du phénanthrène n'a été détecté par GC-MS alors que certains auteurs (Hammel *et al.*, 1992; Tatarko and Biumpus, 1993) ont montré que le phénanthrènequinone, entre autres, pouvait être un composé produit lors de la dégradation du phénanthrène. En revanche, l'antraquinone, produit secondaire majoritairement généré dans nos expérimentations est souvent associé à l'oxydation de l'anthracène (Andersson and Henrysson, 1996). Toutefois, la quantité d'antraquinone générée après 9 mois de biodégradation est supérieure à la quantité d'anthracène dégradée pendant la même période. Différentes hypothèses peuvent être émises :

- Il est aussi possible que la quantification ait induit des biais, sur-estimant la quantité d'antraquinone
- Parmi les produits d'oxydation du phénanthrène, la phénanthrènequinone ne pourrait être qu'un intermédiaire réactionnel, les produits d'oxydation finaux pouvant être des molécules de plus bas poids moléculaires qui n'auraient pas été identifiés

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

La biodégradation est beaucoup moins efficace pour les composés à quatre cycles (Mw 202 g.mol⁻¹). Seules certaines souches de bactéries sont capables d'utiliser ces composés comme unique source de carbone et d'énergie (Kazunga and Aitken, 2000) ce qui explique la biodégradation très limitée de ces composés. Ainsi, le comptage de la microflore dégradante a montré que celle-ci avait totalement disparue après 9 mois d'expérience et montre que l'inoculum utilisé ne s'est pas adapté à la dégradation spécifique des deux HAP à quatre cycles.

2.4.2. Matrices complexes

2.4.2.1. Goudron de houille

Les résultats du comptage bactérien réalisés sur les témoins (biodégradation sans autre apport de carbone que celui présent dans l'inoculum) montrent que les bactéries, sans se développer (absence de CO₂ généré), sont restées viables. Les expériences similaires réalisées en présence de goudron de houille montrent également une absence de dégagement de CO₂. En revanche, le nombre de bactéries cultivables a cette fois-ci largement diminué, soulignant clairement un effet toxique du goudron de houille. La diminution des teneurs en HAP au cours de l'expérience n'affecte que les HAP de bas poids moléculaire et donc les plus volatils (Pression de Vap. Naphtalène : 100 Pa, Acénaphthylène : 0,9 Pa, Biphényl : 1,19); leur diminution peut donc être attribuée non pas à la biodégradation mais à une volatilisation (principalement lors du renouvellement de l'air des flacons après chaque mesure de CO₂). La perte de ces composés légers a également entraîné une diminution du rapport H/C.

Certaines expériences de biodégradation réalisées sur des sols fortement contaminés au goudron de houille ou à la créosote, qui en est un dérivé, ont montré des effets de dégradation notables. Viñas *et al*, (2005) ont étudié la biodégradation des HAP par des communautés bactériennes indigènes d'un sol fortement contaminé à la créosote. L'expérience a été réalisée en microcosme pendant 200 jours. Plus de 80% de dégradation des HAP et une forte croissance bactérienne ont été observés principalement au début de l'expérience. Cependant les concentrations en HAP du sol utilisé étaient inférieures à 2800 µg.g⁻¹, avec des teneurs relativement faibles en HAP légers (en absence de naphtalène). Or

ces composés sont les plus solubles en phase aqueuse, et donc les plus biodisponibles. Lee *et al.* (2003) ont étudié la toxicité de différents HAP par bioluminescence et ont pu distinguer des réponses différentes en fonction de la structure des composés. Les carbones des HAP péricondensés sont communs au maximum à deux noyaux. Cela concerne surtout les HAP de bas poids moléculaires comme le naphthalène, le phénanthrène ou l'anthracène. Les HAP catacondensés, quant à eux, possèdent des carbones communs à trois noyaux aromatiques, c'est par exemple le cas du pyrène et du benzo(a)pyrène. Les auteurs ont montré que ce sont majoritairement les HAP péricondensés qui sont responsables de la toxicité cellulaire. Si notre échantillon de goudron de houille a été dilué par enrobage sur grains de silice, les teneurs totales sont près de 4 fois plus importantes que dans l'étude de Viñas *et al.* (2005), avec une proportion de HAP légers deux fois plus importante. De plus, contrairement aux sols, la matrice utilisée dans nos expériences ne présente pas de propriétés de sorption particulières qui peuvent limiter la biodisponibilité des HAP. Ainsi, la teneur élevée en HAP avec une prédominance marquée de composés de bas poids moléculaire (péricondensé) et l'absence de matrice pouvant diminuer la biodisponibilité des HAP (et donc leurs effets toxiques) peuvent expliquer l'absence de biodégradation du goudron de houille.

2.4.2.2. Charbon

Contrairement au goudron de houille, le charbon après 9 mois d'expérience montre une biodégradation significative (production de CO₂, augmentation du nombre de bactéries) accompagnée d'une croissance de la quantité des composés extractibles au solvant. Or la MO du charbon est initialement constituée en majorité d'une fraction non extractible (kérogène). Ce kérogène est susceptible lors de processus de biodégradation de générer progressivement par « cracking » des composés de plus faible masse moléculaire extractibles. Ce « cracking » par biodégradation a été appliqué à de la lignite (charbon immature) dans le but de développer un traitement alternatif à la liquéfaction (Wilson *et al.*, 1987; Osipowicz *et al.*, 1996; Wadhwa and Sharma, 1998; Hofrichter *et al.*, 1999; Machnikowska *et al.*, 2002) Ce phénomène de « cracking » est tout à fait compatible avec l'augmentation de la quantité de MOE observée dans nos expériences. Cette augmentation de la MOE s'accompagne (i) de la diminution du poids moléculaire moyen de l'extrait organique déduit par GPC et (ii) et de la production de composés polaires.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

La contribution du kérogène induit également une évolution complexe des composés organiques quantifiés. Certains composés présentent des concentrations plus faibles alors que d'autres (anthracène, *n*-alcanes...) voient leurs concentrations augmenter. Ce comportement particulier peut s'expliquer par la compétition en permanence entre la biodégradation de composés dans la fraction extractible (MOE) et la libération de nouveaux composés dans cette même fraction par la biodégradation du kérogène.

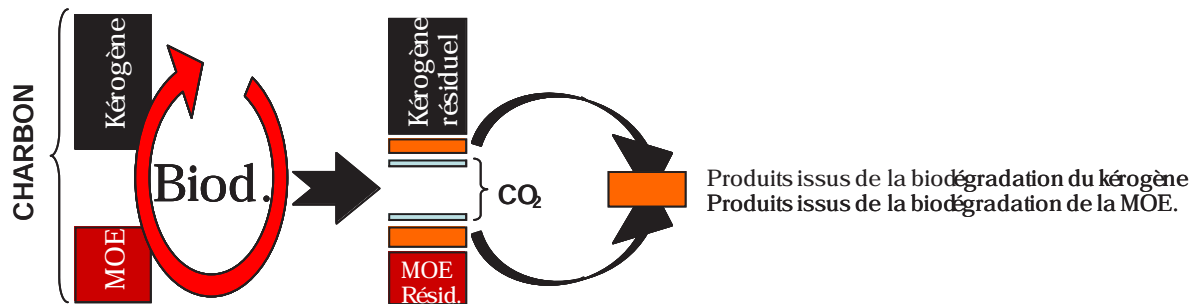


Figure 37 : Schéma conceptuel de la biodégradation du charbon

Ainsi, un composé dosé dans la fraction extractible (MOE) peut, après biodégradation, présenter une augmentation ou une baisse :

- l'augmentation peut être liée au fait que le composé est généré par le kérogène et/ou qu'il est issu de la transformation d'un autre composé présent initialement dans la MOE (métabolite) (Figure 37)
- La baisse suggère que le composé est dégradé dans la MOE

Toutefois, un composé peut subir simultanément ces phénomènes et c'est l'intensité relative de ces processus qui, *in fine*, conduira à une baisse ou à une hausse effective.

Ainsi, même si la concentration globale des HAP augmente (+35%) et suggère une production de HAP dominante par le kérogène du charbon, dans le détail, il semble que l'évolution individuelle soit plus complexe. Puisque certains HAP présentent des concentrations plus faibles après expérience, cela implique une faible (voire absence) production de ce HAP par le kérogène et en parallèle une transformation (métabolite comme l'indique la production de cétones et d'aldéhydes, et particulièrement d'anthraquinone) ou une minéralisation de ce HAP.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

La concentration en *n*-alcane augmente également de manière significative au cours de la biodégradation. Les composés issus classiquement de la biodégradation des *n*-alcane tels que les alcanols, les aldéhydes et les acides gras (Stroud *et al.*, 2007) ne sont pas détectés après l'expérience. Cela semblerait indiquer que, s'ils ont été transférés par « cracking » du kérogène vers la MOE, les *n*-alcane ne semblent pas être biodégradés. Or, les nombreuses études de séquence de dégradation des pétroles Winters et Williams, (1971) et Connan et Restlé (1984) ont montré que les *n*-alcane sont les premiers composés à être biodégradés (Volkman *et al.*, 1984; Ahmed *et al.*, 1999). Dans notre cas, il est probable que la fraction des *n*-alcane de la MOE qui est dégradée reste inférieure à la fraction générée par la biodégradation du kérogène.

Les rapports *n*-C₁₇/pristane ou *n*-C₁₈/phytane sont fréquemment utilisés comme indicateur de l'intensité de la biodégradation des pétroles (Peters and Fowler, 2002). Ces rapports diminuent dans nos expériences, ce qui suggérerait une biodégradation. Mais notre contexte est différent de celui de la biodégradation d'un pétrole, car le kérogène du charbon intervient également ce qui rend difficile l'utilisation de tels indicateurs.

Un bilan global comme, il a pu être réalisé sur les couples de composés purs, est ici impossible compte tenu de l'influence permanente du kérogène sur le stock de MOE. On peut supposer que la MO passe du compartiment « kérogène » au compartiment « MOE » avant d'atteindre le compartiment « biodisponible ». Ainsi, grâce à cet apport permanent, la biodégradation n'est pas limitée. En effet, l'allure linéaire de la courbe du dégagement de CO₂ durant l'expérience montre qu'au bout de 9 mois, la biodégradation n'a subi aucune limitation et n'a pas atteint son terme. Elle pourrait atteindre un stade plus avancé où les HAP et les *n*-alcane libérés dans la MOE pourraient être eux-aussi dégradés.

2.4.2.3. Sol de Homécourt

Comme le montrent l'évolution de la composition de l'extrait organique et la distribution des HAP, l'échantillon porte fortement une signature dominée par du goudron de houille, l'extrait étant très nettement dominé par les HAP parents. Les concentrations étant cependant bien plus faibles (5 fois) par rapport à nos expériences réalisées sur le goudron de houille, aucun effet toxique n'est observé. En conséquence, la diminution des teneurs en HAP ne semble plus majoritairement contrôlée par un phénomène de

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

volatilisation mais bien par une biodégradation comme le montre le taux d'abattement des HAP constitués de 4 et 5 cycles. Ceci est confirmé par le dégagement de CO₂ durant l'expérience et le comptage de bactéries à l'issue de la biodégradation.

Par ailleurs, la minéralisation est beaucoup plus forte pour le sol de Homécourt que pour le charbon. L'inoculum utilisé lors de ces expériences provient du sol de Homécourt. Celui-ci fournit donc un milieu bien plus favorable au développement de ces microorganismes (ils ont été préalablement sélectionnés) que le charbon ou les composés purs. Le sol de Homécourt a très certainement favorisé le développement d'une ou plusieurs souches capables de dégrader les cétones, produits majoritaires de la biodégradation des HAP. Ceci expliquerait à la fois la diminution des teneurs en HAP mais aussi de leurs produits de dégradation (cétones).

La plupart du temps, lors des travaux réalisés sur des sols de cokerie, seul le goudron de houille est pris en compte, puisqu'il représente la source majeure de HAP, le charbon (composante organique qui peut être présente en proportion non négligeable) est quant à lui généralement négligé. Toutefois, la contribution du charbon (et en particulier la fraction kérogène) lors de nos expériences réalisée sur le sol de Homécourt semble importante comme semble l'indiquer l'augmentation de la quantité de n-alcanes (+500 %). Cette autre source de carbone (*n*-alcanes) plus facilement assimilable que des hydrocarbures aromatiques peut favoriser l'activité des micro-organismes. En effet, il a été prouvé que l'ajout d'autres sources de carbone favorise la biodégradation des HAP (« priming effect »), en particulier pour la dégradation des composés de hauts poids moléculaires (5 cycles et plus) que les bactéries ne peuvent pas utiliser comme unique source de carbone (Joner *et al.*, 2002; Teng *et al.*, 2009).

La présence de phases minérales peut également avoir un effet sur la biodégradation. Les argiles favoriseraient la respiration des bactéries. De plus, les argiles comme les oxydes et hydroxydes métalliques, présentent des propriétés de rétention vis-à-vis des métaux. Leur présence favorise indirectement le développement et l'activité des microorganismes en réduisant la toxicité du milieu (Babich and Stotzky, 1977; Babich and Stotzky, 1979; Babich *et al.*, 1980).

C'est donc probablement la complexité de la matrice et les interactions entre les différentes phases qui la constituent, qui sont responsable de l'efficacité de la biodégradation dans le sol de Homécourt.

2.5. Conclusion

L'étude de la biodégradation de composés purs a permis l'identification d'un produit de dégradation majeur de l'anthracène par l'inoculum utilisé dans nos expériences : l'antraquinone. En revanche, la biodégradation du couple fluoranthène/pyrène a été limitée ce qui indique l'incapacité de l'inoculum à utiliser ces HAP à quatre cycles comme unique source de carbone et d'énergie.

Malgré les conditions optimales pour le développement bactérien utilisées lors de l'expérience (24°C, aération, agitation, solution nutritive minérale) le goudron de houille, bien que dilué sur une matrice minérale, a eu des effets toxiques sur les microorganismes et n'a donc pas été biodégradé.

Lors de la biodégradation du charbon, une évolution complexe est observée au cours de laquelle une dégradation permanente du kérogène menant à la formation de composés transférés vers la MOE est constatée parallèlement à la biodégradation de certains composés initialement présents dans la MOE.

La biodégradation du sol de Homécourt s'est avérée plus intense (plus fort abattement) et plus avancée (plus forte minéralisation) que dans le cas des autres matrices. L'inoculum utilisé provenant de cet échantillon, le milieu est donc plus propice au maintien et au développement des micro-organismes. De plus, la production d'autres composés organiques facilement assimilables (*n*-alcanes probablement hérités de la biodégradation de charbon) semble favoriser la dégradation des HAP de plus hauts poids moléculaires par co-métabolisme. Contrairement au bitume routier, le dégagement de CO₂ au cours de l'expérience suit un tracé linéaire pour le charbon et le sol de Homécourt. Pour le bitume routier, les composés organiques disponibles sont limités ce qui explique le ralentissement de la production de CO₂ au bout d'environ 30 jours d'expérience. Le kérogène représentant une grande partie du charbon et donc présent dans le sol de Homécourt constitue un stock de composés qui, au cours de la biodégradation sont libérés continuellement et dont une partie est consommée par les microorganismes. Ainsi, le stock de composés biodégradables n'est pas épuisé et la biodégradation n'est pas limitée comme pour le bitume routier.

3. EXPERIENCES DE VIEILLISSEMENT

Dans le cadre des projets de recherche du GISFI, des parcelles lysimétriques ont été mises en place en 2005 selon différentes modalités de façon à suivre les effets de l'atténuation naturelle. Les résultats ont montré qu'après trois ans, les évolutions identifiées dans les sols restent ténues (cf. Partie III) laissant donc penser que les variations ne seront marquées que sur le très long terme. Parallèlement à cela, des expériences en conditions contrôlées ont été menées en laboratoire, permettant de simuler des processus d'atténuation à long terme de matrices organiques simples (composés purs), isolées (charbon, goudron de houille et bitume routier) et complexes (sol de la cokerie de Homécourt). La biodégradation a été réalisée dans des conditions optimum au développement des microorganismes dans le but de mieux comprendre l'impact des microorganismes sur l'évolution des différentes matrices. L'oxydation à 100°C a, quant à elle, été effectuée dans le but de simuler une oxydation naturelle sur le long terme (cf Partie IV 1. Et 2).

Toutefois, faire un lien direct entre les expériences réalisées au laboratoire en conditions favorables (voire forcées) et les expériences sur le terrain sur un « sol » réel restent relativement complexes. En effet, sur le terrain, les terres utilisées proviennent de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons alors que la terre utilisée dans nos expérimentations au laboratoire provient de l'ancienne cokerie de Homécourt. La composition organique et minérale diffère pour ces deux terres et rend donc difficile leur comparaison. De plus, il est impossible de faire une analogie entre les terres des parcelles et les expériences réalisées sur des matrices pures (goudron de houille, bitume routier et charbon notamment). Enfin, sur le site, les effets des végétaux (pour certaines modalités) et surtout les effets des eaux météoriques (avec les percolations associées) rajoute un effet non pris en compte dans nos expérimentations au laboratoire. En conséquence, afin de posséder une série de référence (évolution « naturelle » sans forçage), nous avons réalisé un vieillissement « naturel » (que nous nommerons dans le reste de ce manuscrit expériences de « vieillissement ») en laissant les différentes matrices étudiées (goudron de houille pur, bitume routier, charbon et sol de cokerie de Homécourt) en extérieur sur le toit de la Faculté des Sciences en condition réelle (effet de la température, de l'humidité ambiante notamment) mais à l'abri du vent et de la

pluie. Des échantillons ont été prélevés au bout d'un et de deux ans d'expérience dans le but d'évaluer l'impact des différents processus impliqués dans leur évolution.

3.1. Le dispositif des expériences de vieillissement naturel

Le dispositif mis en place est constitué de caisses en plastique dans lesquelles sont disposées des coupelles en verre contenant les échantillons. Ces coupelles sont recouvertes de grilles fines dans le but d'éviter tout apport majeur de l'extérieur, et les caisses sont munies d'un petit toit en plexiglas afin de limiter les effets du vent et de la pluie (Figure 38) Une caisse a été munie uniquement de filtres en fibres de verre, disposés entre deux grilles métalliques, afin d'évaluer l'importance des apports par retombées atmosphériques. L'analyse des filtres après deux années d'expérience a révélé que les apports par retombée atmosphérique étaient négligeables pour nos échantillons.

Les échantillons disposés dans les coupelles correspondent au coke (2 répliquats), au charbon (2 répliquats), au goudron de houille, au bitume routier et au sol de Homécourt (2 répliquats) décrit dans la partie II.



Figure 38 : Photos du dispositif utilisé lors de l'expérience d'altération naturelle

Ces caisses ont été placées sur le toit de l'unité lors de l'été 2007 et un échantillonnage a été réalisé tous les ans.

3.2. Résultats

3.2.1. Bilan de masse

Les coupelles ont été pesées à vide, après remplissage avec les échantillons ainsi que avant et après chaque prélèvement. Pour le goudron de houille, qui est composé d'une proportion non négligeable de composés fortement volatils, la coupelle avec l'échantillon initial a été placée sous hotte pendant une semaine, avant le début de l'expérience. Cette première étape a induit une perte en masse de 23% et a conduit à l'obtention d'une matrice visqueuse très voisine des échantillons de goudron de houille que nous avons eu l'occasion de prélever sur le site de l'ancienne cokerie de Homécourt. Nous avons donc choisi d'utiliser cet échantillon pour les expériences de vieillissement.

Des bilans de masses ont été réalisés à l'issue de chaque prélèvement (Figure 39). Hormis pour le goudron de houille, la masse des échantillons n'a pas varié au cours de l'expérience.

Pour le goudron de houille la diminution par volatilisation obtenue après une semaine à température ambiante semble se poursuivre après 1 an d'expérience puis la masse reste stable entre 1 et 2 ans.

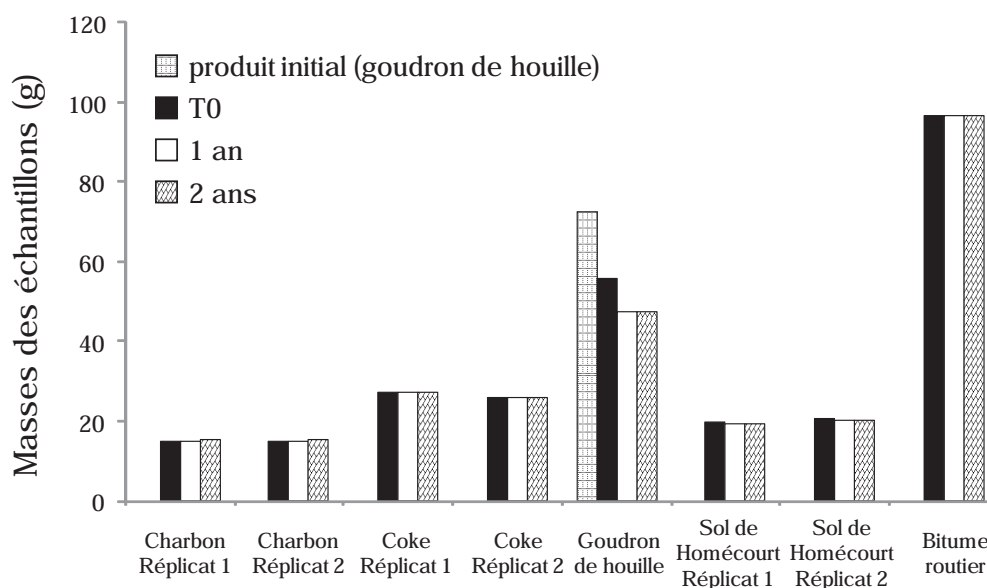


Figure 39 : Evolution des masses d'échantillons au cours de l'expérience

3.2.2. Quantité de MOE

Lors des expériences de vieillissement, le goudron de houille a été utilisé pur. Il est donc totalement soluble dans le solvant c'est pourquoi l'évolution des valeurs de la MOE du goudron de houille est identique à l'évolution de la masse totale de cet échantillon. Elle est donc caractérisée par une perte de MOE au cours de la première année (15 %) puis se stabilise.

Aucune évolution significative des quantités de MOE n'est constatée pour le bitume routier tandis que le sol de Homécourt présente une diminution de la quantité de MOE (Figure 40). A l'inverse, une tendance à l'augmentation des quantités de MOE est observée pour le charbon bien qu'elle ne puisse être qualifiée de significative.

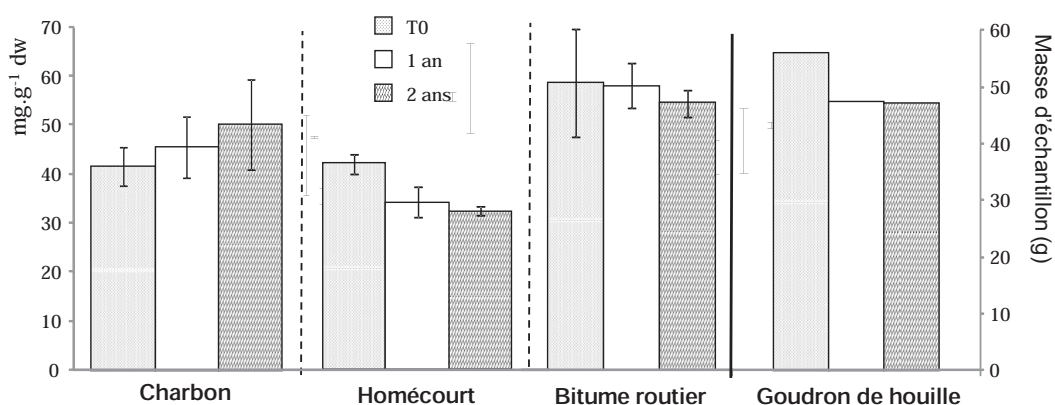


Figure 40 : Evolution de la quantité de MOE au cours des expériences de vieillissement (les barres d'erreur représentent les écart-types)

3.2.3. Evolution de la distribution moléculaire de la MOE déduite par GPC

Les expériences de vieillissement n'ont pas conduit à des modifications importantes de la distribution moléculaires des différents extraits organiques (MOE - Figure 41). Toutefois, le charbon révèle une modification de la distribution en masse significative caractérisée par la disparition du massif de haut poids moléculaire centré initialement sur 8000 Da. L'évolution des autres matrices est trop limitée pour être significative.

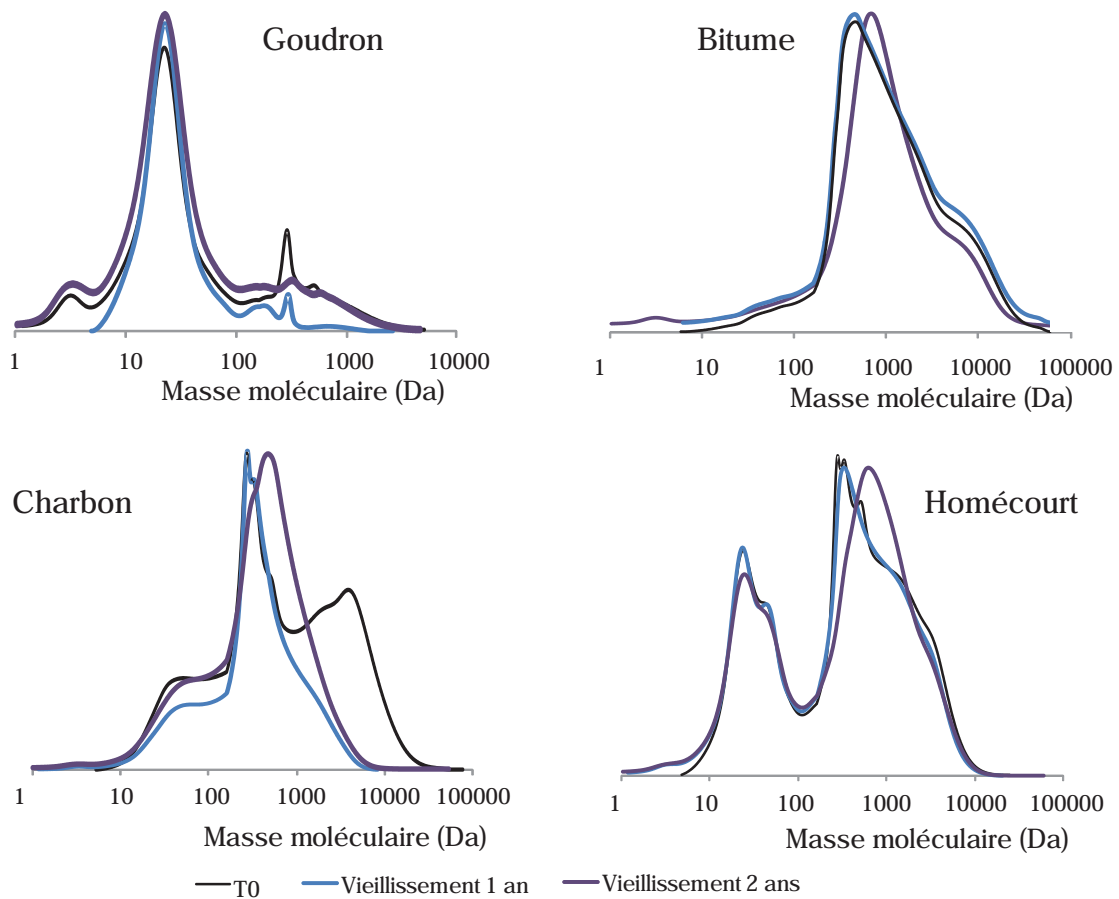


Figure 41 : Distribution des masses de la MOE du goudron de houille, du bitume routier, du charbon et du sol de Homécourt après vieillissement

3.2.4. Composition de la MOE

Le **goudron de houille** pur, qui a été utilisé dans ces expériences de vieillissement est totalement extractible au DCM. Il est composé majoritairement de macromolécules polaires et d'hydrocarbures aromatiques, chaque famille représentant environ 40% de l'échantillon (Figure 42). La fraction polaire représente 20% et les hydrocarbures aliphatiques moins de 3%. Le vieillissement induit une diminution des quantités de macromolécules polaires et une augmentation des teneurs en hydrocarbures aromatiques et en moindre mesure en composés polaires.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

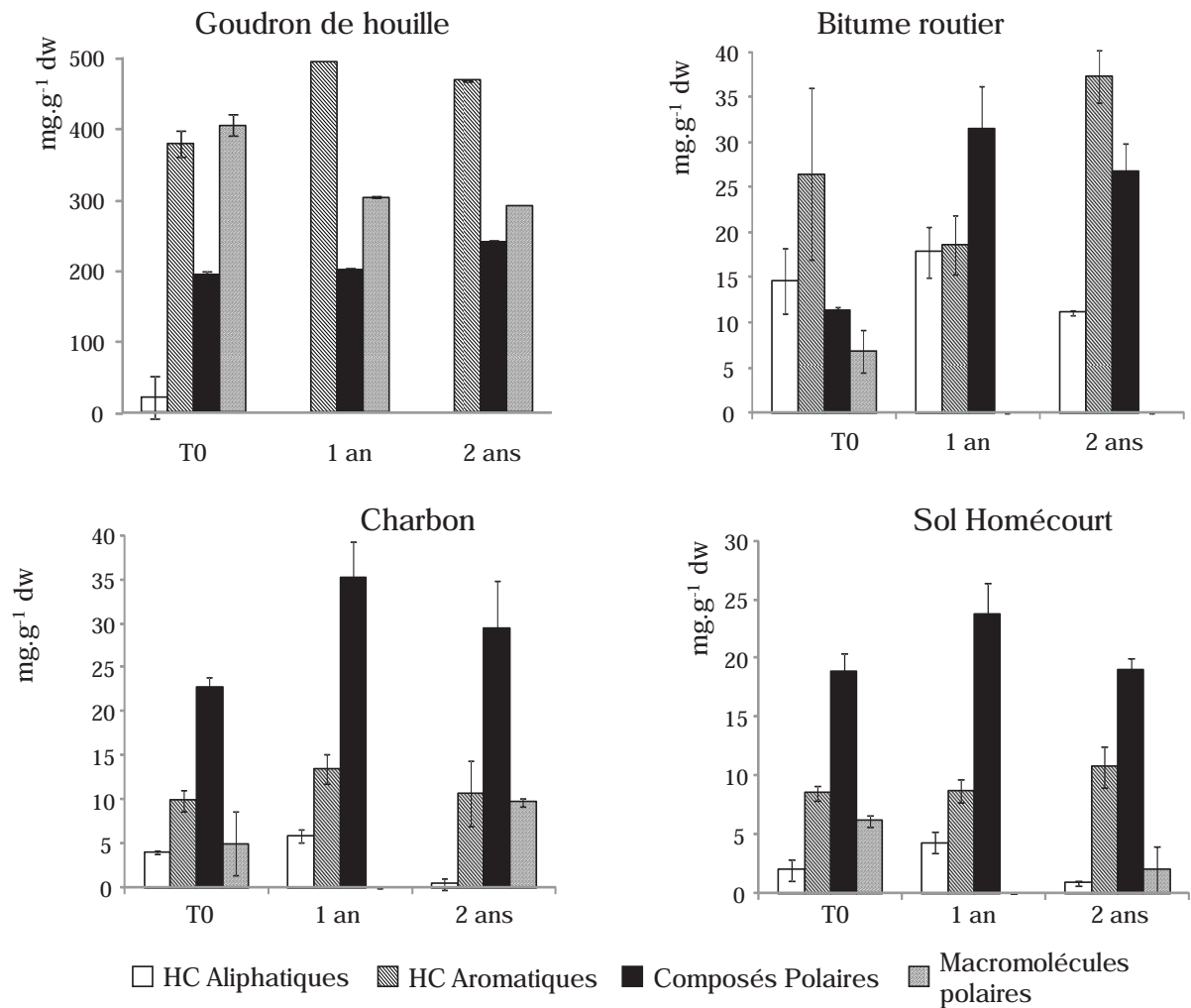


Figure 42 : Quantités d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, de composés polaires et de macromolécules polaires dans la MOE des différents échantillons après vieillissement (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

Pour la MOE du **bitume routier**, le vieillissement a eu pour effet de diminuer la quantité de macromolécules polaires et d'augmenter celle des composés polaires présents et des hydrocarbures aromatiques.

Pour le **charbon**, le vieillissement a conduit à une augmentation des teneurs en composés polaires et macromolécules polaires qui explique totalement l'augmentation de la MOE observée au paragraphe précédent.

Le vieillissement induit dans un premier temps une diminution des quantités de macromolécules et une augmentation des teneurs en composés polaires dans la MOE du **sol de Homécourt** (Figure 42). Ensuite les teneurs en composés polaires diminuent à leur tour

ainsi que les quantités d'hydrocarbures aliphatiques tandis que la proportion des macromolécules polaires augmente à nouveau.

3.2.5. Concentrations des différentes familles de composés

3.2.5.1. Goudron de houille

Les différentes fractions ont été injectées en GC-MS, les composés identifiés ont été quantifiés puis regroupés par grandes familles. Pour s'affranchir d'un éventuel phénomène d'enrichissement lié à la perte de masse par volatilisation qui eu lieu au cours de l'expérience, les valeurs pour le goudron de houille seront reportés en masses absolues de composés présents dans la coupelle.

Au cours du vieillissement du goudron de houille, la teneur totale en HAP reste globalement stable (avec une tendance à la diminution) et les quantités de cétones et d'azaarènes augmentent (Figure 43).

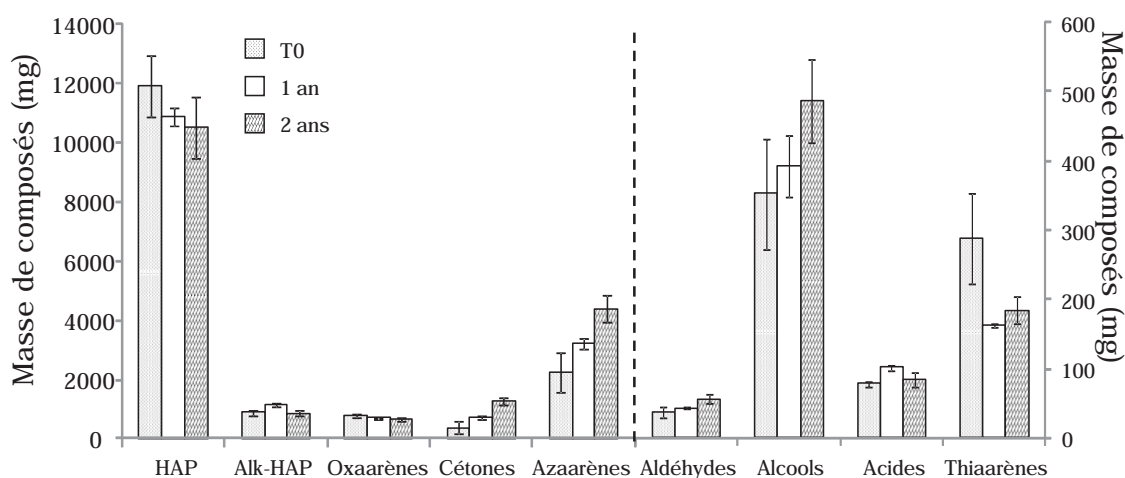


Figure 43 : Evolution des quantités des différentes familles de composés présents dans la MOE du goudron de houille au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Tableau 15 : Evolution des teneurs en HAP du goudron de houille au cours des différentes expériences d'incubation (\pm écarts-types) et pourcentage de dégradation moyen par rapport aux concentrations initiales (%var. négatif pour une dégradation et positif pour une augmentation)

Masses en mg	T0	Vieillessement 1 an	Vieillessement 2 ans	% var.
Naphtalène	1139 \pm 174	125 \pm 13	43 \pm 9	-96
Acénaphthylène	883 \pm 62	650 \pm 16	533 \pm 25	-40
Acénaphthène	27 \pm 3	0 \pm 0	0 \pm 0	-100
Biphényl	81 \pm 4	36 \pm 1	27 \pm 1	-66
Phénalène Σ	34 \pm 4	14 \pm 0	31 \pm 3	-8
Fluorène	656 \pm 31	558 \pm 8	500 \pm 39	-24
Phénanthrène	1939 \pm 208	1970 \pm 58	1948 \pm 200	0
Anthracène	677 \pm 96	732 \pm 27	564 \pm 28	-17
Cyclopent(def)phénanthrène	170 \pm 19	183 \pm 5	173 \pm 16	1
Fluoranthène	1324 \pm 159	1355 \pm 42	1391 \pm 153	5
Pyrène	1023 \pm 131	1151 \pm 32	1065 \pm 104	4
1H-Indène 1 phénylméthylène	8 \pm 2	12 \pm 1	9 \pm 1	12
Phénylnaphtalène	54 \pm 9	61 \pm 2	57 \pm 6	5
Benzo(de)anthracène	0 \pm 0	10 \pm 2	0 \pm 0	/
Benzo(ghi)fluoranthène	85 \pm 9	222 \pm 7	86 \pm 8	2
Cyclopenta(cd)pyrène	184 \pm 16	72 \pm 4	148 \pm 11	-20
Benzo(c)phénanthrène	41 \pm 5	43 \pm 3	44 \pm 4	7
Benzo(a)anthracène	415 \pm 54	463 \pm 15	418 \pm 33	1
Chrysène	353 \pm 24	416 \pm 12	391 \pm 46	11
Naphthacène	0 \pm 0	5 \pm 6	0 \pm 0	/
Terphényl	20 \pm 2	0 \pm 0	0 \pm 0	-100
Benzo(bc)acéanthrylène	94 \pm 5	117 \pm 3	101 \pm 8	7
Benzo(b)fluoranthène	333 \pm 26	271 \pm 8	277 \pm 34	-17
Benzo(k)fluoranthène	134 \pm 8	110 \pm 3	115 \pm 14	-15
Benzo(a)fluoranthène	79 \pm 5	97 \pm 1	75 \pm 10	-5
Benzo(e)pyrène	218 \pm 33	187 \pm 4	236 \pm 30	8
Benzo(a)pyrène	347 \pm 44	328 \pm 7	383 \pm 42	10
Pérylène	99 \pm 15	88 \pm 2	109 \pm 10	10
Binaphtalène	45 \pm 3	42 \pm 1	44 \pm 5	-3
HAP-264	51 \pm 5	51 \pm 1	64 \pm 8	27
Indénofluoranthène	29 \pm 4	17 \pm 1	27 \pm 4	-7
Dibenzo(ghik)fluoranthène	55 \pm 8	51 \pm 2	64 \pm 7	18
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	316 \pm 50	333 \pm 8	344 \pm 44	9
Benzo(g,h,i)pérylène	178 \pm 13	149 \pm 4	158 \pm 20	-11
Anthanthène	58 \pm 6	69 \pm 3	64 \pm 5	10
Dibenzo(bg)phénanthrène	15 \pm 2	0 \pm 0	0 \pm 0	-100
Benzo(g)chrysène	18 \pm 2	14 \pm 1	27 \pm 3	53
Dibenzo(aj)anthracène	38 \pm 2	32 \pm 1	46 \pm 6	20
Dibenzo(a,h)anthracène	49 \pm 2	41 \pm 1	55 \pm 6	12
Pentaphène	26 \pm 2	23 \pm 1	35 \pm 4	34
Benzo(b)chrysène	44 \pm 2	37 \pm 1	49 \pm 6	11
Picène	45 \pm 3	37 \pm 1	51 \pm 6	12
Benzo(a)naphtalène	17 \pm 2	15 \pm 0	27 \pm 3	64
Dibenzopyrène Σ	337 \pm 22	346 \pm 42	457 \pm 54	36
Coronène Σ	105 \pm 7	102 \pm 3	130 \pm 17	24
Benzodicyclobutadinaphtalène	102 \pm 9	232 \pm 27	148 \pm 21	45
Somme HAP	11947 \pm 1030	10868 \pm 307	10513 \pm 1039	-12
LMW/HMW	2,04 \pm 0,11	1,70 \pm 0,02	1,52 \pm 0,03	

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Si une diminution des teneurs en HAP de bas poids moléculaires (2 cycles) est observée après vieillissement, la distribution des composés lourds montrent une augmentation de concentration (Tableau 15). Cela est confirmé par les évolutions du rapport LMW/HMW qui diminue de 2,04 à 1.49. Une telle diminution des HAP de faible poids moléculaire semble en partie associée à une volatilisation.

Toutefois l'expérience de vieillissement provoque en parallèle une augmentation des teneurs en cétones (Tableau 16) de faibles poids moléculaires (comme le dihydrocyclobutanaphtalénone, la périnaphthénone) ou encore en cétones azotées (comme l'acridinone et l'azapyrénone). Cette augmentation suggère qu'en parallèle d'une perte des composés légers par évaporation, des effets d'altération conduisent également à la production de composés oxygénés.

Tableau 16 : Evolution des quantités cétones du goudron de houille au cours de l'expérience de vieillissement (\pm écarts-types) et pourcentage de variation par rapport aux concentrations initiales (% var. négatif pour une dégradation et positif pour une augmentation)

Masses en mg	T0	Vieillessement 1 an	Vieillessement 2 ans	% var.
Dihydroxypropiophénone*	54 \pm 24	0 \pm 0	0 \pm 0	-100
Acétonaphtone	0 \pm 0	0 \pm 0	9 \pm 1	/
9H-fluorénone	11 \pm 10	16 \pm 1	30 \pm 3	170
Dihydrocyclobutanaphtalénone	10 \pm 5	13 \pm 1	16 \pm 0	56
Azafluorénone	0 \pm 0	0 \pm 0	12 \pm 1	/
Périnaphthénone	33 \pm 12	38 \pm 1	44 \pm 4	32
Naphtopyranone	0 \pm 0	0 \pm 0	27 \pm 3	/
Cyclopenta(def)phénanthrénone	0 \pm 0	27 \pm 1	30 \pm 2	/
Anthraquinone	82 \pm 25	89 \pm 6	163 \pm 3	99
Acridinone	0 \pm 0	13 \pm 1	47 \pm 5	/
Azapyrénone	50 \pm 21	40 \pm 3	92 \pm 23	86
Phenanthropyranone	0 \pm 0	30 \pm 1	31 \pm 3	/
Benzofluorénone	19 \pm 32	30 \pm 1	32 \pm 4	71
Benanthrone	50 \pm 22	133 \pm 6	221 \pm 27	345
Naphthacénone	0 \pm 0	56 \pm 2	86 \pm 9	/
Naphthacènedione	0 \pm 0	0 \pm 0	28 \pm 3	/
Cyclopenta(def)chrysène-4-one	72 \pm 48	151 \pm 8	272 \pm 33	278
Benanthracènedione	0 \pm 0	0 \pm 0	29 \pm 1	/
Indenoanthracénone	0 \pm 0	90 \pm 4	96 \pm 16	/
Somme cétones	381 \pm 198	727 \pm 34	1266 \pm 136	233
Somme composés dosés	17027 \pm 2220	17385 \pm 533	18543 \pm 1879	9

3.2.5.2. Bitume routier

Les seuls composés de la MOE du bitume routier qui ont été détectés en GC-MS et quantifiés restent les n-alcane et les hopanes. La fraction aliphatique étant également

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

dominé par un large UCM, celui-ci a également été quantifié. L'expérience de vieillissement conduit à une augmentation des concentrations en n-alcanes et en hopanes (Figure 44). Une augmentation de l'UCM est également observée.

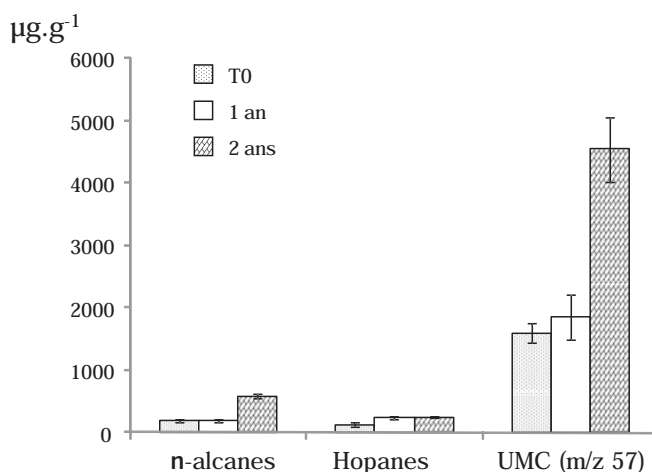


Figure 44 : Evolution des concentrations des différentes familles de composés présents dans la MOE du bitume routier au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

3.2.5.3. Charbon

L'expérience de vieillissement affecte principalement les composés issus de la fraction aliphatiques (*n*-alcanes, cyclo-alcanes et hopanes). Elle induit une augmentation de la concentration de ces derniers ainsi que des concentrations en cétones (Figure 45). Cette production de cétones touche des composés de bas poids et de haut poids moléculaire (Tableau 17). Aucune évolution n'est constatée pour les autres familles de composés

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

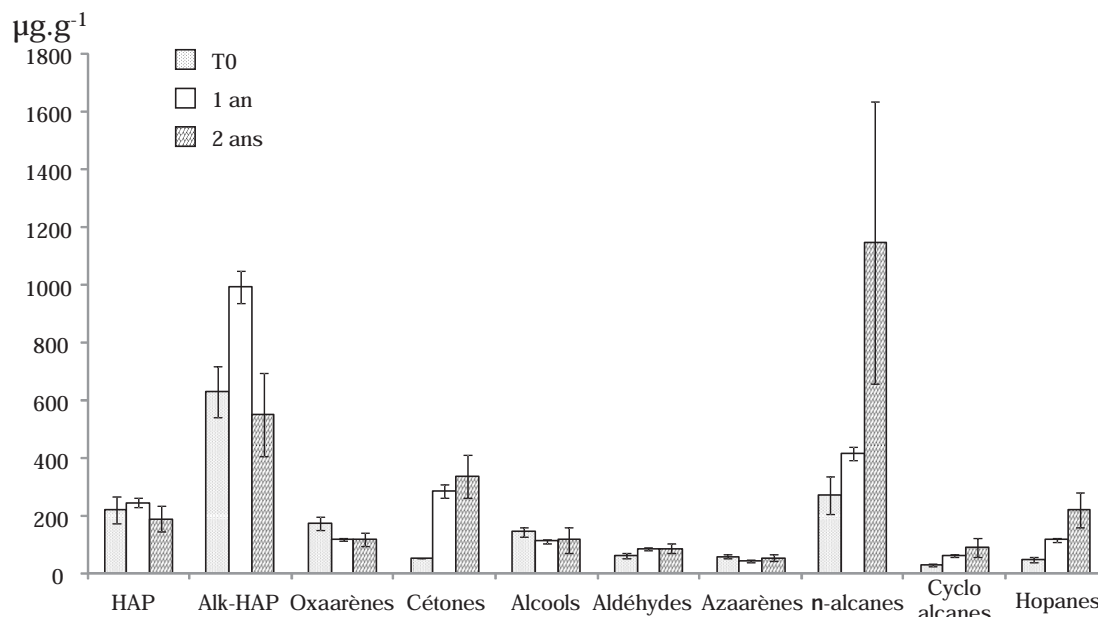


Figure 45 : Evolution des concentrations des différentes familles de composés présents dans la MOE du charbon au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

Tableau 17 : Evolution des teneurs en cétones au cours de différentes expériences d'incubation du charbon (\pm écart-type)

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0	Vieillessement 1 an	Vieillessement 2 ans
C ₁ -acétophénone	0,0 \pm 0,0	4,2 \pm 0,5	4,2 \pm 0,8
C ₂ -acétophénone	0,0 \pm 0,0	3,0 \pm 0,3	3,5 \pm 0,6
C ₁ -naphtalènedione	0,0 \pm 0,0	8,3 \pm 0,9	8,6 \pm 1,2
Hydroxy(hydroxyéthyl) diméthoxynaphtoquinone	0,0 \pm 0,0	35,7 \pm 8,0	82,0 \pm 29,9
9H-fluorénone	0,0 \pm 0,0	7,4 \pm 0,3	7,8 \pm 1,5
Acétophénone TMS oxy	20,3 \pm 3,3	16,7 \pm 1,4	20,3 \pm 4,9
Méthanone diphenyl	0,0 \pm 0,0	3,2 \pm 0,3	3,8 \pm 0,7
Méthanone(méthylphényl)phényl	0,0 \pm 0,0	35,7 \pm 8,0	6,2 \pm 1,6
Acétonaphtone	0,0 \pm 0,0	3,4 \pm 0,3	4,0 \pm 0,6
C ₁ -acétonaphtone	0,0 \pm 0,0	2,7 \pm 0,3	3,4 \pm 0,6
Anthrone	0,0 \pm 0,0	10,3 \pm 1,1	13,2 \pm 2,5
Xanthone	10,2 \pm 1,0	11,9 \pm 1,1	12,2 \pm 2,0
Benzocoumarine	9,7 \pm 0,9	5,1 \pm 0,2	10,8 \pm 2,0
Anthraquinone	0,0 \pm 0,0	7,5 \pm 1,1	7,9 \pm 1,2
Dihydrodibenzoxépinone	0,0 \pm 0,0	59,8 \pm 6,1	70,5 \pm 11,8
Phénanthropyranone	10,8 \pm 0,6	12,4 \pm 0,9	12,6 \pm 1,8
Benzanthrone	0,0 \pm 0,0	8,8 \pm 1,0	12,8 \pm 1,9
Benzofluorénone	0,0 \pm 0,0	17,1 \pm 1,6	10,1 \pm 1,5
C ₂ -anthraquinone	0,0 \pm 0,0	8,1 \pm 1,0	9,2 \pm 1,4
Naphthacénone	0,0 \pm 0,0	23,0 \pm 5,8	33,0 \pm 5,5
Σ cétones	51,1 \pm 0,8	284,4 \pm 21,7	336,1 \pm 74,0

3.2.5.4. Sol de Homécourt

L'expérience de vieillissement provoque une augmentation significative des teneurs en cétones, mais surtout en azaarènes et *n*-alcanes (Figure 46). Le vieillissement ne provoque pas de variation au niveau de la teneur globale en HAP, cependant, comme pour le goudron de houille, une diminution des teneurs en HAP légers est observée parallèlement à l'augmentation des concentrations en certains composés lourds (Tableau 18).

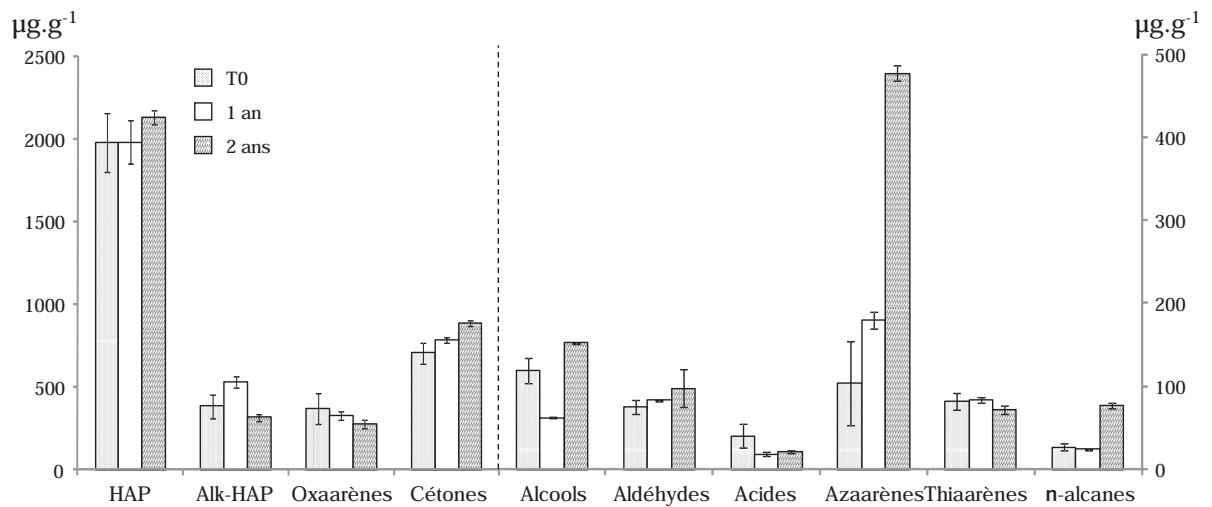


Figure 46 : Evolution des concentrations des différentes familles de composés présents dans la MOE du sol de Homécourt au cours des différentes expériences d'incubation (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Tableau 18 : Evolution des teneurs en HAP du sol de Homécourt au cours de différentes expériences d'incubation (\pm écart-type) et pourcentage moyen de dégradation

	T0		Vieillessement 1 an		Vieillessement 2 ans		%deg.
Indène	49,01	$\pm 16,15$	6,53	$\pm 0,91$	35,68	$\pm 2,82$	27
Naphtalène	5,00	$\pm 2,87$	1,73	$\pm 1,16$	2,26	$\pm 0,81$	55
Acénaphthylène	207,13	$\pm 33,42$	205,66	$\pm 15,01$	438,09	$\pm 38,23$	-112
Acénaphthène	189,69	$\pm 43,72$	174,63	$\pm 16,09$	144,71	$\pm 12,38$	24
Biphényl	7,86	$\pm 1,87$	7,08	$\pm 0,87$	4,93	$\pm 1,10$	37
Phénalène	10,80	$\pm 5,67$	0,00	$\pm 0,00$	16,70	$\pm 1,08$	-55
Fluorène	159,48	$\pm 16,48$	149,53	$\pm 10,46$	139,66	$\pm 10,56$	12
Diphénylméthane	19,08	$\pm 3,38$	10,12	$\pm 0,55$	0,00	$\pm 0,00$	100
Diphényl butane	0,00	$\pm 0,00$	4,47	$\pm 0,18$	0,00	$\pm 0,00$	100
Benz(a)azulène	33,67	$\pm 10,03$	0,00	$\pm 0,00$	47,43	$\pm 1,18$	-41
Phénanthrene	327,29	$\pm 41,78$	310,12	$\pm 5,52$	304,58	$\pm 16,07$	7
Anthracène	131,00	$\pm 27,65$	103,69	$\pm 4,14$	147,79	$\pm 15,18$	-13
Cyclopenta(def)phénanthrène	13,46	$\pm 1,99$	12,69	$\pm 0,90$	10,59	$\pm 1,31$	21
Fluoranthène	148,22	$\pm 19,47$	145,42	$\pm 11,16$	141,90	$\pm 7,99$	4
Pyrène	91,08	$\pm 14,21$	101,65	$\pm 9,28$	95,94	$\pm 5,56$	-5
Indène phénylméthylène	10,08	$\pm 4,69$	8,02	$\pm 0,09$	6,44	$\pm 0,29$	36
Phénylnaphtalène	18,70	$\pm 8,36$	13,89	$\pm 1,20$	7,92	$\pm 0,58$	58
Benzylnaphtalène	8,75	$\pm 4,39$	4,77	$\pm 0,38$	1,17	$\pm 0,16$	87
Benzofluorène	0,00	$\pm 0,00$	26,07	$\pm 3,70$	0,00	$\pm 0,00$	100
Cyclopenta(cd)pyrène	4,49	$\pm 1,83$	8,27	$\pm 0,93$	7,17	$\pm 0,43$	-60
Benzo(ghi)fluoranthène	8,12	$\pm 1,67$	2,62	$\pm 0,20$	1,75	$\pm 0,12$	78
Benzo(c)phénanthrène	7,34	$\pm 0,93$	7,23	$\pm 0,67$	6,17	$\pm 0,22$	16
Benzo(a)anthracène	48,76	$\pm 6,98$	52,54	$\pm 5,91$	46,27	$\pm 2,55$	5
Chrysène	48,59	$\pm 6,18$	53,67	$\pm 4,56$	49,16	$\pm 2,28$	-1
Naphthacène	4,24	$\pm 1,25$	3,45	$\pm 0,62$	0,00	$\pm 0,00$	100
Benzo(b)fluoranthène	45,15	$\pm 9,01$	40,00	$\pm 4,13$	37,19	$\pm 0,64$	18
Benzo(k)fluoranthène	19,11	$\pm 3,46$	19,63	$\pm 1,75$	15,05	$\pm 0,31$	21
Benzo(a)fluoranthène	8,62	$\pm 0,82$	11,90	$\pm 1,14$	6,27	$\pm 0,09$	27
Benzo(e)pyrène	30,48	$\pm 4,30$	26,59	$\pm 3,40$	31,80	$\pm 0,95$	-4
Benzo(a)pyrène	37,32	$\pm 4,75$	31,30	$\pm 4,39$	36,28	$\pm 0,76$	3
Pérylène	12,42	$\pm 2,55$	11,38	$\pm 1,22$	12,55	$\pm 0,05$	-1
Binaphtalène	12,13	$\pm 1,72$	19,06	$\pm 1,97$	9,95	$\pm 1,22$	18
Dibenzo(ghik)fluoranthène	11,20	$\pm 2,46$	10,48	$\pm 0,92$	10,65	$\pm 0,08$	5
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	37,34	$\pm 6,86$	40,11	$\pm 4,38$	41,26	$\pm 0,18$	-10
Benzo(g,h,i)pérylène	22,67	$\pm 2,59$	22,18	$\pm 2,35$	19,00	$\pm 0,09$	16
Anthanthrène	7,74	$\pm 3,01$	10,84	$\pm 1,06$	7,08	$\pm 0,22$	9
Benzo(g) chrysène	4,25	$\pm 7,37$	0,00	$\pm 0,00$	8,04	$\pm 0,19$	-89
Dibenzo(aj)anthracène	10,89	$\pm 3,93$	13,18	$\pm 1,13$	10,35	$\pm 0,05$	5
Dibenzo(a,h)anthracène	13,11	$\pm 3,57$	14,94	$\pm 1,35$	12,29	$\pm 0,02$	6
Pentaphène	8,02	$\pm 5,21$	12,14	$\pm 1,05$	9,12	$\pm 0,14$	-14
Benzo(b) chrysène	11,56	$\pm 3,94$	13,87	$\pm 1,29$	10,80	$\pm 0,08$	7
Picène	11,15	$\pm 3,78$	13,51	$\pm 1,15$	10,49	$\pm 0,03$	6
Benzo(a)naphtalène	7,57	$\pm 4,44$	0,00	$\pm 0,00$	7,83	$\pm 0,23$	-3
Dibenzopyrène	74,22	$\pm 37,84$	125,14	$\pm 27,02$	93,06	$\pm 4,70$	-25
Coronène	19,47	$\pm 18,26$	34,72	$\pm 2,88$	18,05	$\pm 0,53$	7
Benzodicyclobutandinaaphtalène	19,41	$\pm 33,61$	93,51	$\pm 5,21$	68,52	$\pm 4,58$	-253
Somme HAP	1975,64	$\pm 175,74$	1978,37	$\pm 129,65$	2131,95	$\pm 42,28$	-8
LMW/HMW	2,67	$\pm 0,63$	1,74	$\pm 0,09$	2,63	$\pm 0,01$	

3.3. Discussion

3.3.1. Goudron de houille

Au cours de l'expérience de vieillissement, une volatilisation importante des composés organiques du goudron de houille a été observée. Celle-ci s'accompagne d'une augmentation des quantités de HAP de haut poids moléculaires qui peut être expliquée soit par une condensation des composés de bas poids moléculaires, soit par un transfert du compartiment de la MOE non quantifiable au compartiment quantifiable. La quantité de composés dosés reste constante au cours de l'expérience. Cependant, en considérant que la volatilisation ne touche que les composés légers compris dans le compartiment de MOE quantifiable, celle-ci devrait diminuer. Or elle reste constante au cours de l'expérience de vieillissement ce qui suggère un transfert de MOE du compartiment quantifiable au compartiment non quantifiable. Ce transfert expliquerait également les augmentations de quantités d'azaarènes et de cétones observées. (Figure 47). La formation de cétones par oxydation des HAP n'est cependant pas à exclure. En effet les quantités de cétones ne se contentent pas d'augmenter, comme c'est le cas pour les HAP lourds et les azaarènes, mais de nouveaux composés sont formés.

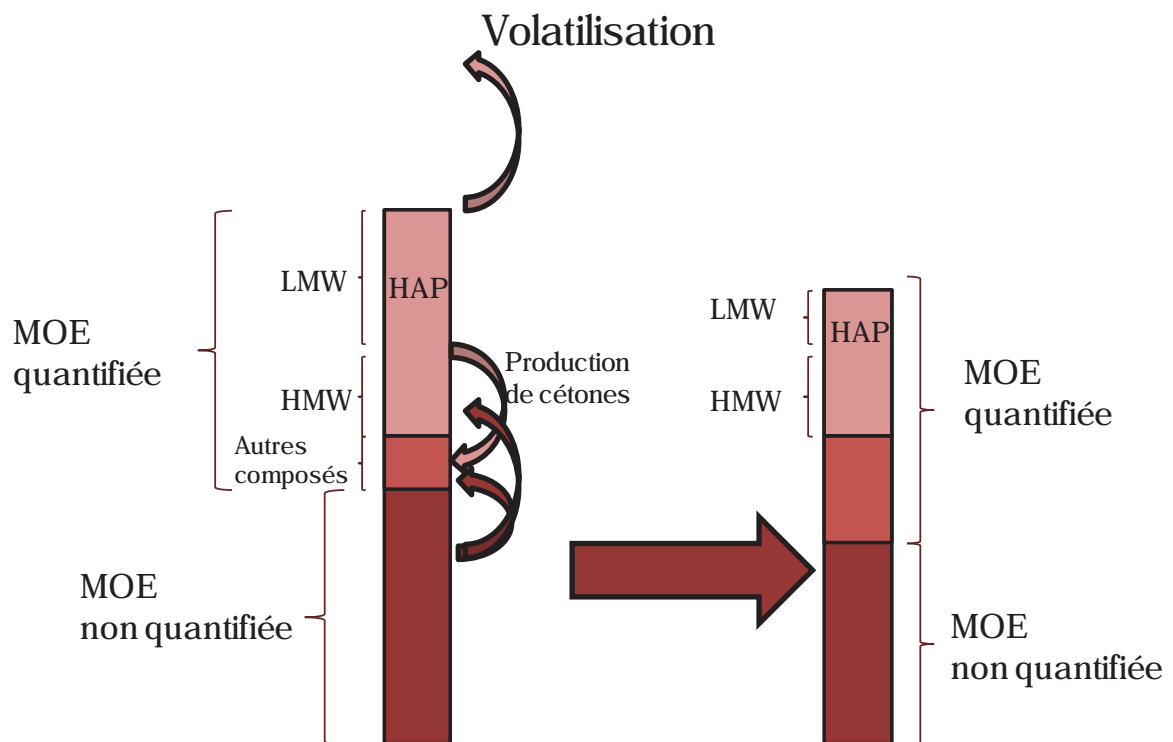


Figure 47 : Schéma des différents transferts ayant lieu lors de l'expérience de vieillissement du goudron de houille

3.3.2. Bitume routier

Aucune variation de paramètres géochimiques globaux (quantité de MOE et distribution de masse) n'a été observée au cours de l'expérience de vieillissement du bitume routier. Cependant une augmentation de la teneur en composés polaires mais aussi des concentrations en *n*-alcane a été constatée. Celle-ci s'accompagne d'une forte augmentation de l'UCM et d'une diminution de la quantité de macromolécules polaires.

Si celles-ci n'ont pas été détectées à une échelle plus large, il semblerait que les légères modifications observées au cours du vieillissement du bitume routier tendent vers la formation de plus petites unités, et notamment de *n*-alcane et de composés non résolus en chromatographie (UCM).

3.3.3. Charbon

Au cours de l'expérience de vieillissement du charbon, aucune évolution significative des quantités de MOE n'est observée mais toutefois une tendance à l'augmentation peut être notée. Celle-ci s'accompagne d'un enrichissement de la MOE en composés de masses plus faibles (observé à travers les résultats de GPC). Ces résultats coïncident avec la formation de plus petites unités et la libération de composés du kérogène vers le compartiment extractible, même si pour l'instant cela ne reste qu'une tendance. Une augmentation des teneurs en cétones et *n*-alcane est également observée. Si la production de cétones peut être due à l'oxydation (biotique ou abiotique) des HAP, les quantités produites sont trop importantes pour que cette hypothèse soit la seule explication. Un transfert de MO du compartiment non quantifiable, voire du kérogène, au compartiment quantifiable est également responsable de cette augmentation ainsi que de la hausse des teneurs en *n*-alcane.

3.3.4. Le sol de Homécourt

Si la diminution de la quantité de MOE du sol de Homécourt au cours de l'expérience de vieillissement pourrait suggérer une stabilisation, une augmentation de la quantité de molécules quantifiées indique le phénomène inverse.

Cette augmentation est provoquée par la hausse des teneurs en composés oxygénés, de type cétones et alcools, en azaarènes et en *n*-alcanes, alors que les autres familles de composés n'évoluent pas de manière significative. L'évolution de la distribution des teneurs en HAP au cours de l'expérience montrent que si les concentrations des HAP de bas poids moléculaires diminuent, celles des HAP de haut poids moléculaire augmentent.

Deux évolutions opposées sont donc observées au cours de l'expérience de vieillissement : une diminution de la MOE par un transfert vers du compartiment non quantifié vers le kérogène qui suggère une stabilisation, et une augmentation des quantités de molécules quantifiées par transfert de la MOE non quantifiée qui indiquerait plutôt une remobilisation des composés organiques. (Figure 48).

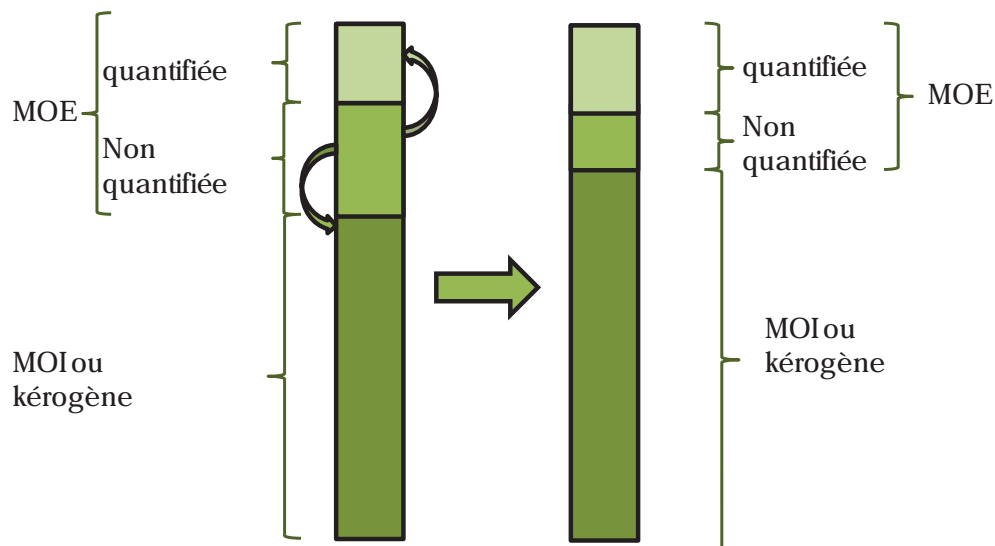


Figure 48 : Schéma des différents transferts ayant lieu lors de l'expérience de vieillissement du sol de Homécourt

4. DISCUSSION – OXYDATION – BIODEGRADATION – VIEILLISSEMENT

4.1. Matrice et constituants du sol de cokerie (Homécourt)

Nous avons sélectionné, pour nos expériences, différentes matrices organiques qui nous semblaient caractéristiques des sols de cokerie. Une cokerie ayant comme objectif de transformer du charbon en coke avec en parallèle la production d'un sous-produit, le goudron de houille, il nous a paru évident de travailler sur ces trois matrices de façon indépendante. La faible teneur voire l'absence de produits organiques extractibles (en particulier de HAP) dans le coke nous a conduit à considérer cette matrice uniquement dans le cadre des processus de sorption. Enfin, suite aux données obtenues sur le bitume routier et le peu d'informations disponibles au niveau moléculaire (aucun composé identifié par GC-MS dans les fractions aromatiques et polaires), il semble que cette matrice soit très peu présente dans l'échantillon de sol de Homécourt étudié dans ces travaux. Son étude a cependant fourni un point de comparaison au goudron de houille puisque ces deux matériaux présentent des propriétés physiques voisines (forte viscosité, totalement extractible) et diffèrent par leur origine, le goudron de houille provenant du charbon et le bitume routier étant le résidu de distillation du pétrole. Cette différence d'origine s'exprime essentiellement dans la composition chimique des deux matériaux, le goudron étant très aromatique tandis que le bitume est très aliphatique.

Au final, il apparaît très clairement que le sol de Homécourt porte la signature du goudron de houille et du charbon. Cette observation est illustrée par les différents résultats obtenus (Figure 49). Ainsi, les comportements du goudron de houille et du charbon auront une influence majeure sur l'évolution du compartiment organique du sol de Homécourt, par rapport aux autres matrices étudiées.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

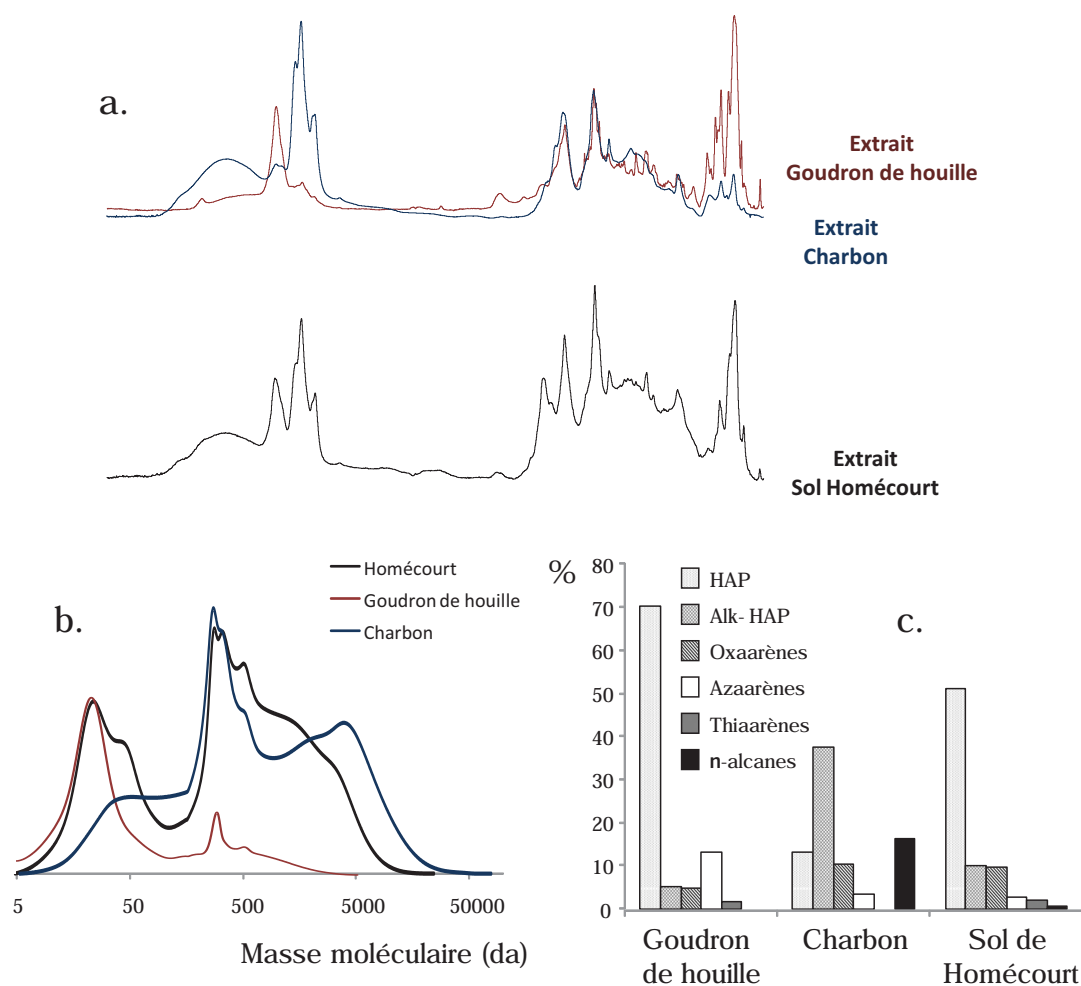


Figure 49 : Exemple de corrélation entre goudron de houille, charbon et sol de Homécourt avec les spectres Infrarouge (a.), la distribution des masses des différents échantillons (b.) et la proportion des différentes familles de composés (c.)

4.2. Les compartiments organiques des différentes matrices

Les expériences réalisées au laboratoire (oxydation – biodégradation) nous ont permis de définir des signatures spécifiques pour chacun des processus. Ils affectent de façon différente les compartiments organiques des matrices :

- la matière organique extractible au solvant (MOE) incluant une part identifiable et quantifiable (par le couplage de GC-MS) et une autre fraction non détectée par ce même couplage analytique.
- La matière organique non extractible définie comme le kérogène en géochimie pétrolière mais que nous nommerons MOI dans la suite de cette discussion (matière organique insoluble).

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

Les échantillons étudiés présentent des caractéristiques très différentes. Le compartiment organique du charbon et de l'échantillon de sol est dominé par la fraction insoluble (MOI) tandis que la fraction quantifiée en GC-MS représente une très faible proportion de la MOE (Figure 50). Ainsi, tout processus évolutif même d'ampleur modérée affectant la MOE sera facilement identifiable plutôt que la moindre évolution affectant les compartiments MOE quantifiée et non quantifiée de ces échantillons aura un poids analytique ou dans l'interprétation très fort et sera donc facilement identifiable.

En revanche, la MO du goudron de houille est totalement extractible et la proportion de composés quantifiés est voisine de 30% de cette MOE. Seules des modifications importantes de la MO de cet échantillon seront aisément détectées, les changements mineurs étant dilués par la quantité importante de composés organiques non altérés. Ainsi, des réponses d'intensité similaire pour des matrices différentes (par exemple les signatures moléculaires) ne révèlent pas nécessairement des processus d'amplitude identique.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

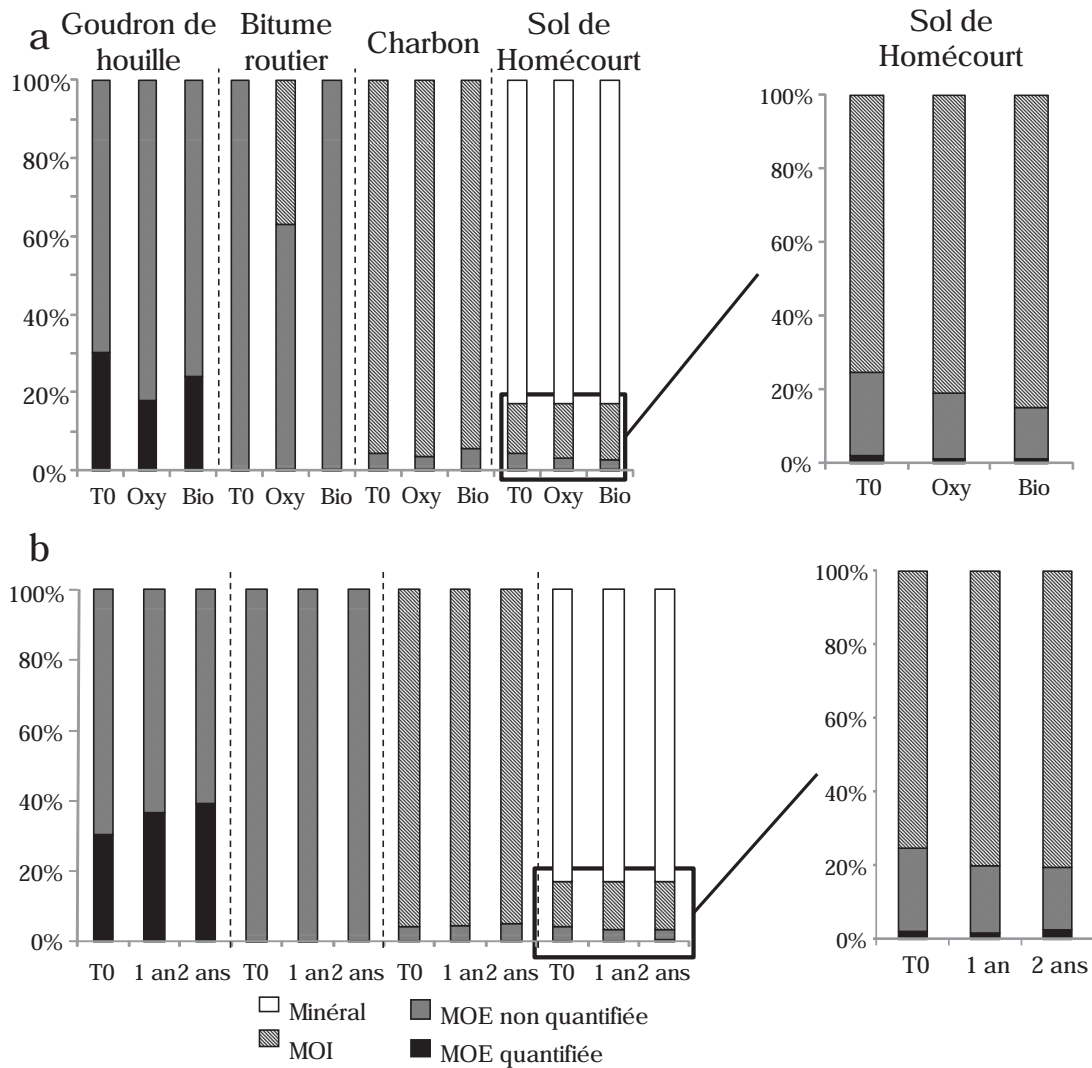


Figure 50 : Evolution des proportions des différents compartiments organique des échantillons étudiés, au cours des expériences en conditions contrôlées (a.) et de l'expérience de vieillissement (b.)

4.3. Comparaison oxydation abiotique – biodégradation – vieillissement

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons réalisé sur les mêmes matrices des expériences au laboratoire pour simuler au mieux les effets des phénomènes d'oxydation abiotiques et de biodégradation. Ces expériences ciblant les effets sur le long terme, nous avons « forcé » les processus afin d'obtenir les réponses les plus intenses possibles. Les expériences conduites à 100°C nous ont ainsi permis d'évaluer les conséquences de l'oxydation sur la composante organique sur le long terme. Les biodégradations, même si elles peuvent être optimisées (température de 24°C, milieu nutritif, inoculum sélectionné,

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

agitation), restent toutefois réalisées en temps réel (dans notre cas, 9 mois) alors que les oxydations à 100°C simulent des durées d'évolution beaucoup plus longues (plusieurs années voire décennies).

Il faut donc se garder de faire une comparaison *stricto sensu* de nos résultats expérimentaux. De la même façon, les expériences de vieillissement avaient pour but de « recaler » les expériences de laboratoire. Elles ont été réalisées sans forçage, ce qui suggère qu'après deux ans, seules des tendances puissent être identifiées

4.3.1. Signatures des processus d'altération

4.3.1.1. Signatures caractéristiques de l'oxydation

Le phénomène majeur mis en évidence lors de l'oxydation des différentes matrices est le transfert de composés organiques du compartiment extractible vers le compartiment insoluble (MOI) de la MO probablement par des processus de condensation/polymérisation. Celui-ci s'accompagne en parallèle de la formation de produits d'oxydation, en particulier de cétones et d'aldéhydes. Si l'oxydation des matrices s'est révélée efficace, les expériences réalisées sur les composés purs (phénanthrène, anthracène, pyrène et fluoranthène) ont montré que l'auto-oxydation de composés isolés était très faible dans les conditions utilisées. Ces observations suggèrent que l'environnement chimique et/ou physique des molécules est très important et qu'il contrôle les réactions d'oxydation (nature et intensité). L'influence des phases minérales est donc un point qu'il sera essentiel d'étudier dans les travaux futurs.

4.3.1.2. Signatures caractéristiques de la biodégradation

Lors de l'expérience de biodégradation, aucun transfert de la MOE vers MOI n'a pu être mis en évidence pour le charbon et le sol notamment. En revanche, les expériences de biodégradation ont induit le phénomène inverse, conduisant à la libération de composés organiques suite à la dégradation de la matrice par un transfert de ces composés de la MOI à la MOE. Des composés oxygénés similaires à ceux produits durant l'oxydation, notamment des cétones, ont également été générées. Seul le goudron de houille ne présente aucune réactivité vis-à-vis de la biodégradation dans nos expériences compte tenu de sa forte

toxicité. Même si les quantités utilisées étaient fortement diluées dans une phase minérale, il semble que les micro-organismes n'ont pas pu se développer. De plus, les éventuels produits de dégradation générés étant totalement dilués dans la fraction dominante non altérée, ils n'ont pas pu être mis en évidence.

4.3.1.3. Transfert dans les différents compartiments

Le schéma suivant (Figure 51) illustre les transferts qui ont pu être mis en évidence pour les deux processus étudiés :

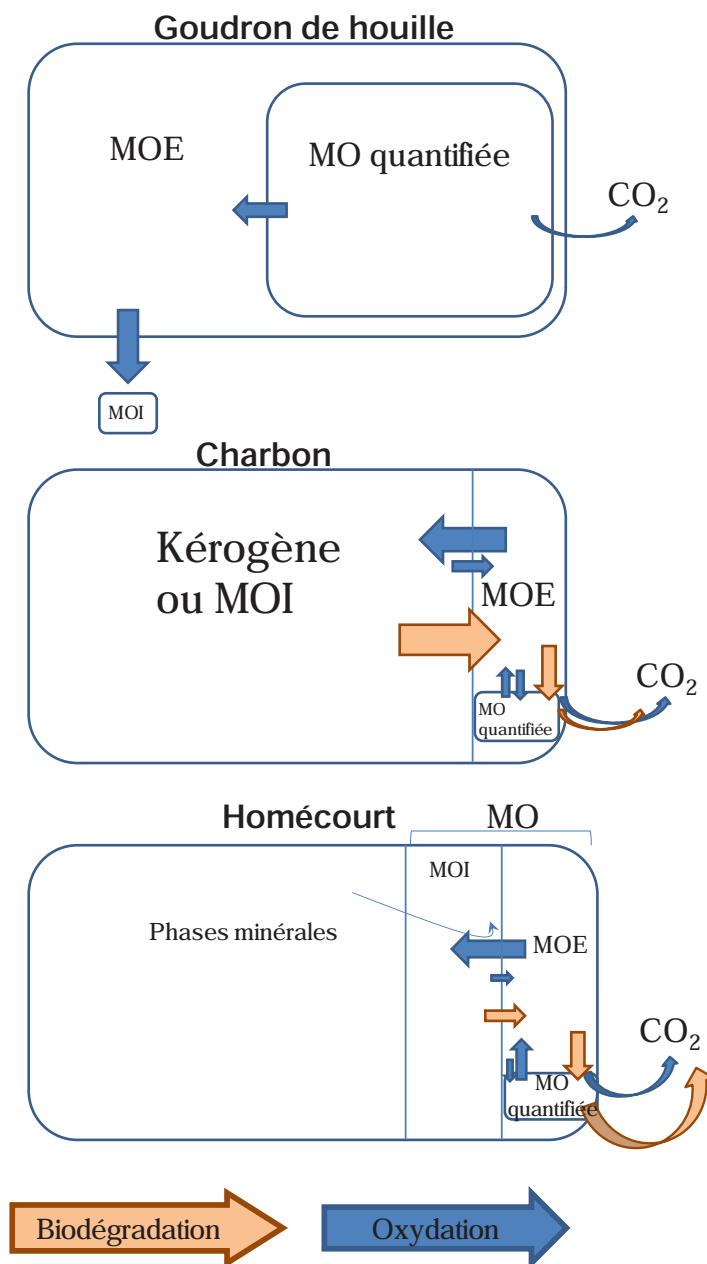


Figure 51 : Schéma conceptuel des transferts ayant lieu entre les différentes phases comprises dans le goudron de houille, le charbon et le sol de Homécourt au cours de l'oxydation et de la biodégradation

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

L'oxydation semble conduire vers une stabilisation en incorporant des molécules extractibles (et notamment les HAP) dans la fraction MOI. La biodégradation semble au contraire favoriser une altération progressive de la matrice insoluble (MOI) conduisant à un enrichissement de la fraction extractible. Contrairement aux résultats attendus, c'est la fraction la plus complexe (MOI) qui a été préférentiellement dégradée. La consommation de cette fraction complexe, relativement inaccessible pour les micro-organismes, est sans doute exacerbée par l'absence d'un carbone plus facilement assimilable dans les différentes matrices. Cette fraction insoluble semble jouer un rôle très important lors de la biodégradation en favorisant le co-métabolisme et en permettant ainsi la dégradation de composés non métabolisables s'ils sont l'unique source de carbone et d'énergie pour les microorganismes (notamment les HAP lourds). Cette contribution de MO complexe est négligée dans la plupart des études portant sur les sols et sédiments contaminés aux HAP qui ne prennent en compte que les composés réglementaires. Il serait pourtant important de les prendre en compte, notamment lors de traitements de bioremédiation (biopile, landfarming, ...) qui sont souvent utilisés pour diminuer les teneurs en polluants organiques de ce type de matériaux. Ce phénomène de co-métabolisme a été pris en compte dans le cas de certains de ces traitements par ajout de substrat organique (paille, compost, ...) sans intégrer le potentiel déjà présent dans le sol, comme le charbon dans le sol de Homécourt.

4.3.2. Du laboratoire au vieillissement naturel

Bien que les conditions ne soient pas particulièrement favorables à l'activité et au développement des microorganismes (aucun ajout d'eau excepté l'humidité ambiante, pas d'ajout de solution nutritive minérale, pas d'inoculum, températures variables tout au long de l'année), il semble évident que la biodégradation est le processus majeur impliqué lors de l'expérience de vieillissement du charbon (et du bitume routier) avec notamment une augmentation forte de la quantité de *n*-alcanes. Ces échantillons n'ayant pas été préalablement inoculés lors de l'expérience de vieillissement, les micro-organismes responsables la dégradation doivent provenir soit de la microflore indigène présente initialement dans les échantillons, soit des microorganismes qui se sont implantés au cours de l'expérience. Il serait important dans des travaux futurs, d'effectuer une identification des

microorganismes présents responsables de la biodégradation de ces matrices qui ont pu se développer dans des conditions particulièrement défavorables.

L'évolution des signatures géochimiques du sol de Homécourt au cours du vieillissement suggère que les deux processus, oxydation abiotique et biodégradation, soient impliqués.

En effet, la diminution de la quantité de MOE et la production de cétones sont compatibles avec les résultats obtenus suite à l'oxydation. Le transfert de MOE de la fraction non quantifiée à la fraction quantifiée, ainsi que l'augmentation de teneurs en n-alcanes coïncident avec les observations réalisées au cours de la biodégradation.

La biodégradation (dégradation) et l'oxydation (stabilisation) semblent donc fonctionner conjointement pour le sol de Homécourt. D'une façon plus générale, le degré de contamination, l'état de préservation des matrices organiques (MOE et MOI) et les conditions physico-chimiques des systèmes (sols, sédiments...) contrôleront l'intensité et les cibles respectives de ces deux processus.

4.4. Comparaison du goudron de houille bitume routier

Le bitume routier, comme souligné précédemment, ne fait pas partie des constituants majeurs du sol de Homécourt. Il présente des propriétés physiques similaires au goudron de houille mais une composition chimique totalement différente. Si, en oxydation, les mêmes évolutions sont observées pour ces deux échantillons (condensation), la biodégradation a induit des effets totalement distincts sur ces deux matrices. La toxicité du goudron de houille est telle qu'elle a empêché tout développement et toute activité microbienne alors que pour le bitume routier, les microorganismes ont pu croître. C'est également le processus majeur impliqué lors de l'expérience de vieillissement du bitume routier. Si la fraction organique de cet échantillon est totalement extractible, la quantité de composés identifiés et quantifiés est très faible (Figure 50) et la MOE est principalement constituée de composés complexes de haute masse moléculaire difficilement caractérisables. L'augmentation des concentrations en composés aliphatiques indique qu'un transfert a lieu de cette fraction lourde vers la fraction quantifiable. C'est donc la fraction lourde qui serait préférentiellement dégradée ce qui pourrait impliquer une éventuelle dégradation de certains composés par co-métabolisme comme observé pour la biodégradation du charbon..

5. CONCLUSION

Dans le but de déterminer l'influence des processus majeurs impliqués lors de l'atténuation naturelle, des expériences de biodégradation et d'oxydation ont été réalisées en laboratoire en condition contrôlées. La biodégradation et l'oxydation présentent des évolutions totalement opposées. Lors de l'oxydation, le phénomène dominant est la condensation, qui conduit à un matériel moins extractible et à la formation de plus grosses unités, menant ainsi à une certaine stabilisation. Au contraire, lors de la biodégradation, on assiste à une désaromatisation et à une dépolymérisation, avec un transfert de la MO non extractible au compartiment extractible et à la formation de plus petites molécules. Ces expériences, voulant être représentatives d'une évolution à long terme, les mécanismes ont été favorisés avec des conditions optimales au développement de la microflore pour la biodégradation et une élévation de la température (100°C) pour accélérer les réactions dans le cas de l'oxydation. Afin d'obtenir un analogue « naturel » à ces processus forcés, des expériences de vieillissement en « temps réel » ont été réalisées. Lors de l'expérience de vieillissement, les processus impliqués excluent la lixiviation, en effet les échantillons ne sont pas soumis aux eaux météoriques, on peut donc considérer que les processus majeurs impliqués sont ceux étudiés lors des expériences en conditions contrôlées à savoir biodégradation et oxydation abiotique. Si, les conditions ne sont pas particulièrement favorables au développement des microorganismes, c'est cependant la biodégradation qui semble être le facteur dominant lors de l'expérience d'atténuation naturelle pour la plupart des matrices. Le co-métabolisme semble être impliqué dans cette biodégradation, notamment via la présence de charbon qui représente un stock de composés organiques mobilisables et assimilables. S'il est aisé de calquer les schémas de biodégradation obtenus en laboratoire sur ces expériences de vieillissement naturel en conditions contrôlées, les phénomènes de condensation propres à l'oxydation sont certes observés mais de façon encore trop ténue pour pouvoir définitivement valider notre protocole d'oxydation à 100°C. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude sur le plus long terme afin d'obtenir une validation définitive.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahmed, M., Smith, J. W. and George, S. C. (1999). "Effects of biodegradation on Australian Permian coals." *Organic Geochemistry* **30**: 1311-1322.
- Ahn, S., Werner, D., Karapanagioti, H. K., McGlothlin, D. R., Zare, R. N. and Luthy, R. G. (2005). "Phenanthrene and Pyrene Sorption and Intraparticle Diffusion in Polyoxymethylene, Coke, and Activated Carbon " *Environmental Science & Technology* **39**(17): 6516-6526.
- Alexander, M. (1999). *Biodegradation and Bioremediation*. San Diego, Academic Press. pp 453
- Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannung, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., Toftgård, R., Franzén, B., Jansson, M., Gustafsson, J. A., Egebäck, K. E. and Tejle, G. (1985). "Chemical and Biological Characterization of Organic Material from Gasoline Exhaust Particles." *Environmental Science and Technology* **19**(1): 43-50.
- Andersson, B. E. and Henrysson, T. (1996). "Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons with five strains of white-rot fungi." *Applied Microbiology and Biotechnology* **46**: 647-652.
- Babich, H. and Stotzky, G. (1977). "Reductions in the Toxicity of Cadmium to Microorganisms by Clay Minerals." *Appl. Environ. Microbiol.* **33**(3): 696-705.
- Babich, H. and Stotzky, G. (1979). "Abiotic factors affecting the toxicity of lead to fungi." *Appl. Environ. Microbiol.* **38**(3): 506-513.
- Babich, H., Stotzky, G. and Ehrlich, H. L. (1980). "Environmental Factors that Influence the Toxicity of Heavy Metal and Gaseous Pollutants to Microorganisms." *Critical Reviews in Microbiology* **8**(2): 99-145.
- Banerjee, A. K., Choudhury, D. and Choudhury, S. S. (1989). "Chemical changes accompanying oxygenation of coal by air and deoxygenation of oxidized coal by thermal treatment." *Fuel* **68**(9): 1129-1133.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (1996). "Photochemical Oxidation of Phenanthrene Sorbed on Silica Gel." *Environmental Science & Technology* **30**(5): 1776-1780.
- Benhabib, K., Faure, P., Sardin, M. and Simonnot, M.-O. (2010). "Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water." *Fuel* **89**(2): 352-359.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Benhabib, K., Simonnot, M.-O. and Sardin, M. (2006). "PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water." *Environmental Science & Technology* **40**(19): 6038-6043.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C. and Leyval, C. (2008). "Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability." *Environmental Pollution* **156**(3): 671-677.
- Calemma, V., Iwanski, P., Rausa, R. and Girardi, E. (1994). "Changes in coal structure accompanying the formation of regenerated humic acids during air oxidation." *Fuel* **73**(5): 700-707.
- Calemma, V., Rausa, R., Margarit, R. and Girardi, E. (1988). "FT-i.r. study of coal oxidation at low temperature." *Fuel* **67**(6): 764-770.
- Canet, R., Birnstingl, J. G., Malcolm, D. G., Lopez-Real, J. M. and Beck, A. J. (2001). "Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by native microflora and combination of white-rot fungi in a coal tar contaminated soil." *Bioresource Technology* **76**: 113-117.
- Cheng, C.-H., Lehmann, J. and Engelhard, M. H. (2008). "Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(6): 1598-1610.
- Chung, N. and Alexander, M. (1998). "Differences in Sequestration and Bioavailability of Organic Compounds Aged in Dissimilar Soils." *Environ. Sci. Technol.* **32**(7): 855-860.
- Connan, J. and Restlé, A. (1984). "Biodegradation of crude oils in reservoirs." *Bulletin des centres de recherches exploration - production Elf Aquitaine* **8**(2): 291-302.
- David, B. and Boule, P. (1993). "Phototransformation of hydrophobic pollutants in aqueous medium I- PAHs adsorbed on silica." *Chemosphere* **26**(9): 1617-1630.
- DeCoster, J., Ergut, A., Levendis, Y. A., Richter, H., Howard, J. B. and Carlson, J. B. (2007). "PAH emissions from high-temperature oxidation of vaporized anthracene." *Proceedings of the Combustion Institute* **31**(1): 491-499.
- Dereppe, J.-M., Moreaux, C., Landais, P. and Monthieux, M. (1987). "Study of the artificial oxidation of a humic coal by ¹³C CP/MAS nuclear magnetic resonance." *Fuel* **66**(5): 594-599.
- Dictor, M. C., Berne, N., Mathieu, O., Moussay, A. and Saada, A. (2003). "Influence of Ageing of Polluted Soils on Bioavailability of Phenanthrene." *Oil & Gas Science and Technology* **58**(4): 481-488.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P. and Griffault, L. (2000). "Natural and Laboratory Oxidation of Low-Organic-Carbon-Content Sediments: Comparison of Chemical Changes in Hydrocarbons." *Energy & Fuels* **14**(4): 854-861.
- Eriksson, M., Dalhammar, G. and Borg-Karlson, A. K. (2000). "Biological degradation of selected hydrocarbons in a old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site." *Applied Microbiology and Biotechnology* **53**: 619-626.
- Faure, P., Landais, P. and Griffault, L. (1999). "Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation." *Fuel* **78**(13): 1515-1525.
- Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). "Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Na-smectite." *Fuel* **82**(14): 1751-1762.
- Fitzpatrick, E. M., Ross, A. B., Bates, J., Andrews, G., Jones, J. M., Phylaktou, H., Pourkashanian, M. and Williams, A. (2007). "Emission of Oxygenated Species from the Combustion of Pine Wood and its Relation to Soot Formation." *Process Safety and Environmental Protection* **85**(5): 430-440.
- Fredericks, P. M., Warbrooke, P. and Wilson, M. A. (1983). "Chemical changes during natural oxidation of a high volatile bituminous coal." *Organic Geochemistry* **5**(3): 89-97.
- Gordon, L. and Dobson, A. D. W. (2001). "Fluoranthene degradation in *Pseudomonas alcaligenes* PA-10." *Biodegradation* **12**: 393-400.
- Gough, M. A. and Rowland, S. J. (1990). "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum." *Nature* **344**(6267): 648-650.
- Haag, W. R. and Yao, C. C. D. (1992). "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants." *Environmental Science & Technology* **26**(5): 1005-1013.
- Hammel, K. E., Gai, W. Z., Green, B. and Moen, M. A. (1992). "Oxidative degradation of phenanthrene by the lignolytic unguis *Phanerochaete chrysosporium*." *Applied and Environmental Microbiology* **58**(6): 1832-1838.
- Hofrichter, M., Ziegenhagen, D., Sorge, S., Ullrich, R., Bublit, F. and Fritsche, W. (1999). "Degradation of lignite (low-rank coal) by lignolytic basidiomycetes and their manganese peroxidase system." *Applied Microbiology and Biotechnology* **52**: 78-84.
- Jakab, E., Hoesterey, B., Windig, W., Hill, G. R. and Meuzelaar, H. L. C. (1988). "Effects of low temperature air oxidation (weathering) reactions on the pyrolysis mass spectra of US coals." *Fuel* **67**(1): 73-79.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E. and Ramelli, M. (2006). "Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers." *Science of the Total Environment* **372**(1): 183-192.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y. and Harms, H. (2005). "Principles of microbial PAH-degradation in soil." *Environmental Pollution* **133**: 71-84.
- Joner, E. J., Corgié, S. C., Amellal, N. and Leyval, C. (2002). "Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated rhizosphere." *Soil Biology & Biochemistry* **34**: 859-864.
- Joseph, D. and Oberlin, A. (1983). "Oxidation of carbonaceous matter--I: Elemental analysis (C, H, O) and IR spectrometry." *Carbon* **21**(6): 559-564.
- Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M. A. and Gray, M. R. (1996). "Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil." *Environmental Science and Technology* **30**(4): 1145-1151.
- Kazunga, C. and Aitken, M. D. (2000). "Products from the Incomplete Metabolism of Pyrene by Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Degrading Bacteria." *Applied and Environmental Microbiology* **66**(5): 1917-1922.
- Kazunga, C., Aitken, M. D., Gold, A. and Sangaiah, R. (2001). "Fluoranthene-2,3- and -1,5-diones are novel products from the bacterial transformation of fluoranthene." *Environmental Science and Technology* **35**(5): 917-922.
- Kelley, I., Freeman, J. P. and Cerniglia, C. E. (1990). "Identification of metabolites from degradation of naphthalene by a *Mycobacterium* sp." *Biodegradation* **1**: 283-290.
- Koeber, R., Bayona, J. M. and Niessner, R. (1997). "Analysis of Ozonolysis Products of Benzo[A]Pyrene With Capillary Gas Chromatography Mass Spectrometry and Liquid Chromatography Mass Spectrometry." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **66**(4): 313 - 325.
- Kong, L. and Ferry, J. L. (2004). "Photochemical oxidation of chrysene at the silica gel-water interface." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162**(2-3): 415-421.
- Landais, P. and Rochdi, A. (1993). "In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i.r. spectroscopy." *Fuel* **72**(10): 1393-1401.
- Le Roux, J. (1999). "Le contexte structural de l'Est du Bassin parisien et les relations avec la sédimentation." *Bulletin d'information des géologues du bassin parisien* **36**(1): 7-13.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Ledesma, E. B., Nelson, P. F. and Mackie, J. C. (1998). "The formation of nitrogen species and oxygenated PAH during the combustion of coal volatiles." Symposium (International) on Combustion **27**(2): 1687-1693.
- Lee, B.-D. and Hosomi, M. (2001). "Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(A)pyrene: reaction product identification and biodegradability." Water Research **35**(9): 2314-2319.
- Lee, B.-D., Iso, M. and Hosomi, M. (2001). "Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density." Chemosphere **42**(4): 431-435.
- Lee, H. J., Villaume, J., Cullen, D. C., Kim, B. C. and Gu, M. B. (2003). "Monitoring and classification of PAH toxicity using an immobilized bioluminescent bacteria." Biosensors and Bioelectronics **18**(5-6): 571-577.
- Lee, S. Z., Allen, H. E., Huang, C. P., Sparks, D. L., Sanders, P. F. and Peijnenburg, W. J. G. M. (1996). "Predicting Soil-Water Partition Coefficients for Cadmium." Environmental Science and Technology **30**(12): 3418-3424.
- Li, X., Li, P., Lin, X., Zhang, C., Li, Q. and Gong, Z. (2008). "Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases." Journal of Hazardous Materials **150**(1): 21-26.
- Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Department of Chemistry Environmental Chemistry. Umea (Sweden), Umea University: 56.
- Lundstedt, S., Persson, Y. and Öberg, L. (2006). "Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil." Chemosphere **65**(8): 1288-1294.
- Machnikowska, H., Pawelec, K. and Podgórska, A. (2002). "Microbial degradation of low rank coals." Fuel Processing Technology **77-78**: 17-23.
- Mallakin, A., George Dixon, D. and Greenberg, B. M. (2000). "Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation." Chemosphere **40**(12): 1435-1441.
- Mallakin, A., McConkey, B. J., Miao, G., McKibben, B., Snieckus, V., Dixon, D. G. and Greenberg, B. M. (1999). "Impacts of Structural Photomodification on the Toxicity of Environmental Contaminants: Anthracene Photooxidation Products." Ecotoxicology and Environmental Safety **43**: 204-212.
- Mathews, W. H. and Bustin, R. M. (1984). "Changes associated with natural in situ weathering of a coking coal from southeastern British Columbia." Fuel **63**(4): 548-550.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Michels, R., Landais, P., Gerard, L. and Kister, J. (1993). "Elimination des fonctions oxygénées lors de la maturation thermique d'un charbon oxydé artificiellement = Removal of the oxygenated functions during thermal maturation of an artificially oxidized coal." *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2* **316**: 1375-1381
- Nicaise, G. (1977). Etude d'un phénomène d'altération naturelle en surface sur des échantillons prélevés à Fécocourt, Institut Français du Pétrole.
- Osipowicz, B., Jablonski, L., Siewinski, A., Augustyn, D. and Rymkiewicz, A. (1996). "Screening tests on the biodegradation of organic coal extract by selected fungi." *Bioresource Technology* **55**(3): 195-200.
- Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A. and Madamwar, D. (2009). "Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: In vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms." *Journal of Hazardous Materials* **166**(2-3): 1466-1473.
- Perraudin, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007). "Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles." *Atmospheric Environment* **41**(28): 6005-6017.
- Peters, K. E. and Fowler, M. G. (2002). "Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management." *Organic Geochemistry* **33**(1): 5-36.
- Pisupati, S. V. and Scaroni, A. W. (1993). "Natural weathering and laboratory oxidation of bituminous coals: Organic and inorganic structural changes." *Fuel* **72**(4): 531-542.
- Reisen, F. and Arey, J. (2002). "Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with Acenaphthene and Acenaphthylene." *Environmental Science & Technology* **36**(20): 4302-4311.
- Rhoads, C. A., Senftle, J. T., Coleman, M. M., Davis, A. and Painter, P. C. (1983). "Further studies of coal oxidation." *Fuel* **62**(12): 1387-1392.
- Richnow, H. H., Seifert, R., Hefter, J., Kästner, M., Mahro, B. and Michaelis, W. (1993). "Metabolites of xenobiotica and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments." *Organic Geochemistry* **22**(3-5): 671-681.
- Rivas, F. J. (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments." *Journal of Hazardous Materials* **138**(2): 234-251.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J. and Acedo, B. (2000). "Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification." *Journal of Hazardous Materials* **75**(1): 89-98.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Ruau, O., Landais, P. and Gardette, J. L. (1997). "Quantitative analysis of powdered organic matter by transmission infrared microspectroscopy using a diamond-window compression cell." *Fuel* **76**(7): 645-653.
- Seki, H., Ito, O. and Iino, M. (1990a). "Effect of mild oxidation of bituminous coals on caking properties." *Fuel* **69**(3): 317-321.
- Seki, H., Ito, O. and Iino, M. (1990b). "Effect of oxidation on caking properties: oxidation of extract and residue." *Fuel* **69**(8): 1047-1051.
- Stroud, J. L., Paton, G. I. and Semple, K. T. (2007). "Microbe-aliphatic hydrocarbon interactions in soil: implications for biodegradation and bioremediation." *Journal of Applied Microbiology* **102**(5): 1239-1253.
- Tatarko, M. and Biumpus, J. A. (1993). "Biodegradation of phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium*: on the role of lignin peroxidase." *Letters in applied microbiology* **17**: 20-24.
- Teng, Y., Luo, Y., Ping, L., Zou, D., Li, Z. and Christie, P. (2009). "Effects of soil amendment with different carbon sources and other factors on the bioremediation of an aged PAH-contaminated soil." *Biodegradation* **In Press**.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M. R., Lofts, S., Hill, M. T. R., Farago, M. E. and Thornton, I. (2003). "The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales." *Environmental Pollution* **125**(2): 213-225.
- Tuhkanen Tuula, A. and Beltrán Fernando, J. (1995). "Intermediates of the oxidation of naphthalene in water with the combination of hydrogen peroxide and UV radiation." *Chemosphere* **30**(8): 1463-1475.
- USEPA, year. Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington (DC), USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington (DC). OSWER Directive number 9200.4-17P.
- Van Herwijnen, R., Wattiau, P., Bastiaens, L., Daal, L., Jonker, L., Springael, D., Govers, H. A. J. and Parsons, J. R. (2003). "Elucidation of the metabolic pathway of fluorene and cometabolic pathways of phenanthrene, fluoranthene, anthracene and dibenzothiophene by *Sphingomonas* sp. LB126." *Research in Microbiology* **154**: 199-206.
- Viñas, M., Sabaté, J., Espuny, M. J. and Solanas, A. M. (2005). "Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil." *Applied and Environmental Microbiology* **71**(11): 7008-7018.

Partie IV : Evaluation des effets à long terme de l'atténuation naturelle : expériences en laboratoire

- Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland, S. J. and Sheppard, P. N. (1984). "Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia." *Organic Geochemistry* **6**: 619-632.
- Wadhwa, G. and Sharma, D. K. (1998). "Microbial pretreatments of coals: a tool for solubilization of lignite in organic solvent - quinoline." *World journal of microbiology & biotechnology* **14**: 751-763.
- Weigand, H., Totsche, K. U., Kögel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H. H. and Michaelis, W. (2002). "Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions." *European Journal of Soil Science* **53**: 71-81.
- Wilson, B. W., Bean, R. M., Franz, J. A., Thomas, B. L., Cohen, M. S., Aronson, H. and Gray, E. T. J. (1987). "Microbial conversion of low-rank coal: characterization of biodegraded product." *Energy & Fuels* **1**(1): 80-84.
- Winters, J. C. and Williams, J. A. (1971). "Microbiologic alteration of crude oil in muddy sandstone and other reservoirs." *The American Association of Petroleum Geologists* **55**(2): 369.
- Xing, B. and Pignatello, J. J. (1997). "Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter." *Environ. Sci. Technol.* **31**(3): 792-799.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. and Masten, S. J. (1998a). "The ozonation of benz[a]anthracene: pathway and product identification." *Water Research* **32**(11): 3235-3244.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. and Masten, S. J. (1998b). "The ozonation of pyrene: Pathway and product identification." *Water Research* **32**(10): 3001-3012.
- Yin, Y., Impellitteri, C. A., You, S. J. and Allen, H. E. (2002). "The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils." *The Science of the Total Environment* **287**: 107-119.
- Zang, S., Li, P., Li, W., Zhang, D. and Hamilton, A. (2007). "Degradation mechanisms of benzo[a]pyrene and its accumulated metabolites by biodegradation combined with chemical oxidation." *Chemosphere* **67**(7): 1368-1374.

**PARTIE V : IMPACT DE
L'ÉVOLUTION D'UN SOL DE COKERIE
SUR LA RÉTENTION DES MÉTAUX**

Sommaire de la Partie V

1. Introduction.....	287
2. Protocole de mise en contact	288
2.1. Matériel et réactifs	288
2.2. Tests préliminaires	289
2.2.1. Détermination du rapport solide : solution	289
2.2.2. Détermination du temps d'équilibre	289
2.2.3. Expériences de sorption.....	290
3. Résultats	291
3.1. Matrices non altérées	291
3.1.1. Goudron de houille	291
3.1.2. Le charbon	291
3.1.3. Le coke	292
3.1.4. Le sol de Homécourt	293
3.2. Les matrices altérées	293
3.2.1. Le carbone organique dissous	293
3.2.2. Le goudron de houille	295
3.2.3. Le charbon	296
3.2.4. Le coke	296
3.2.5. Le sol de Homécourt	297
4. Discussion.....	298
4.1. Matrices initiales	298
4.2. Influence des expériences d'altération	300
5. Conclusion	302
6. Références bibliographiques	304

PARTIE V : IMPACT DE L'ÉVOLUTION D'UN SOL DE COKERIE SUR LA RÉTENTION DES MÉTAUX

1. INTRODUCTION

Si la sorption des métaux sur des matrices naturelles, qu'elles soient minérales (argiles, oxydes de fer) ou organiques (substances humiques), a été largement étudiée (Xia et al., 1997; Covelo et al., 2007), les matériaux d'origine anthropique l'ont été beaucoup moins. En effet, peu de données concernent des matrices organiques de type goudron de houille, coke ou charbon, qui représentent une grande proportion de la composante organique d'un sol de cokerie. Or, ces sols sont touchés par une pollution mixte, à la fois par des micropolluants organiques mais aussi par des éléments métalliques. La MO est connue pour jouer un rôle très important dans le devenir des métaux du fait de la présence de différents groupements fonctionnels auxquels ils s'associent pour former des complexes (Warren and Haack, 2001). La mobilité de ces éléments traces est donc en partie contrôlée par la MO. Solubilisée par la phase aqueuse, elle augmentera la mobilité des métaux associés, et en phase solide, elle jouera au contraire un rôle de piège et permettra l'immobilisation des éléments métalliques. Cependant, contrairement aux phases minérales dont les surfaces peuvent être caractérisées assez finement (Guan et al., 2009; Mathew et al., 2010), il est difficile d'obtenir des informations concernant les surfaces des constituants organiques que l'on retrouve dans un sol de cokerie du fait de la complexité et de l'hétérogénéité de ces matrices.

Lors de son évolution, le sol et donc ses matériaux constitutifs, sont soumis à différents processus d'altération, tels que la biodégradation, l'oxydation abiotique, la lixiviation. Ils vont donc subir des modifications qui peuvent directement influencer les capacités de sorption de ces matériaux. Si des études sur l'influence de ces processus ont été menées elles concernent des systèmes plus complexes comme les sols et sédiments et portent principalement sur l'altération des phases minérales et leur conséquence sur la rétention des métaux (Quantin et al., 2002; Lors et al., 2004).

Le but de cette étude est donc, (i) de déterminer les capacités des différentes matrices organiques constitutives d'un sol de cokerie à piéger les éléments métalliques et (ii) d'évaluer l'impact du vieillissement de ces matrices sur leur capacité de rétention vis-à-vis des métaux.

Pour cela, des expériences de sorption de cuivre ont été réalisées sur du goudron de houille enrobé sur de la silice, du charbon, du coke ainsi que sur le sol de la cokerie de Homécourt, avant et après les différentes expériences d'altération (oxydation abiotique et biodégradation) présentées précédemment (Partie IV).

Le cuivre a été choisi car il est souvent présent dans des sols de cokerie et il est avec la plomb, le métal qui se sorbe préférentiellement sur des matrices organiques par rapport à d'autres métaux (Gao *et al.*, 1997; López-Delgado *et al.*, 1998; Morera *et al.*, 2001; Covelo *et al.*, 2007).

2. PROTOCOLE DE MISE EN CONTACT

2.1. Matériel et réactifs

Toutes les expériences sont réalisées dans des flacons Schott de 100mL avec un bouchon équipé d'un joint en téflon. La force ionique est fixée avec une solution de NaNO_3 à 10^{-3}M .

Lors de chaque expérience ou test préliminaire, des blancs ne contenant que le soluté ont également été réalisés, afin de déterminer l'influence de la verrerie sur la rétention ou la libération du cuivre

Les matrices présentant pour la plupart un caractère hydrophobe, les échantillons sont mis en agitation pendant 24h dans 50 mL de solution de NaNO_3 ($2 \cdot 10^{-3}\text{M}$) afin que la matrice soit complètement mise en suspension au moment de l'ajout du cuivre. L'agitation se fait sur un agitateur rotatif à une vitesse de 50 rpm. Les solutions de cuivre sont préparées par dissolution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans de l'eau distillée, à différentes concentrations. Après ajout de cuivre, le pH est fixé à des valeurs comprises entre 5 et 6 à l'aide d'acide nitrique, afin que le cuivre se trouve sous forme Cu^{2+} . Certaines matrices comme le charbon et le sol de

Homécourt, présentent un fort pouvoir tampon, l'ajout d'acide pour maintenir le pH a été répété au cours de l'expérience.

Avant de débiter les expériences de sorption proprement dites, des tests préliminaires sont nécessaires dans le but d'optimiser les paramètres utilisés lors de l'expérience.

2.2. Tests préliminaires

Ces tests ont pour but de déterminer les rapports solide : solution et le temps de contact à utiliser lors des expériences (Roy *et al.*, 1991).

2.2.1. Détermination du rapport solide : solution

Différents rapports solide : solution sont testés. Le volume de solution est fixé à 100mL, c'est donc la masse du solide qui est variable. Les rapports 1 : 10, 1 : 20, 1 : 40 et 1 : 60 ont été testés pour les différentes matrices. Pour cela, les différentes masses d'échantillon ont été agitées pendant 24h dans une solution contenant du cuivre à une concentration de $10^{-3}M$ qui correspondra à la concentration en cuivre la plus élevée utilisée lors des expériences ultérieures. Les pH ont été mesurés à la fin de l'expérience afin de s'assurer que le cuivre est toujours sous forme Cu^{2+} . Le cuivre restant en solution est dosé et le cuivre sorbé est calculé par différence. Le rapport solide : solution pour lequel la proportion du cuivre sorbé est entre 10% et 30% est sélectionné pour la suite de l'expérience (Roy *et al.*, 1991).

Pour l'échantillon de Homécourt, d'autres rapports (1 : 100, 1 : 200 et 1 : 500) ont dû être testés en complément, les quantités de cuivre sorbé étant trop importantes.

2.2.2. Détermination du temps d'équilibre

Différents intervalles de temps sont testés avec une solution contenant une concentration en cuivre de $10^{-3}M$ avec le rapport solide : solution approprié.

Les intervalles de temps testés sont 1h30, 3h, 7h, 20h, 30h, 48h, 72h, 96h et 120h.

Les taux de variation de concentration, qui correspondent à la différence de concentration en cuivre dans la solution entre deux intervalles voisins, sont calculés :

(Équation 1) $\% \Delta C = ((C_n - C_{n+1}) / C_n) \times 100$

- Avec $\% \Delta C$ = le pourcentage de variation de concentration
- C_n = la concentration du soluté au temps n
- C_{n+1} = la concentration du soluté au temps n+1

Le temps d'équilibre est déterminé lorsque le taux de variation est inférieur à 5% pour un intervalle de temps de 24h ($\Delta C / \Delta t < 0.05$).

2.2.3. Expériences de sorption

Les rapports solide : solution ainsi que les temps d'équilibre ont été déterminés pour chacune des matrices initiales, (Tableau 1) et ont été utilisés lors des expériences de sorption sur les matrices initiales et altérées.

Tableau 1 : Rapports solide : solution et temps d'équilibre utilisés lors des expériences de sorption

	Rapport solide : solution	Temps d'équilibre
Coke	1 : 60	20h
Charbon	1 : 40	72h
Goudron de houille/silice	1 : 10	7h
Sol de Homécourt	1 : 250	120h

Dans le but de tracer des isothermes de sorption, les expériences ont été effectuées avec quatre concentrations en cuivre : $10^{-3}M$, $5.10^{-4}M$, $10^{-4}M$ et $10^{-5}M$. Pour chaque concentration trois répétitions ont été réalisées.

Une fois la sorption effectuée, le pH est systématiquement mesuré, les solutions sont filtrées à $0,22\mu m$ et conservées au réfrigérateur à $4^{\circ}C$, après ajout de quelques gouttes d'acide nitrique concentré (69%).

3. RÉSULTATS

3.1. Matrices non altérées

3.1.1. Goudron de houille

Le goudron de houille est la matrice qui présente le temps d'équilibre le plus faible (Tableau 1). Cependant, les quantités de cuivre sorbé par le goudron de houille sont relativement faibles. Les modèles de Freundlich et de Langmuir ont été comparés aux données obtenues suite à la sorption du cuivre sur les différentes matrices et les différents paramètres sont reportés dans le Tableau 2. Pour le goudron de houille, le modèle de Freundlich présente une meilleure corrélation avec les données expérimentales obtenues.

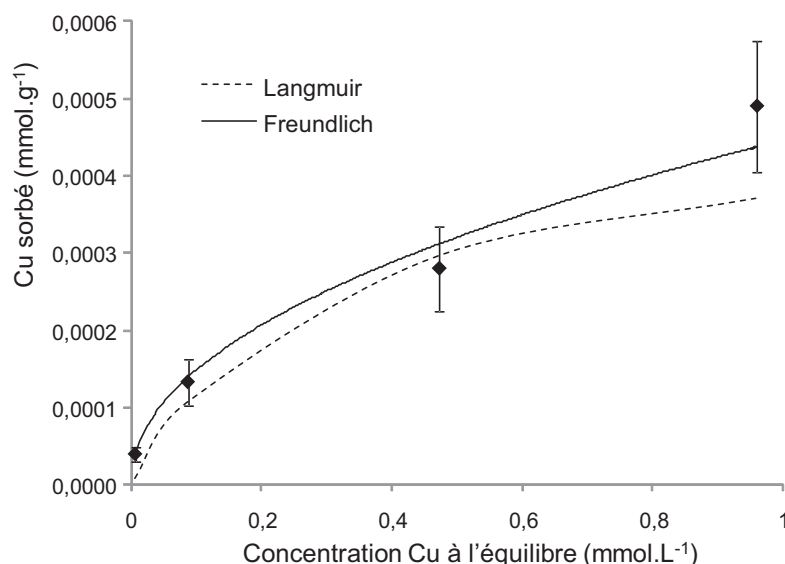


Figure 1 : Isotherme de sorption du cuivre pour le goudron de houille sur silice non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

3.1.2. Le charbon

Les quantités de cuivre sorbées par le charbon sont supérieures à celles du goudron de houille puisqu'elles sont presque multipliées par 10 (Figure 2). Le temps d'équilibre est aussi beaucoup plus long avec 72h pour le charbon au lieu de 7h pour le goudron de houille (Tableau 1). Pour le charbon, c'est également le modèle de Freundlich qui est le plus adapté, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,995$ (Tableau 2).

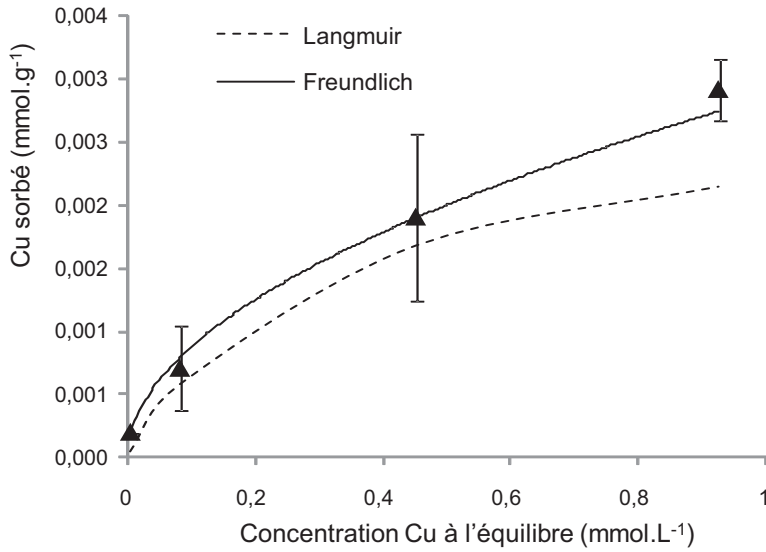


Figure 2 : Isotherme de sorption du cuivre pour le charbon non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

3.1.3. Le coke

Les quantités sorbées sont à nouveau plus importantes et dépassent légèrement celles du charbon (Figure 3). Le temps d'équilibre est de 20h (Tableau 1). L'isotherme présente une allure différente par rapport aux précédentes et cette fois c'est le modèle de Langmuir qui offre une meilleure correspondance avec les données expérimentales (Tableau 2).

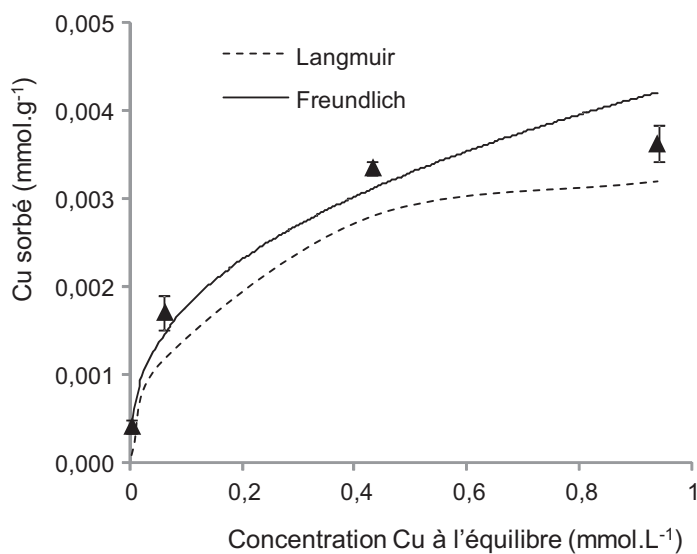


Figure 3 : Isotherme de sorption du cuivre pour le coke non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

3.1.4. Le sol de Homécourt

Le sol de Homécourt se trouve être la matrice ayant les propriétés de sorption les plus fortes vis-à-vis du cuivre (Figure 4) mais aussi le temps d'équilibre le plus long avec 120h (Tableau 1). Le modèle le plus adapté pour la sorption du cuivre sur le sol de Homécourt est le modèle de Freundlich avec un coefficient de détermination R^2 de 0.996.

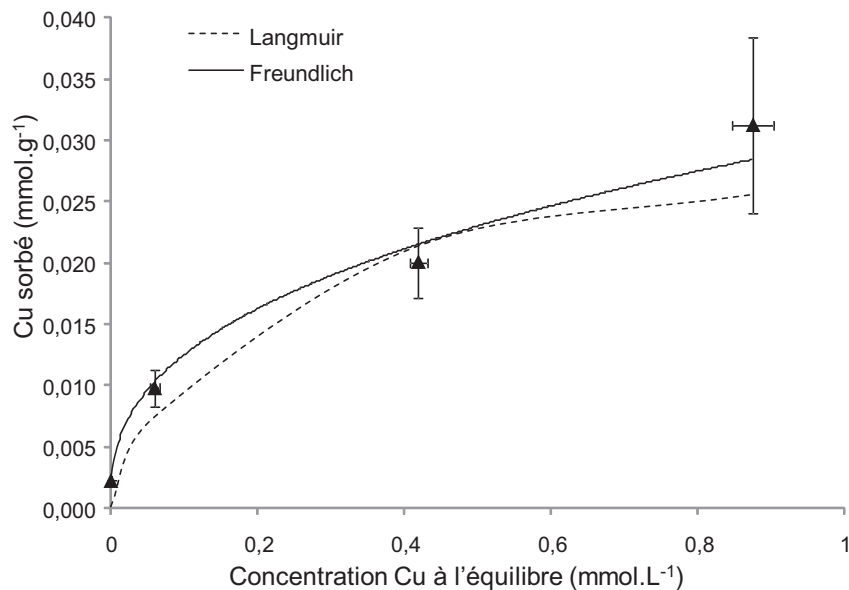


Figure 4 : Isotherme de sorption du cuivre pour le sol de Homécourt non altéré (les barres d'erreur représentent les écarts-types)

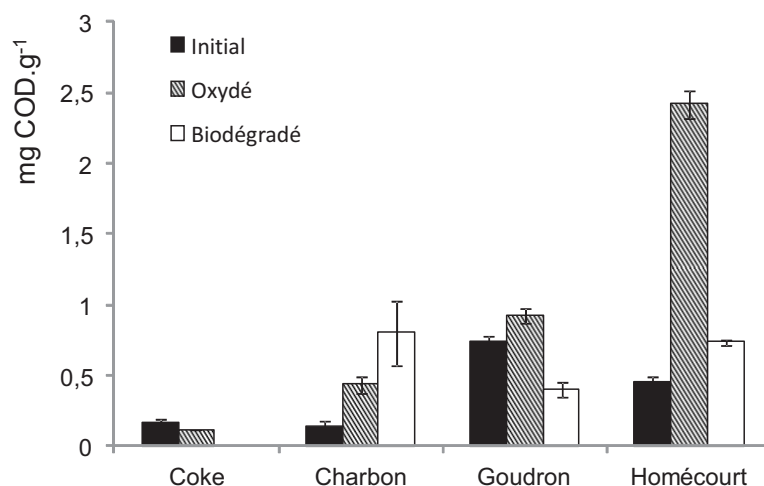
3.2. Les matrices altérées

3.2.1. Le carbone organique dissous

Le carbone organique dissous dans l'eau (COD) pendant les expériences de sorption a été dosé par le laboratoire ICL de Maxéville selon la norme NF EN 1484 afin d'évaluer la libération de composés organiques en phase aqueuse des différentes matrices ainsi que l'influence des expériences d'altération sur ce COD (Figure 5).

Les échantillons présentant les valeurs de COD les plus élevées sont le goudron de houille et dans une moindre mesure le sol de Homécourt. Le coke et le charbon, quant à eux, présentent des valeurs de COD relativement faibles.

Excepté dans le cas du coke pour lequel la valeur de COD diminue, l'expérience d'oxydation a eu pour conséquence d'augmenter les teneurs en COD, surtout pour le sol de Homécourt. L'expérience de biodégradation a eu le même impact pour le sol de Homécourt, et surtout pour le charbon dont la hausse des teneurs en COD est supérieure à celle observée suite à l'expérience d'oxydation. Les teneurs en COD de l'échantillon du goudron de houille diminuent



biodégradation.

Figure 5 : Valeurs de carbone organique dissous obtenues lors des expériences de sorption sur les matrices initiales et altérées (\pm E.-T.)

Tableau 2 : Paramètres des modèles de Freundlich et de Langmuir pour les différents isothermes et coefficients de détermination R^2 correspondant

		Freundlich			Langmuir		
		K_F	n	R^2	K_L (L.g ⁻¹)	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	R^2
Goudron	T0	0,03/6004	0,4781	0,992	3,27	0,00049	0,928
	Biodégradé	/	/	/	/	/	/
	Oxydé	0,0018	0,6481	0,964	6,70	0,00112	0,982
Charbon	T0	0,0029	0,5121	0,995	2,98	0,00292	0,976
	Biodégradé	0,0046	0,3997	0,935	11,06	0,00359	0,989
	Oxydé	0,0109	0,5553	0,937	10,91	0,00698	0,984
Coke	T0	0,0043	0,3867	0,980	7,80	0,00363	0,997
	Oxydé	0,0073	0,4081	0,928	11,02	0,0058	0,943
Homécourt	T0	0,0299	0,3788	0,996	5,20	0,0312	0,950
	Biodégradé	0,0446	0,4601	0,977	8,04	0,0402	0,921
	Oxydé	0,0195	0,3721	0,963	8,10	0,0182	0,918

3.2.2. Le goudron de houille

Les expériences d'altération ont clairement eu un effet sur la capacité de rétention des métaux du goudron de houille (Figure 6). Après oxydation, les quantités sorbées sont plus importantes et l'allure de l'isotherme satisfait au modèle de Langmuir (Tableau 2). Suite à la biodégradation, les quantités de Cu^{2+} en solution sont quasiment nulles après sorption. Compte tenu des valeurs élevées du COD, il est fort possible que le cuivre se soit associé à des composés organiques en solution, formant ainsi des complexes solubles. Le cuivre total en solution a donc été dosé par ICP-AES au SARM de Vandoeuvre afin de vérifier cette hypothèse. Les résultats obtenus correspondent aux concentrations de Cu^{2+} mesurées par spectrophotométrie, l'hypothèse de la complexation des ions Cu^{2+} par les composés organiques en solution est donc à exclure.

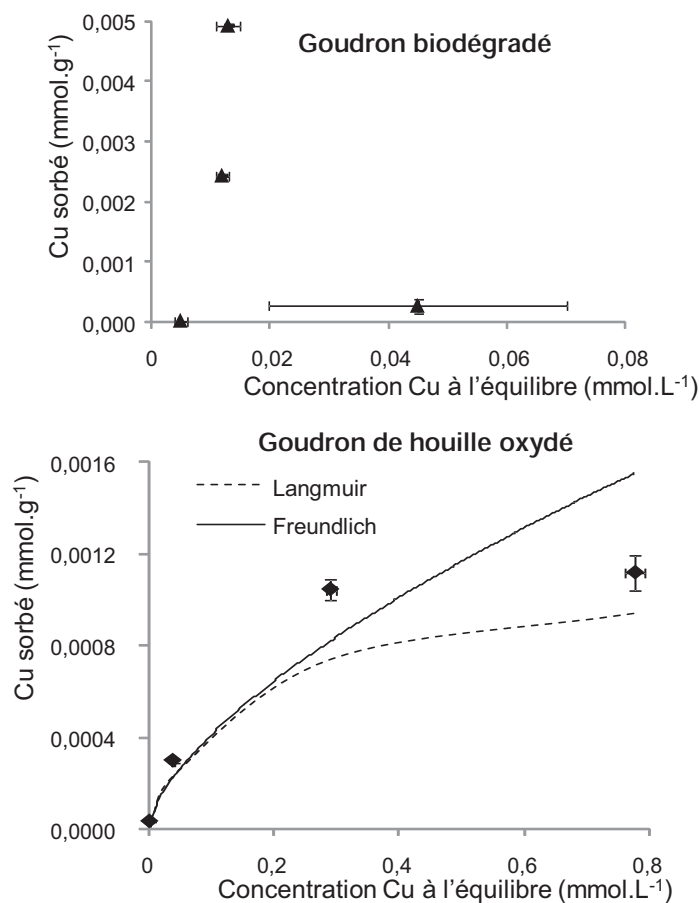


Figure 6 : Isothermes de sorption du cuivre pour le goudron de houille oxydé et biodégradé

3.2.3. Le charbon

Ici aussi le vieillissement de la matrice a affecté ses propriétés de sorption. Les quantités de cuivre sorbé sur le charbon augmentent une fois la matrice biodégradée et sont encore supérieures pour la matrice oxydée (Figure 7). L'allure des isothermes est également modifiée et le modèle offrant la meilleure correspondance avec les données expérimentales n'est plus le modèle de Freundlich, comme pour le charbon non altéré, mais le modèle Langmuir pour le charbon biodégradé et oxydé (Tableau 2).

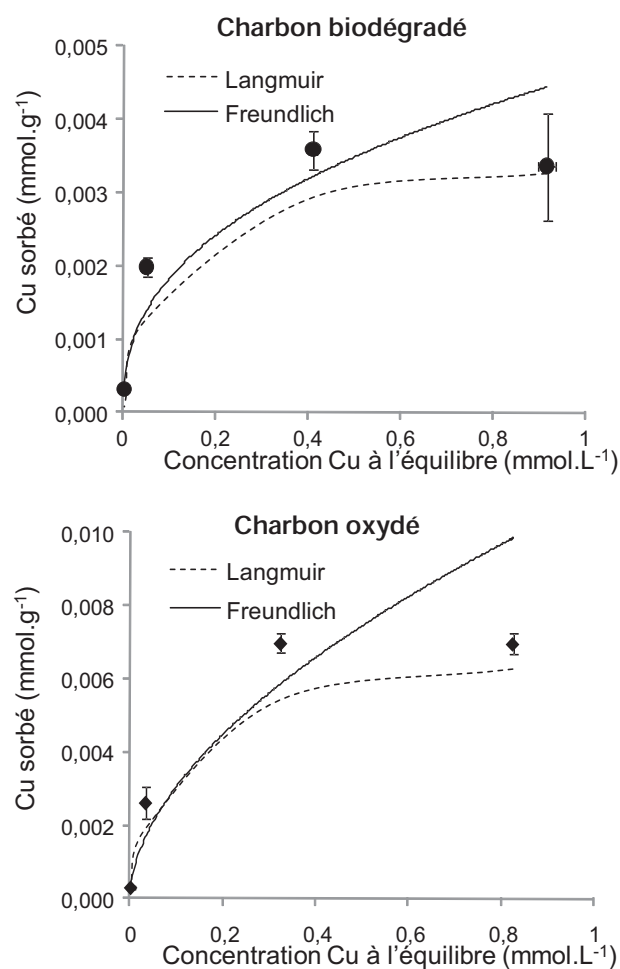


Figure 7 : Isothermes de sorption du cuivre pour le charbon oxydé et biodégradé

3.2.4. Le coke

Encore une fois, l'oxydation a modifié les propriétés de rétention de la matrice vis-à-vis du cuivre, de plus grandes quantités sont sorbées sur le coke oxydé que sur le coke non altéré

(Figure 8). L'isotherme présente cependant la même allure et correspond au modèle de Langmuir (Tableau 2).

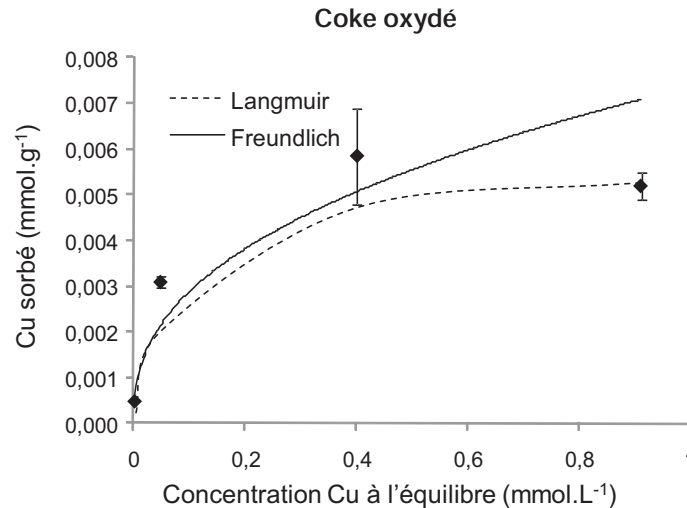


Figure 8 : Isothermes de sorption du cuivre pour le coke oxydé

3.2.5. Le sol de Homécourt

Les expériences d'altération ont eu des effets contrastés sur les propriétés de rétention des métaux du sol de Homécourt. L'échantillon oxydé sorbe moins de cuivre que l'échantillon initial alors que suite à la biodégradation, les quantités de cuivre retenu sont plus importantes (Figure 9). Les isothermes présentent cependant la même allure que pour l'échantillon de sol non altéré et correspondent également au modèle de Freundlich (Tableau 2).

Les échantillons du sol de Homécourt présentant des teneurs relativement élevées en COD, il était à nouveau nécessaire de s'assurer que le cuivre était bien fixé sur la matrice et non pas complexé à des composés organiques dissous. Pour cela, le cuivre total en solution a été dosé par ICP-AES, comme dans le cas du goudron de houille. A nouveau, les valeurs obtenues correspondent à celles acquises lors du dosage du cuivre libre par spectrophotométrie.

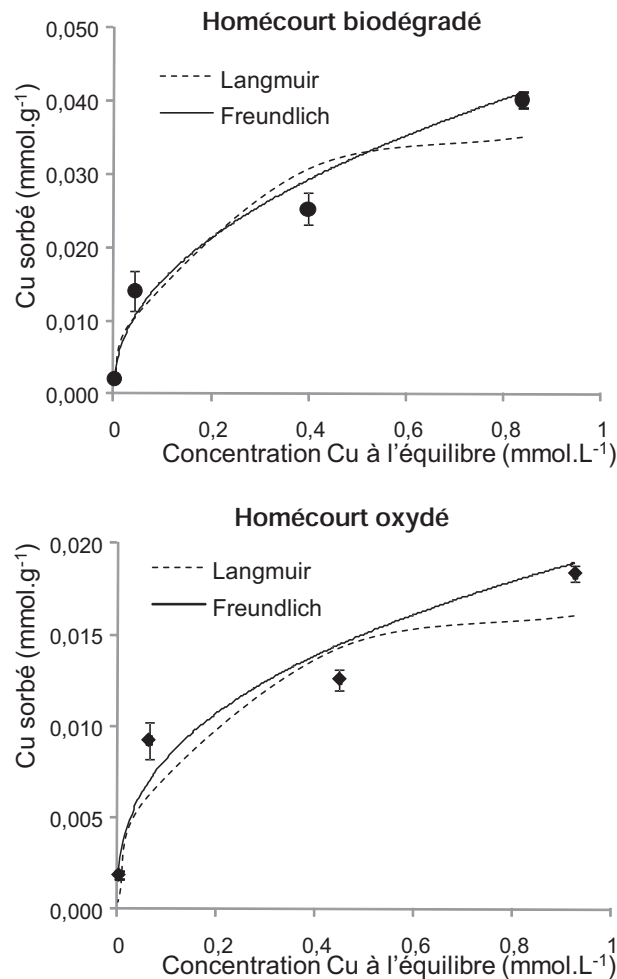


Figure 9 : Isothermes de sorption du cuivre pour le sol de Homécourt oxydé et biodégradé

4. DISCUSSION

4.1. Matrices initiales

Les matrices étudiées présentent différents pouvoirs de rétention vis à vis du cuivre, elles peuvent être classées selon l'ordre suivant :

Goudron de houille << Charbon < Coke << Sol de Homécourt

Le goudron de houille possède donc des propriétés de sorption très limitées vis-à-vis du cuivre. La quantité de composés organiques libérés en phase aqueuse au cours de l'expérience de sorption étant relativement importante, une complexation des ions Cu^{2+} en solution par ces composés organiques avait été envisagée mais les résultats du dosage du cuivre total en solution ont rejeté cette hypothèse. La question de la nature des composés

présents en phase aqueuse peut être posée. Étant donnée la nature de l'échantillon, il pourrait s'agir de HAP de faible poids moléculaire qui sont relativement solubles (naphtalène, phénanthrène,...), qui ne présentent pas de propriétés complexantes vis-à-vis du cuivre ce qui expliquerait l'affinité préférentielle du cuivre pour la phase solide.

Le charbon possède des propriétés de sorption vis-à-vis du cuivre plus importantes que le goudron de houille. Ces propriétés sont très vraisemblablement à relier à la présence de groupements fonctionnels oxygénés. Ceux-ci avaient été mis en évidence à travers différents résultats : l'abondance des groupements OH dans la MOE observée en IR, la forte proportion de composés polaires dans la MOE et aussi les teneurs relativement élevées en oxygène dans le solide (cf. Partie IV 1.).

Le coke présente quant à lui des propriétés de sorption supérieures. Celles-ci seraient plutôt à relier à la porosité de l'échantillon qu'à la présence de groupements fonctionnels. En effet, cet échantillon présente une surface spécifique relativement élevée ($9,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). L'échantillon n'ayant pas pu être caractérisé au niveau moléculaire et fonctionnel, la seule donnée disponible est sa teneur en oxygène qui est relativement faible (Partie IV 2.). Cependant, le coke est principalement formé de noyaux aromatiques condensés faisant intervenir des systèmes aromatiques π qui lui confèrent une certaine électronégativité (Keiluweit and Kleber, 2009). Cette dernière pourrait être responsable de l'adsorption du cuivre sur sa surface. Ces liaisons seraient donc des liaisons électrostatiques qui relèveraient de la physisorption.

L'allure de l'isotherme du coke diffère de celles des autres matrices qui suivent toutes un modèle de Freundlich. L'isotherme du coke correspond à un modèle de Langmuir qui prend en compte un nombre limité de sites disponibles pour l'adsorption. Le modèle de Freundlich pourrait, quant à lui, être significatif d'une certaine hétérogénéité de sites d'adsorption (Roy *et al.*, 1991).

Enfin, l'échantillon de sol de Homécourt est l'échantillon présentant les propriétés de sorption les plus élevées. Les différences observées par rapport aux autres matrices proviennent vraisemblablement de la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui se retrouvent en quantité importante dans cet échantillon. En effet, il est bien connu que ces

matériaux présentent des propriétés particulières de rétention vis-à-vis des métaux (Coston *et al.*, 1995; Covelo *et al.*, 2007).

Au cours de ces expériences, différents temps d'équilibre ont été relevés pour les différentes matrices. Ils peuvent être corrélés à la complexité de celles-ci. En effet, le coke et le goudron de houille représentent des matrices assez simples, avec dans un cas, une matrice stable, insoluble et relativement homogène et dans l'autre un échantillon exclusivement constitué de MOE majoritairement composée de HAP. Le charbon et le sol de Homécourt sont des matériaux plus complexes car ils possèdent différentes composantes : la MOE ; le kérogène et pour le sol de Homécourt une phase minérale. Ceci leur confère une plus grande hétérogénéité avec différents sites d'adsorption disponibles. De plus, la présence d'autres composés, notamment des éléments minéraux dans le cas du sol, peuvent entrer en compétition pour certains sites de sorption, ce qui expliquerait des temps d'équilibre nettement plus longs pour ces matrices.

4.2. Influence des expériences d'altération

Dans le cas du coke, l'oxydation n'a eu qu'un effet limité au niveau organique (cf. IV 2.). L'impact sur la rétention du cuivre est également restreint car seule une légère augmentation de la quantité de cuivre sorbé est observée. L'isotherme de sorption présente toujours la même allure, correspondant à un modèle de Langmuir, ce qui indiquerait une augmentation du nombre de sites disponibles. Il en résulte que le coke reste un composé stable face à l'oxydation qui n'altère pas ces propriétés de rétention vis-à-vis du cuivre. Cependant, le type de liaisons impliquées et donc le type d'adsorption (chimisorption ou physisorption) pourrait être révélateur du caractère réversible ou irréversible de cette rétention. En effet, si la sorption de cuivre sur le coke implique bien des liaisons électrostatiques, celles-ci auraient un caractère plutôt réversible et, en fonction des autres ions présents en solution, le cuivre pourrait être à nouveau libéré.

En ce qui concerne les autres matrices, charbon, goudron et sol, l'oxydation a eu un effet plus marqué. Dans tous les cas, une augmentation du COD est observée, surtout dans le cas du sol de Homécourt. Cette augmentation est directement à relier avec la production de

composés oxygénés au cours de l'oxydation qui sont certainement plus solubles du fait de la présence de l'oxygène.

Une augmentation des quantités de cuivre sorbé est également constatée dans le cas du charbon et du goudron de houille. Ce type d'observations a également été réalisé suite à des expériences de sorption de cadmium sur des charbons non altérés et oxydés avec du peroxyde d'hydrogène (Burns *et al.*, 2005). L'augmentation des capacités de sorption est également à relier avec la formation de groupes fonctionnels oxygénés suite à l'oxydation.

La hausse des quantités de cuivre sorbé s'accompagne d'une modification de l'allure des isothermes de sorption qui passent d'un modèle de Freundlich à un modèle de Langmuir. Cette modification de l'allure des isothermes correspondrait à une modification des sites de sorption disponible.

La biodégradation a également eu pour effet l'augmentation des quantités de cuivre sorbé. Cette hausse n'est pas aussi importante que celle qui a eu lieu suite à l'oxydation excepté dans le cas du goudron de houille. Pour cet échantillon l'augmentation des quantités sorbées est vraiment spectaculaire et l'hypothèse de la formation de complexes en solution qui expliquerait la diminution des concentrations en Cu^{2+} a été écartée. Cette augmentation est d'autant plus surprenante que la biodégradation n'a pas eu d'effet marqué au niveau organique, moléculaire ou fonctionnel puisque la matrice a provoqué une toxicité vis-à-vis des microorganismes empêchant de ce fait leur développement et leur activité (cf Partie IV .2.). Ce serait donc l'effet du contact prolongé du goudron avec l'eau et la solution nutritive qui serait responsable de cette importante capacité de sorption, cependant ces modifications n'ont pas été décelées au niveau des différentes analyses organiques.

L'augmentation des capacités de sorption du charbon et du sol de Homécourt sont plus limitées. Elles peuvent être corrélées avec les résultats observés précédemment (Partie IV 2.). En effet, la biodégradation a induit une diminution générale de la taille des composés présents dans l'extrait organique. Ce phénomène a déjà été observé de manière générale suite à la biodégradation (Balabane and van Oort, 2002; Labanowski *et al.*, 2007). La diminution de la taille se traduit alors par une augmentation de la surface spécifique et donc à une capacité de sorption plus importante.

On peut noter que la biodégradation et l'oxydation conduisent toutes deux à une augmentation des teneurs en composés organiques solubles. Une partie du cuivre aurait pu

être complexée par ces composés or il n'y a pas de trace de ces complexes dans la solution. Une explication possible serait la formation de complexes aqueux entre le cuivre et les composés organiques dissous qui seraient à leur tour sorbés préférentiellement sur la phase solide (Adediran and Kramer, 1987). Cela montre que le cuivre a tendance à se fixer préférentiellement sur le solide même en présence de composés organiques en solution. Une identification de ces composés organiques solubles pourrait donner des indices sur ce comportement.

5. CONCLUSION

Des expériences de sorption de cuivre sur les matrices initiales et altérées par biodégradation et oxydation ont été réalisées. Les résultats montrent clairement que le sol de Homécourt présente la plus grande efficacité de sorption. La présence de phases minérales telles que les oxydes et hydroxydes de fer n'est sans doute pas étrangère au phénomène. En effet, celles-ci possèdent des sites d'adsorption préférentiels pour les métaux. Le coke présente également des propriétés de sorption vis-à-vis du cuivre, plutôt dues à sa surface spécifique alors que celles du charbon proviendraient de la présence de groupements fonctionnels oxygénés.

A part quelques exceptions, les expériences d'incubation ont tendance à augmenter le pouvoir de sorption de ces matrices, soit par la production de groupements oxygénés, sites de sorption privilégiés, soit par une augmentation de la surface spécifique suite à la diminution de la taille des composés présents qui a lieu lors de la biodégradation (cf. Partie IV 2.). Dans tous les cas, le cuivre semble se sorber préférentiellement sur le solide plutôt que de former des complexes en solution aqueuse. L'identification des composés organiques présents en phase aqueuse pourrait expliquer ce comportement.

Les données disponibles ne sont pas suffisantes pour confirmer les différentes hypothèses avancées ici et de nombreuses questions sont soulevées. Quels sont les sites de surface intervenant lors des expériences de sorption ? Quel type de liaisons sont mises en jeu ? La rétention des métaux par ces matrices est-elle un phénomène réversible ? Quels sont le rôle et la nature des composés organiques solubilisés au cours de ces expériences ? Des expériences complémentaires de désorption et d'extractions séquentielles pourraient

apporter des éléments de réponses à ces questions. Une analyses plus poussé des solides ainsi que la réalisation d'expériences de sorption sur ces mêmes matrices avec des composés présentant des propriétés différentes (autres métaux, composés organiques hydrophobes, gaz,...) qui feraient intervenir des sites de sorption différents pourraient également apporter des indications sur les différents solides étudiés.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adediran, S. A. and Kramer, J. R. (1987). "Copper adsorption on clay, iron-manganese oxide and organic fractions along a salinity gradient." *Applied Geochemistry* **2**(2): 213-216.
- Balabane, M. and van Oort, F. (2002). "Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination." *Soil Biology and Biochemistry* **34**(10): 1513-1516.
- Burns, C. A., Boily, J.-F., Crawford, R. J. and Harding, I. H. (2005). "Cd(II) sorption onto chemically modified Australian coals." *Fuel* **84**(12-13): 1653-1660.
- Coston, J. A., Fuller, C. C. and Davis, J. A. (1995). "Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(17): 3535-3547.
- Covelo, E. F., Vega, F. A. and Andrade, M. L. (2007). "Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components." *Journal of Hazardous Materials* **140**: 308-315.
- Gao, S., Walker, W. J., Dahlgren, R. A. and Bold, J. (1997). "Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant." *Water, Air, and Soil Pollution* **93**: 331-345.
- Guan, Q., Wu, D., Lin, Y., Chen, X., Wang, X., Li, C., He, S. and Kong, H. (2009). "Application of zeolitic material synthesized from thermally treated sediment to the removal of trivalent chromium from wastewater." *Journal of Hazardous Materials* **167**(1-3): 244-249.
- Keiluweit, M. and Kleber, M. (2009). "Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems." *Environmental Science & Technology* **43**(10): 3421-3429.
- Labanowski, J., Sebastia, J., Foy, E., Jongmans, T., Lamy, I. and van Oort, F. (2007). "Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout in northern France." *Environmental Pollution* **149**(1): 59-69.
- López-Delgado, A., Pérez, C. and López, F. A. (1998). "Sorption of heavy metals on blast furnace sludge." *Water Research* **32**(4): 989-996.
- Lors, C., Tiffreau, C. and Laboudigue, A. (2004). "Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments." *Chemosphere* **56**(6): 619-630.
- Mathew, T., Elangovan, S. P., Yokoi, T., Tatsumi, T., Ogura, M., Kubota, Y., Shimojima, A. and Okubo, T. (2010). "Synthesis and characterization of aluminium containing CIT-1 and their structure-property relationship to hydrocarbon trap performance." *Microporous and Mesoporous Materials* **129**(1-2): 126-135.
- Morera, M. T., Echeverría, J. C., Mazkiarán, C. and Garrido, J. J. (2001). "Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils." *Environmental Pollution* **113**: 135-144.

- Quantin, C., Becquet, T., Rouiller, J. H. and Berthelin, J. (2002). "Redistribution of Metals in a New Caledonia Ferralsol After Microbial Weathering." *Soil Science Society of America Journal* **66**: 1797-1804.
- Roy, W. R., Krapac, I. G., Chou, S. F. J. and Griffin, R. A., year. *Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. US - Environmental Protection Agency. EPA/530-SW-87-006-F.
- Warren, L. A. and Haack, E. A. (2001). "Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments." *Earth-Science Reviews* **54**: 261-320.
- Xia, K., Blears, W. and Helmke, P. A. (1997). "Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(11): 2223-2235.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse visait à mieux comprendre l'évolution d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle par l'étude de l'influence de différents matériaux constitutifs (charbon, coke, goudron de houille, bitume routier) en particulier vis-à-vis des micropolluants organiques et des éléments métalliques, et le rôle des différents processus impliqués au cours du phénomène (oxydation abiotique et biodégradation). L'originalité de ce travail résidait dans l'approche du problème. En effet, l'utilisation de différentes échelles a permis d'intégrer différents niveaux de complexité par l'utilisation des différents dispositifs allant des expériences en laboratoire jusqu'au dispositif des parcelles lysimétriques du GISFI à l'échelle du terrain. Les échantillons choisis correspondent également à des composés de complexité croissante, allant des composés purs jusqu'au mélange complexe de phases organiques et minérales variées que constitue le sol de cokerie, en passant par le goudron de houille qui représente un mélange de HAP totalement extractibles et par le charbon qui intègre en plus une phase organique non extractible (kérogène).

Validité de l'approche à différentes échelles

Les données bibliographiques concernant les différents processus impliqués abordent la problématique de deux façons. La première consiste à simplifier le système soit par l'étude de la biodégradation en sélectionnant dans la microflore une souche ou espèce bactérienne ou fongique, soit par l'étude d'oxydations spécifiques en utilisant des conditions particulières avec un type d'oxydant choisi. Cette approche en général basée sur une caractérisation assez exhaustive des composés organiques permet de mettre en évidence les différents mécanismes impliqués lors de ces processus, à travers l'identification de produits et d'intermédiaires réactionnels, sans viser à être représentatif du phénomène ayant lieu dans le milieu naturel.

Conclusion générale

La seconde approche se base sur l'étude de ces processus sur des systèmes complexes comme les sols ou les sédiments, mais en ne ciblant qu'un nombre très restreint de composés qui se limite en général aux 16 HAP réglementaires.

Lors de cette étude, une caractérisation plus exhaustive, comme celle utilisée lors de l'étude de composés simples, a été réalisée sur des matrices présentant divers degrés de complexité.

Au travers de l'évolution des matrices complexes, ont été recherchés les grands schémas réactionnels des différents mécanismes identifiés à partir de l'étude de composés simples. Il est bien évident qu'avec une complexité croissante, les interactions, sont multipliées et les observations effectuées suite à l'étude de modèles simples ne suffisent plus à expliquer les évolutions constatées. L'étude de milieux complexes est donc nécessaire pour avoir une représentativité des phénomènes *in-situ*. Et si les mécanismes mis en évidence lors d'étude de composés purs ont pu difficilement être transposés aux matrices complexes, la complexification croissante a cependant permis d'identifier les constituants jouant un rôle important lors des processus étudiés, en particulier la fraction organique de type kérogène et les différentes phases minérales présentes dans le sol.

Les modifications observées au cours des expériences d'atténuation naturelle, qu'elles concernent le dispositif de laboratoire ou le dispositif *in-situ*, sont très minimes. En effet, l'atténuation naturelle étant, par définition, le résultat de l'évolution à très long terme d'un sol pollué, les 2 à 3,5 années d'études réalisées sur les deux dispositifs sont insuffisantes pour voir se dégager des tendances telles que celles observées en laboratoire. De ce fait, les résultats obtenus en conditions contrôlées en laboratoire restent encore difficilement transposables aux conditions *in situ*. Cela souligne la nécessité de poursuivre les expériences en conditions naturelles sur de plus longues durées afin d'obtenir des réponses concernant l'évolution au long terme et l'influence des processus impliqués.

Dans les expérimentations développées au laboratoire, les oxydations abiotique et biologique ont toutes deux conduit à la formation de composés aromatiques oxygénés de type alcools et surtout aldéhydes et cétones. Aucun de ces composés, ou aucun rapport de composés n'a permis de fournir un ou des indices pertinents pour différencier et suivre ces deux grands mécanismes dégradatifs. C'est finalement la quantification plus globale des

Conclusion générale

différentes fractions organiques (MO extractible, MO insoluble, MO quantifiable à l'échelle moléculaire...) qui fournit les paramètres les plus discriminants pour faire la part de l'oxydation de celle de la biodégradation dans la dégradation de la MO. En effet, l'oxydation a provoqué une diminution des quantités de MOE et un enrichissement en composés lourds via un phénomène de condensation des composés organiques qui tendrait plutôt vers une stabilisation du compartiment organique. Lors de la biodégradation, c'est plutôt le phénomène inverse qui est observé. En effet, la biodégradation de la matrice organique entraîne la libération de composés plus légers et donc une diminution du poids moléculaire moyen de la MOE et dans certains cas, une augmentation de la quantité de MOE. Ces deux évolutions opposées peuvent donc permettre l'identification du processus majeur impliqué dans le processus d'atténuation naturelle.

Du fait de sa toxicité, nous ne disposons cependant d'aucune donnée concernant la biodégradation du goudron de houille. En prévision d'études futures, il semble nécessaire de diminuer les concentrations de goudron utilisées sur la silice et/ou d'utiliser des phases minérales comme les argiles, qui peuvent limiter la biodisponibilité des composés et donc diminuer leur toxicité.

Le rôle du charbon dans les différents processus : importance du kérogène

Etudier et caractériser les sols de cokerie se limite souvent au seul goudron de houille qui, du fait de ses très fortes concentrations en HAP, représente la principale source de polluants organiques. Le charbon, quant à lui, est rarement pris en considération. Pourtant son importance en tant que constituant d'un sol de cokerie a été mise en évidence dans cette étude. En effet, il joue un rôle notable lors des différents processus étudiés et notamment du fait de la présence de kérogène. Ainsi, ce kérogène influence fortement l'évolution de la matrice au cours de l'oxydation et de la biodégradation. Il constitue un pool non négligeable de composés organiques qui sont libérés au cours des différentes expériences. En effet, même lors de l'oxydation, dont la tendance générale est la condensation et la formation d'unités de masses plus importantes, des composés sont libérés, probablement du fait de l'oxydation de chaînes aliphatiques assurant la cohésion des différentes unités aromatiques dans la structure du kérogène. Ce kérogène représente donc un stock de composés qui peuvent être rendus disponibles au cours des différents processus, et surtout au cours de la

Conclusion générale

biodégradation. La question de l'influence de ces composés organiques libérés au cours de l'évolution d'un sol peut être posée et particulièrement lors de la biodégradation. Ces composés peuvent fournir aux microorganismes un stock de carbone facilement assimilable, favorisant ainsi leur activité et leur développement, pouvant même conduire à un « priming effect ». Cela souligne bien l'importance du charbon lors de l'évolution de sols de cokerie, qui ne doit donc pas être négligé.

Propriétés de rétention des différentes matrices vis-à-vis des métaux

Les expériences de sorption de cuivre sur les différentes matrices initiales, oxydées et biodégradées ont été réalisées dans le but de déterminer si elles pouvaient ou non influencer la mobilité des éléments métalliques qui sont également des constituants non négligeables de sols de cokerie. Ces expériences n'avaient en aucun cas pour objectif d'être représentatives d'un système en condition *in-situ* mais simplement d'obtenir des premières informations sur les propriétés de rétention de ces matrices. Parmi les matrices isolées, le coke et le charbon présentent les propriétés de sorption les plus importantes mais c'est le sol dans sa globalité qui reste le meilleur sorbant du fait de la présence de phases minérales, en particulier les oxydes et hydroxydes de fer. Les différentes expériences d'altération ont eu pour conséquence d'augmenter de manière générale les capacités de rétention des matrices. Une évolution particulière a été constatée pour le goudron de houille après les expériences de biodégradation puisque les quantités de cuivre sorbé ont augmenté de façon spectaculaire, sans relation identifiée avec l'évolution du compartiment organique. L'amélioration de la compréhension des interactions organo-minérales dans ce contexte de sol pollué passe par la mise en œuvre d'un protocole expérimental dédié. Dans un premier temps, la réalisation d'expériences d'extractions séquentielles permettrait de déterminer type de sorption impliquée et quelle fraction pourrait être responsable de la rétention du cuivre. Ensuite, la complexification croissante du système pourrait être envisagée, en abordant notamment la compétition entre plusieurs contaminants (plusieurs métaux, ou un métal et un composé organique) et/ou le mélange de différentes phases organiques et minérales. Cela permettrait, au final, d'obtenir une meilleure représentativité du système en se rapprochant des conditions *in-situ*.

Le sol, la matrice la plus réactive

Quelles que soient les expériences réalisées, oxydation, biodégradation ou sorption, le sol est la matrice dont l'évolution et l'influence est la plus marquée. Ainsi, le sol présente les meilleures propriétés de rétention vis-à-vis du cuivre, offre les meilleures conditions pour l'activité et le développement des microorganismes et est le plus réactif face à l'oxydation. La présence de phase minérale n'est pas étrangère à ces observations. Son rôle est évidemment très important dans la sorption des métaux, en particulier de par la présence en grande quantité d'oxydes et d'hydroxydes de fer mentionné précédemment.

Le rôle catalytique des phases minérales au cours de l'oxydation peut également être envisagé, notamment celui des argiles et des oxydes métalliques qui sont parmi les plus réactifs. Si ce rôle catalytique a été étudié dans d'autres contextes (pot catalytique, maturation thermique) aucune donnée en contexte de sols contaminés n'est disponible. L'intégration de phases minérales lors de l'étude de systèmes avec des phases organiques de divers degrés de complexité apporterait des éléments de réponse sur leur rôle exact ds l'avancement des processus dégradatifs.

Sélections des communautés microbiennes au cours de la biodégradation : rôle de la composition de la matrice

L'inoculum utilisé lors des expériences de biodégradation a été extrait du sol de Homécourt. Les comptages de microflore dégradantes et cultivables ont d'ores et déjà permis de montrer qu'une sélection des microorganismes avait lieu au cours de l'expérience. Cependant, la vision reste limitée aux bactéries cultivables et les informations obtenues sont restreintes. Une analyse moléculaire par extraction d'ADN amplifiée par PCR (Polymerase Chain Reaction) avec l'utilisation de différentes amorces pour les différents groupes de microorganismes, permettra d'avoir une vision complète de la microflore présente après l'expérience dans les différentes matrices. Il sera alors possible de relier la sélection de ces microorganismes à la composition de la matrice. Ces expériences seront réalisées au sein du LIMOS (Laboratoire des Interactions Microorganismes - Minéraux - Matière Organique dans les Sols) UMR 7137.

Changement de composition suite aux expériences d'altération : impact écotoxicologique

La biodégradation et surtout l'oxydation ont provoqué la formation de produits de dégradation, principalement des cétones. Les effets de ces composés sur les organismes vivants ne sont pas identifiés. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact écotoxicologique induit par les modifications de composition de la fraction organique des sols pollués. Ainsi, dans le cadre du GISFI, une collaboration avec Paule Vasseur du laboratoire LIEBE (Laboratoire des Interactions Écotoxicologie, Biodiversité, Ecosystèmes UMR CNRS 7146) de l'Université Paul Verlaine de Metz (57) a été initiée. Des mesures d'écotoxicité sont réalisées sur la MOE des différentes matrices, sur les fractions aromatiques et polaires de cette MOE ainsi que sur des composés purs afin de déterminer une éventuelle écotoxicité et de définir quelle fraction voire quels composés en seraient responsables.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Données numériques COT, MOE, Bilan des fractionnements et Quantification -----	A1
ANNEXE 2 : Molécules et standards internes utilisés pour la quantification	-A25
ANNEXE 3 : Evolution des teneurs en HAP des parcelles expérimentales du GISFI des prélèvements d'automne 2005 au printemps 2009 -----	A33
ANNEXE 4 : Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability -----	A41

ANNEXE 1

DONNEES NUMERIQUES

COT, MOE, BILAN DES

FRACTIONNEMENTS ET

QUANTIFICATION

Annexe 1

<i>(mg.g⁻¹)</i>	<i>COT</i>	<i>MOE</i>	<i>Aliphatiques</i>	<i>Aromatiques</i>	<i>Polaires</i>	<i>Macromolécules</i>
Goudron de houille/silice T0	42,5 ± 0,8	28,1 ± 0,2	0,3 ± 0,4	18,5 ± 1,0	5,9 ± 0,8	3,5 ± 0,9
Oxydation 60J	34,8 ± 0,2	25,5 ± 0,6	1,0 ± 0,6	11,7 ± 0,6	11,1 ± 4,3	2,6 ± 3,7
Oxydation 120J	34,5 ± 0,0	26,5 ± 0,4	1,9 ± 1,0	10,2 ± 0,0	9,3 ± 0,6	5,1 ± 2,0
Oxydation 180J	33,3 ± 1,2	20,8 ± 3,3	0,4 ± 0,6	7,9 ± 1,5	6,5 ± 0,8	6,0 ± 0,3
Biodégradation	38,8 ± 5,2	25,1 ± 8,1	0,0 ± 0,0	13,4 ± 4,3	6,1 ± 1,7	5,6 ± 3,0
Goudron houille T0	905,7 ± 4,2		21,1 ± 29,9	379,1 ± 17,9	194,9 ± 3,5	404,9 ± 15,5
Atténuation 1 an	919		0,0 ± 0,0	494,3 ± 0,5	202,1 ± 1,2	303,7 ± 1,7
Atténuation 2 ans	912		0,0 ± 0,0	467,4 ± 0,6	241,4 ± 0,2	291,2 ± 0,4
Bitume T0	48,7 ± 0,02	59,2 ± 11,2	14,6 ± 3,6	26,4 ± 9,5	11,3 ± 0,4	6,9 ± 2,3
Oxydation 60J	42,2 ± 0,1	47,5 ± 6,8	9,7 ± 0,0	6,4 ± 1,3	16,2 ± 2,4	17,6 ± 2,1
Oxydation 120J	34,1 ± 0,1	45,1 ± 2,7	5,7 ± 0,3	5,4 ± 0,2	11,1 ± 1,6	22,9 ± 1,1
Oxydation 180J	40,5 ± 0,5	37,0	6,5	5,5	8,0	17,1
Atténuation 1 an	47,6	58,6	17,8 ± 2,8	18,7 ± 3,3	31,5 ± 4,7	0,0 ± 0,0
Atténuation 2 ans	44,8	55,1	11,1 ± 0,3	37,3 ± 2,8	26,8 ± 3,1	0,0 ± 0,0
Bitume/silice T0	31,6	25,2 ± 3,5	3,5 ± 0,1	6,5 ± 0,2	8,7 ± 1,1	6,5 ± 2,4
Biodégradation	27,2 ± 1,3	32,1 ± 0,6	4,3 ± 0,7	8,6 ± 0,5	14,1 ± 1,0	5,1 ± 0,7
Charbon T0	765,5 ± 0,1	41,7 ± 3,9	4,0 ± 0,2	9,9 ± 1,2	22,8 ± 1,1	5,0 ± 3,6
Oxydation 60J	766,3 ± 2,9	47,9 ± 0,2	6,4 ± 1,7	8,6 ± 0,4	28,3 ± 0,8	4,5 ± 2,0
Oxydation 120J	757,1 ± 7,6	38,5 ± 4,3	3,2 ± 0,0	8,4 ± 0,2	21,5 ± 2,6	5,4 ± 1,8
Oxydation 180J	747,0 ± 1,1	35,5 ± 1,7	2,1 ± 0,7	6,8 ± 2,5	17,1 ± 1,4	9,4 ± 1,5
Biodégradation	760,6 ± 5,1	57,9 ± 9,2	2,4 ± 0,8	11,5 ± 2,3	25,1 ± 3,3	18,8 ± 4,7
Atténuation 1 an	759,1 ± 5,0	45,7 ± 6,2	5,8 ± 0,8	13,5 ± 1,7	35,3 ± 4,1	0,0 ± 0,0
Atténuation 2 ans	762,6	50,3 ± 9,1	0,4 ± 0,6	10,6 ± 3,7	29,5 ± 5,3	9,7 ± 0,5
Coke T0	861,0 ± 1,6	0,05 ± 0,03				
Oxydation 60J	855,7 ± 1,2					
Oxydation 120J	853,0 ± 1,7					
Oxydation 180J	845,9 ± 17,2					
Atténuation 1 an	856,8 ± 5,7	0,03 ± 0,00				
Atténuation 2 ans	851,1	0,04 ± 0,01				

Annexe 1

<i>(mg.g⁻¹)</i>	<i>TOC</i>	<i>MOE</i>	<i>Aliphatiques</i>	<i>Aromatiques</i>	<i>Polaires</i>	<i>Macromolécules</i>
Homécourt T0	100,1 ±1,4	42,4 ± 2,1	2,0 ± 0,9	8,5 ± 0,6	18,9 ± 1,5	6,2 ± 0,5
Oxydation 60J	108,7	31,5	0,7	4,0	18,2	8,5
Oxydation 120J	95,8	32,0	2,1	4,3	19,9	5,7
Oxydation 180J	93,8	31,9 ± 1,02	0,8 ± 0,2	4,0 ± 0,7	14,8 ± 0,1	12,4 ± 0,0
Biodégradation		26,3 ± 2,8	0,1 ± 0,1	5,7 ± 0,8	12,8 ± 1,5	7,7 ± 0,9
Atténuation 1 an		34,5 ± 3,2	4,3 ± 0,9	8,7 ± 1,0	23,7 ± 2,7	0,0 ± 0,0
Atténuation 2 ans		32,6 ± 0,9	0,9 ± 0,2	10,8 ± 1,7	19,0 ± 1,0	2,0 ± 2,0

Teneurs en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ des composés quantifiés dans le goudron de houille

Goudron $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0		Oxydation 60J		Oxydation 120J		Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans	
Naphtalène	976,5	± 149,1	198,9	± 189,8	191,6	± 116,9	614,2	± 146,1	0,0	± 0,0	126,0	± 13,2	43,6	± 9,1
Acénaphthylène	756,7	± 53,6	51,5	± 2,3	21,6	± 0,9	17,7	± 5,1	330,9	± 103,9	656,8	± 16,2	541,1	± 25,6
Acénaphthène	23,1	± 2,9	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0
Biphényl	69,7	± 3,7	32,7	± 6,2	34,7	± 2,4	46,9	± 6,3	18,0	± 4,9	36,5	± 1,1	27,9	± 1,2
Phénalène	28,8	± 3,1	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	20,3	± 5,1	14,5	± 0,1	31,4	± 3,4
Fluorène	562,1	± 26,4	23,5	± 2,2	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	385,6	± 93,1	564,4	± 8,4	508,1	± 40,1
Phénanthrène	1662,3	± 178,1	1387,7	± 20,0	1371,3	± 56,0	1256,1	± 183,9	1464,6	± 349,4	1991,6	± 58,4	1979,1	± 203,1
Anthracène	580,5	± 82,6	147,5	± 5,9	84,7	± 2,5	82,7	± 18,9	510,8	± 148,7	740,0	± 26,9	572,8	± 28,8
Cyclopent(def)phénanthrène	146,0	± 16,2	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	127,7	± 31,8	185,4	± 5,1	175,4	± 15,8
Fluoranthène	1135,4	± 136,3	973,3	± 28,9	977,6	± 24,8	881,5	± 132,4	974,6	± 243,3	1369,9	± 42,5	1413,8	± 155,7
Pyrène	877,2	± 112,1	650,4	± 20,6	572,1	± 24,6	508,5	± 82,4	768,4	± 207,7	1162,9	± 31,9	1081,7	± 106,0
Indène phénylméthylène	6,9	± 1,4	6,2	± 0,2	5,9	± 0,2	5,3	± 1,1	7,5	± 1,7	11,7	± 0,5	9,2	± 1,4
Phénylnaphtalène	46,3	± 7,6	40,0	± 0,7	40,4	± 0,4	36,0	± 5,4	43,0	± 10,2	61,8	± 2,3	57,9	± 6,0
Benzo(de)anthracène	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	9,7	± 2,0	0,0	± 0,0
Benzo(ghi)fluoranthène	72,6	± 8,0	54,3	± 4,2	49,6	± 1,3	54,3	± 8,4	54,8	± 15,6	224,5	± 6,9	87,4	± 7,9
Cyclopenta(cd)pyrène	157,6	± 13,9	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	43,4	± 11,9	72,6	± 3,6	150,1	± 11,6
Benzo(c)phénanthrène	35,2	± 4,4	31,4	± 0,4	29,9	± 1,0	25,7	± 3,6	11,6	± 3,7	43,9	± 3,2	44,8	± 4,3
Benzo(a)anthracène	355,8	± 46,1	216,3	± 8,6	174,4	± 12,4	156,8	± 28,2	298,4	± 86,5	468,3	± 15,0	424,5	± 33,5
Chrysène	303,0	± 21,0	269,3	± 7,9	262,3	± 9,0	246,3	± 38,6	253,9	± 81,5	420,1	± 11,8	397,3	± 46,5
Naphthacène	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	4,9	± 5,7	0,0	± 0,0
Terphényl	17,0	± 1,8	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0
Benzo(bc)acéanthrylène	81,0	± 4,3	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	64,3	± 18,8	118,3	± 2,8	102,4	± 8,5
Benzo(b)fluoranthène	285,6	± 22,3	278,3	± 7,7	290,6	± 2,1	217,1	± 40,4	184,6	± 46,7	273,7	± 8,5	281,1	± 34,8
Benzo(k)fluoranthène	114,9	± 7,2	106,7	± 1,5	106,6	± 0,8	82,6	± 13,1	74,4	± 19,9	111,5	± 2,9	116,4	± 14,5
Benzo(a)fluoranthène	67,6	± 4,0	30,5	± 1,5	19,2	± 0,7	19,5	± 0,7	49,4	± 14,2	97,7	± 1,4	76,1	± 10,4
Benzo(e)pyrène	187,3	± 28,2	148,9	± 4,7	148,7	± 2,8	139,4	± 25,2	155,6	± 40,8	189,4	± 4,5	240,2	± 30,6
Benzo(a)pyrène	297,7	± 37,8	50,1	± 6,2	26,0	± 3,8	17,8	± 3,5	253,8	± 65,8	331,0	± 7,1	389,6	± 42,9
Pérylène	84,7	± 12,4	26,0	± 2,5	17,1	± 1,1	14,0	± 2,2	70,6	± 18,5	89,2	± 1,9	110,4	± 10,6
Binaphtalène	39,0	± 2,8	28,6	± 0,6	28,3	± 0,9	17,8	± 2,7	26,7	± 7,0	42,0	± 1,0	44,8	± 4,7
HAP-264	43,5	± 4,6	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	33,8	± 9,8	51,4	± 1,2	65,5	± 8,0
IndenoFluoranthène	25,2	± 3,7	14,3	± 0,4	15,0	± 0,3	12,7	± 1,8	11,6	± 3,3	16,9	± 0,5	27,8	± 3,7
Dibenzo(ghik)fluoranthène	46,9	± 6,8	38,1	± 2,0	39,4	± 0,4	31,1	± 5,4	37,4	± 9,8	52,0	± 1,9	65,4	± 7,3
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	271,0	± 43,3	200,8	± 6,0	196,3	± 1,9	167,9	± 33,2	234,1	± 60,8	336,4	± 8,5	349,3	± 45,2
Benzo(g,h,i)peryène	152,7	± 11,1	92,6	± 1,5	84,0	± 0,5	62,1	± 11,3	103,2	± 27,4	150,7	± 4,0	160,4	± 20,4
Anthanthène	49,8	± 5,1	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	34,9	± 10,0	70,0	± 2,5	65,1	± 4,8

Annexe 1

Goudron $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0		Oxydation 60J		Oxydation 120J		Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans	
Dihydroxypropiophénone	46,0	$\pm 20,5$	15,8	$\pm 2,6$	8,5	$\pm 1,1$	8,5	$\pm 2,0$	46,8	$\pm 11,2$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Indénone	0,0	$\pm 0,0$	2,0	$\pm 0,4$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Acétonaphtone	0,0	$\pm 0,0$	2,8	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	8,7	$\pm 0,8$
9H-fluorénone	9,5	$\pm 8,9$	527,7	$\pm 67,1$	613,8	$\pm 13,4$	596,9	$\pm 88,9$	18,3	$\pm 4,5$	16,2	$\pm 1,4$	30,6	$\pm 3,3$
Dihydrocyclobutanaphtalénone	8,9	$\pm 4,2$	1,5	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	6,4	$\pm 2,0$	13,2	$\pm 0,7$	16,4	$\pm 0,3$
Azafluorénone	0,0	$\pm 0,0$	8,2	$\pm 0,8$	6,7	$\pm 0,4$	6,3	$\pm 0,8$	7,3	$\pm 2,5$	0,0	$\pm 0,0$	12,6	$\pm 1,0$
Périnaphténone	28,7	$\pm 10,5$	6,1	$\pm 0,2$	14,9	$\pm 0,6$	18,6	$\pm 0,9$	22,3	$\pm 7,2$	38,3	$\pm 1,4$	44,9	$\pm 4,3$
Anthrone	0,0	$\pm 0,0$	39,9	$\pm 3,0$	45,4	$\pm 1,2$	61,3	$\pm 10,1$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Naphthopyranone	0,0	$\pm 0,0$	8,0	$\pm 0,9$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	18,0	$\pm 6,2$	0,0	$\pm 0,0$	27,2	$\pm 2,6$
Xanthone	0,0	$\pm 0,0$	11,3	$\pm 0,0$	17,4	$\pm 2,0$	21,7	$\pm 1,4$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Naphthopyranedione	0,0	$\pm 0,0$	16,3	$\pm 12,5$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Cyclopenta(def)phénanthrenone	0,0	$\pm 0,0$	282,9	$\pm 3,3$	287,4	$\pm 7,0$	249,3	$\pm 36,9$	21,1	$\pm 6,5$	27,6	$\pm 0,8$	30,7	$\pm 1,8$
Anthraquinone	70,2	$\pm 21,4$	122,1	$\pm 8,8$	143,0	$\pm 5,8$	145,9	$\pm 23,8$	45,0	$\pm 10,7$	89,6	$\pm 5,9$	165,8	$\pm 2,8$
Phénanthridinone	0,0	$\pm 0,0$	6,3	$\pm 3,9$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Acridinone	0,0	$\pm 0,0$	5,0	$\pm 2,4$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	21,5	$\pm 6,0$	13,3	$\pm 0,5$	48,0	$\pm 5,5$
Azapyrénone	42,6	$\pm 18,0$	18,5	$\pm 7,7$	17,9	$\pm 0,8$	25,2	$\pm 4,4$	43,4	$\pm 11,9$	40,7	$\pm 3,2$	93,9	$\pm 23,4$
Phénanthropyranone	0,0	$\pm 0,0$	17,9	$\pm 2,0$	21,9	$\pm 1,2$	30,4	$\pm 3,7$	19,2	$\pm 6,2$	30,3	$\pm 1,0$	32,0	$\pm 3,1$
Benzofluorénone	16,0	$\pm 27,8$	390,9	$\pm 19,2$	366,8	$\pm 1,6$	330,8	$\pm 38,9$	46,3	$\pm 14,7$	30,7	$\pm 1,4$	32,5	$\pm 3,7$
Benzanthrone	42,5	$\pm 18,7$	5,1	$\pm 0,1$	46,6	$\pm 2,1$	51,1	$\pm 7,4$	39,9	$\pm 12,2$	134,9	$\pm 5,7$	224,3	$\pm 27,6$
Naphthacénone	0,0	$\pm 0,0$	36,4	$\pm 1,0$	26,1	$\pm 1,0$	32,6	$\pm 2,2$	0,0	$\pm 0,0$	56,9	$\pm 1,8$	87,0	$\pm 8,8$
Naphthacénedione	0,0	$\pm 0,0$	6,7	$\pm 1,3$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	21,1	$\pm 6,8$	0,0	$\pm 0,0$	28,3	$\pm 3,1$
Hydroxybenzanthrone	0,0	$\pm 0,0$	9,6	$\pm 0,2$	0,0	$\pm 0,0$	8,5	$\pm 12,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Cyclopenta(def)chrysonone	61,8	$\pm 40,9$	264,4	$\pm 49,1$	234,3	$\pm 5,9$	223,1	$\pm 33,5$	88,6	$\pm 27,0$	152,4	$\pm 7,6$	276,5	$\pm 33,4$
Benzanthracénedione	0,0	$\pm 0,0$	53,2	$\pm 25,5$	43,7	$\pm 2,9$	38,1	$\pm 9,3$	19,2	$\pm 6,1$	0,0	$\pm 0,0$	30,0	$\pm 0,9$
Indenoanthracénone	0,0	$\pm 0,0$	160,0	$\pm 3,9$	90,1	$\pm 0,9$	62,6	$\pm 9,7$	45,7	$\pm 15,0$	90,8	$\pm 3,9$	97,3	$\pm 16,2$
Benzonaphthacénedione	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	22,5	$\pm 6,9$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
Somme cétones	326,2	$\pm 170,1$	2018,7	$\pm 6,1$	1984,4	$\pm 18,7$	1910,8	$\pm 263,9$	552,7	$\pm 163,3$	735,0	$\pm 33,9$	1286,6	$\pm 138,0$
Naphtalénecarboxaldéhyde	0,0	$\pm 0,0$	18,5	$\pm 0,9$	24,4	$\pm 0,9$	10,3	$\pm 4,8$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$
(méthylphényl)benzaldéhyde	32,8	$\pm 7,3$	34,3	$\pm 1,7$	26,1	$\pm 1,0$	20,1	$\pm 2,9$	32,8	$\pm 8,3$	44,2	$\pm 1,0$	57,9	$\pm 6,7$
Somme aldéhydes	32,8	$\pm 7,3$	52,8	$\pm 0,8$	50,5	$\pm 0,1$	30,4	$\pm 1,9$	32,8	$\pm 8,3$	44,2	$\pm 1,0$	57,9	$\pm 6,7$
TMS Benzoate	6,5	$\pm 5,6$	4,1	$\pm 2,0$	3,5	$\pm 1,8$	0,0	$\pm 0,0$	6,4	$\pm 2,1$	12,8	$\pm 2,1$	10,5	$\pm 0,6$
Acide-Fluorène 9 carboxylique	60,6	$\pm 5,2$	1,7	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	38,6	$\pm 11,9$	90,4	$\pm 2,7$	76,3	$\pm 10,5$
Somme acides	67,1	$\pm 4,1$	5,8	$\pm 2,0$	3,5	$\pm 1,8$	0,0	$\pm 0,0$	45,0	$\pm 13,8$	103,3	$\pm 4,0$	86,7	$\pm 11,1$

Goudron $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TO			Oxydation 60J			Oxydation 120J			Oxydation 180J			Biodégradation			Atténuation 1 an			Atténuation 2 ans		
O-crésol monoTMS	6,1	$\pm 10,6$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	7,1	$\pm 2,0$	15,3	$\pm 3,1$	7,4	$\pm 10,5$			
M-crésol monoTMS	15,8	$\pm 27,4$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	17,3	$\pm 1,7$	58,0	$\pm 19,9$	53,4	$\pm 7,7$			
P-crésol monoTMS	19,7	$\pm 17,1$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	10,9	$\pm 1,0$	32,4	$\pm 9,4$	22,5	$\pm 5,9$			
BenzoyloxyTMS	0,0	$\pm 0,0$	2,5	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	15,8	$\pm 2,1$			
Diméthylphénol monoTMS	12,0	$\pm 4,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	8,9	$\pm 2,5$	33,7	$\pm 8,3$	49,0	$\pm 10,0$			
Dihydroxypropiophénone	46,0	$\pm 20,5$	15,8	$\pm 2,6$	8,5	$\pm 1,1$	8,5	$\pm 1,1$	8,5	$\pm 1,1$	8,5	$\pm 1,1$	46,8	$\pm 11,2$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Fluoréol	16,3	$\pm 1,1$	13,3	$\pm 0,4$	13,3	$\pm 0,3$	13,3	$\pm 0,3$	9,0	$\pm 1,4$	9,0	$\pm 1,4$	10,6	$\pm 2,9$	14,0	$\pm 0,5$	18,6	$\pm 1,7$			
Phénétrol	0,0	$\pm 0,0$	50,6	$\pm 2,4$	55,0	$\pm 1,2$	55,0	$\pm 1,2$	52,8	$\pm 9,8$	52,8	$\pm 9,8$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Anthrol TMS	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	17,0	$\pm 5,3$	0,0	$\pm 0,0$	28,0	$\pm 4,0$			
Benzacéphanthylénol	186,0	$\pm 19,9$	139,6	$\pm 4,5$	140,2	$\pm 2,7$	140,2	$\pm 2,7$	103,1	$\pm 12,7$	103,1	$\pm 12,7$	156,3	$\pm 42,0$	243,1	$\pm 4,8$	299,6	$\pm 34,3$			
Hydroxybenzanthrone	0,0	$\pm 0,0$	9,6	$\pm 0,2$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	8,5	$\pm 12,0$	8,5	$\pm 12,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Somme alcools	301,9	$\pm 68,5$	231,3	$\pm 5,1$	216,9	$\pm 5,3$	216,9	$\pm 5,3$	181,9	$\pm 38,0$	181,9	$\pm 38,0$	274,8	$\pm 67,0$	396,4	$\pm 43,8$	494,3	$\pm 60,9$			
Dibenzofurane	409,2	$\pm 19,0$	288,9	$\pm 14,7$	291,8	$\pm 5,7$	291,8	$\pm 5,7$	270,8	$\pm 43,4$	270,8	$\pm 43,4$	224,0	$\pm 56,6$	362,1	$\pm 8,0$	306,7	$\pm 27,6$			
C ₁ -dibenzofurane	98,6	$\pm 7,9$	78,8	$\pm 1,4$	78,9	$\pm 1,5$	78,9	$\pm 1,5$	69,1	$\pm 9,6$	69,1	$\pm 9,6$	78,7	$\pm 19,1$	109,1	$\pm 2,9$	104,7	$\pm 10,0$			
Benzonaphthofurane	118,4	$\pm 29,2$	89,0	$\pm 2,0$	87,5	$\pm 2,5$	87,5	$\pm 2,5$	86,4	$\pm 14,3$	86,4	$\pm 14,3$	111,5	$\pm 27,8$	163,5	$\pm 4,7$	168,5	$\pm 19,8$			
méthylphénanthrofurane	21,2	$\pm 4,5$	22,6	$\pm 0,7$	20,3	$\pm 0,9$	20,3	$\pm 0,9$	26,4	$\pm 3,8$	26,4	$\pm 3,8$	19,9	$\pm 5,6$	34,8	$\pm 6,7$	31,9	$\pm 4,0$			
Benzobisbenzofuran	8,0	$\pm 5,8$	5,7	$\pm 0,2$	5,7	$\pm 0,0$	5,7	$\pm 0,0$	6,8	$\pm 0,9$	6,8	$\pm 0,9$	10,2	$\pm 3,0$	19,1	$\pm 0,9$	18,7	$\pm 1,7$			
Pyranofurane	19,3	$\pm 8,3$	5,5	$\pm 0,2$	3,3	$\pm 0,3$	3,3	$\pm 0,3$	6,4	$\pm 0,9$	6,4	$\pm 0,9$	25,0	$\pm 7,1$	30,6	$\pm 0,8$	42,8	$\pm 4,7$			
Somme oxarènes	674,7	$\pm 66,5$	490,4	$\pm 19,3$	487,5	$\pm 10,9$	487,5	$\pm 10,9$	465,9	$\pm 72,9$	465,9	$\pm 72,9$	469,4	$\pm 118,6$	719,2	$\pm 20,3$	673,3	$\pm 67,8$			
Benzothiophène	16,7	$\pm 4,3$	0,9	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	4,4	$\pm 1,5$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Cyclopentathiopyrane	7,1	$\pm 0,2$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	3,8	$\pm 1,4$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
C ₁ -benzothiophène	7,8	$\pm 1,9$	0,6	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
DBThiophène	40,7	$\pm 16,0$	1,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	26,3	$\pm 6,9$	81,0	$\pm 2,5$	85,0	$\pm 9,9$			
Naphthothiophène	4,6	$\pm 0,8$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	2,8	$\pm 0,9$	10,4	$\pm 0,5$	12,8	$\pm 0,9$			
C ₁ -dibenzothiophène	9,0	$\pm 2,7$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	3,0	$\pm 0,9$	0,0	$\pm 0,0$	4,6	$\pm 0,3$			
Dibenzothiophène oxyde	30,4	$\pm 2,3$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	27,0	$\pm 7,3$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Dibenzothiophène dioxyde	38,5	$\pm 15,5$	54,6	$\pm 1,6$	57,1	$\pm 5,2$	57,1	$\pm 5,2$	62,9	$\pm 8,1$	62,9	$\pm 8,1$	35,7	$\pm 10,1$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Benzonaphthothiophène	46,8	$\pm 4,5$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	38,1	$\pm 10,9$	68,5	$\pm 4,1$	66,8	$\pm 7,0$			
Benzonaphthothiophène dioxyde	28,0	$\pm 15,2$	96,3	$\pm 7,9$	93,8	$\pm 2,1$	93,8	$\pm 2,1$	102,4	$\pm 13,1$	102,4	$\pm 13,1$	25,1	$\pm 8,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Benzo(b)thiophène-phenanthrène	17,8	$\pm 3,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	17,6	$\pm 5,5$	4,0	$\pm 0,2$	18,0	$\pm 1,4$			
C ₁ -benzothiophène dioxyde	0,0	$\pm 0,0$	1,8	$\pm 0,1$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	2,8	$\pm 0,8$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$			
Somme thiaarènes	247,5	$\pm 55,8$	155,3	$\pm 6,3$	150,9	$\pm 7,2$	150,9	$\pm 7,2$	165,3	$\pm 21,2$	165,3	$\pm 21,2$	186,7	$\pm 53,7$	163,9	$\pm 3,3$	187,1	$\pm 19,4$			

Annexe 1

Goudron $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TO					Oxydation 60J		Oxydation 120J		Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans	
Quinoline/Isoquinoline	106,6	± 4,2	72,8	± 16,2	46,3	± 4,0	54,6	± 9,9	57,5	± 14,0	122,7	± 33,0	87,5	± 0,8			
C ₁ -quinoline	90,6	± 47,4	31,7	± 4,8	8,5	± 0,2	10,9	± 1,2	96,8	± 28,8	148,3	± 29,1	174,8	± 10,4			
C ₂ -quinoline	27,9	± 17,4	10,2	± 0,6	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	75,1	± 24,3	83,2	± 23,2	115,4	± 19,4			
C ₃ -quinoline	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	20,5	± 6,7	28,0	± 2,9	32,1	± 2,8			
Phénylpyridine	0,0	± 0,0	7,8	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	11,7	± 3,6	14,2	± 0,6	34,4	± 3,0			
Naphtalène carbonitrile	110,5	± 12,3	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	114,4	± 26,7	127,9	± 2,9	190,4	± 3,0			
Biphényldicarbonitrile	4,6	± 1,3	19,3	± 0,2	12,0	± 1,7	13,0	± 2,1	18,9	± 5,2	30,5	± 1,5	45,3	± 5,3			
Azafluorène	12,2	± 5,8	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	15,2	± 4,6	34,8	± 1,7	68,3	± 7,9			
Azafluorénone	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	7,3	± 2,5	0,0	± 0,0	12,6	± 1,0			
Aminofluorénone	15,6	± 9,9	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0			
Carbazole	219,9	± 21,0	55,7	± 3,9	24,5	± 4,4	25,7	± 6,7	223,9	± 64,6	426,2	± 15,7	387,5	± 39,3			
Phénylisoquinoline	7,2	± 12,5	3,7	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	11,1	± 3,5	13,6	± 0,4	17,7	± 1,8			
Benzoquinoline	150,5	± 55,6	97,9	± 0,1	75,8	± 1,6	100,6	± 11,5	148,2	± 39,3	300,1	± 17,5	351,5	± 36,2			
Acridine	82,0	± 13,8	46,9	± 2,1	32,8	± 7,4	26,5	± 2,9	66,1	± 17,1	100,0	± 5,5	171,3	± 18,3			
C ₁ -Carbazole	35,3	± 9,8	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	35,8	± 16,0	58,8	± 1,6	92,0	± 10,1			
Pyrolocarbazole	18,9	± 4,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	18,9	± 5,5	49,5	± 1,6	50,2	± 4,6			
C ₁ -benzoquinoline	101,0	± 81,7	33,5	± 0,3	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	151,3	± 9,2	0,0	± 0,0			
C ₂ -179	0,0	± 0,0	2,6	± 0,1	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	52,2	± 16,9	24,4	± 0,6	79,2	± 7,8			
Anthracènediamine	20,8	± 4,9	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	15,4	± 4,4	12,8	± 0,4	13,6	± 0,8			
Acénaphthopyridine	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0			
Aza-202	178,9	± 55,7	146,7	± 2,2	97,7	± 9,4	87,9	± 22,6	225,7	± 62,0	271,4	± 20,7	555,5	± 43,6			
Diazafluoranthène	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0			
Benzoquinolinedione	0,0	± 0,0	5,0	± 0,3	3,3	± 0,4	8,0	± 1,3	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0			
Benzocarbazole	226,8	± 21,4	55,1	± 2,1	33,0	± 2,0	20,1	± 3,0	209,4	± 68,8	294,4	± 27,5	431,6	± 39,7			
Phénanthridinone	0,0	± 0,0	6,3	± 3,9	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0			
Acridinone	0,0	± 0,0	5,0	± 2,4	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	21,5	± 6,0	13,3	± 0,5	48,0	± 5,5			
Azapyrène	0,0	± 0,0	18,5	± 7,7	17,9	± 0,8	25,2	± 4,4	43,4	± 11,9	40,7	± 3,2	93,9	± 23,4			
Benzoacridine	177,3	± 59,7	125,4	± 0,9	91,9	± 5,1	87,6	± 17,5	177,8	± 50,9	222,6	± 7,6	384,6	± 38,5			
C ₁ -benzacridine	37,6	± 28,6	6,8	± 0,5	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	37,9	± 12,0	46,9	± 1,8	113,8	± 10,3			
Calycanine	0,0	± 0,0	4,5	± 0,3	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	12,0	± 3,8	14,2	± 0,4	19,8	± 2,2			
Indolobenzazépine	0,0	± 0,0	10,6	± 0,0	6,6	± 0,5	9,5	± 1,4	0,0	± 0,0	16,3	± 0,7	0,0	± 0,0			
Azabenzopyrène	240,9	± 119,5	102,8	± 10,4	53,1	± 1,2	83,5	± 24,0	283,8	± 84,4	345,2	± 11,3	561,1	± 60,4			
Dibenzoacridine	73,4	± 33,6	40,9	± 2,4	26,3	± 0,8	17,2	± 4,4	96,6	± 28,3	114,3	± 2,4	270,6	± 39,1			
Dibenzocarbazole	0,0	± 0,0	7,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	38,1	± 14,7	138,1	± 16,2	37,5	± 2,9			
9-(indol-3-yl)-acridine	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	0,0	± 0,0	39,2	± 10,5			
Somme azaarènes	1938,5	± 583,3	916,8	± 0,2	529,6	± 27,6	570,3	± 112,9	2135,0	± 562,3	3243,6	± 190,4	4479,5	± 445,1			

Teneurs en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ des composés quantifiés dans le bitume routier

Bitume $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0	Oxydation 60J	Oxydation 120J	Oxydation 180J	Biodégradation	Atténuation 1 an	Atténuation 2 ans
n-C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,2 ± 3,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,6 ± 1,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,5 ± 1,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₄	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₅	0,8 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₆	1,1 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,0 ± 1,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₇	0,9 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Pristane	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₈	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,2 ± 0,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Phytane	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,7 ± 1,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₉	0,8 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,0	4,8 ± 0,3	0,0 ± 0,0	5,1 ± 0,6
n-C ₂₀	2,2 ± 0,2	0,6 ± 0,9	0,0 ± 0,0	1,1 ± 0,3	6,2 ± 0,3	0,0 ± 0,0	6,9 ± 0,4
n-C ₂₁	1,8 ± 0,0	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	7,5 ± 0,7	4,5 ± 0,7	9,7 ± 0,9
n-C ₂₂	4,2 ± 0,4	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,8 ± 1,5	8,5 ± 0,4	5,5 ± 0,7	13,0 ± 0,4
n-C ₂₃	4,7 ± 0,8	2,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1	3,7 ± 1,3	10,0 ± 0,5	6,6 ± 0,6	15,2 ± 1,0
n-C ₂₄	6,5 ± 1,2	3,2 ± 0,5	2,8 ± 0,1	4,9 ± 2,2	12,4 ± 0,9	7,6 ± 1,0	18,4 ± 0,4
n-C ₂₅	6,4 ± 1,5	3,3 ± 0,5	2,7 ± 0,0	5,5 ± 2,2	14,4 ± 0,5	8,7 ± 0,9	22,3 ± 2,6
n-C ₂₆	8,3 ± 3,2	3,9 ± 0,3	3,7 ± 0,4	6,1 ± 2,2	18,3 ± 0,2	9,3 ± 0,9	27,7 ± 3,6
n-C ₂₇	9,6 ± 0,9	4,7 ± 0,2	4,6 ± 0,4	7,7 ± 3,0	20,4 ± 2,0	10,6 ± 1,1	30,4 ± 0,4
n-C ₂₈	10,7 ± 1,8	5,1 ± 0,3	4,7 ± 0,1	8,6 ± 3,3	22,9 ± 0,7	13,3 ± 1,0	33,3 ± 0,3
n-C ₂₉	13,0 ± 3,0	6,1 ± 0,6	5,2 ± 0,1	9,5 ± 3,9	25,3 ± 1,5	14,2 ± 1,7	38,0 ± 1,2
n-C ₃₀	14,1 ± 2,8	6,8 ± 0,5	5,4 ± 0,4	11,6 ± 4,9	26,2 ± 2,6	15,0 ± 0,9	42,1 ± 2,4
n-C ₃₁	13,8 ± 3,0	6,6 ± 1,0	5,8 ± 0,7	11,2 ± 4,8	30,4 ± 1,5	16,8 ± 1,9	41,6 ± 0,8
n-C ₃₂	15,1 ± 3,8	7,5 ± 0,8	6,6 ± 0,1	11,6 ± 4,2	31,6 ± 0,5	17,7 ± 1,8	42,7 ± 0,9
n-C ₃₃	13,5 ± 2,1	6,7 ± 0,5	5,7 ± 0,0	12,0 ± 4,0	23,8 ± 2,9	19,6 ± 2,4	43,3 ± 4,3
n-C ₃₄	13,4 ± 0,1	6,8 ± 0,7	6,3 ± 1,2	14,0 ± 5,9	28,3 ± 2,8	19,4 ± 2,1	34,4 ± 8,7
n-C ₃₅	14,4 ± 2,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	14,0 ± 5,3	28,1 ± 3,8	20,5 ± 1,8	40,4 ± 1,3
n-C ₃₆	14,0 ± 2,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	27,7 ± 4,1	0,0 ± 0,0	40,3 ± 3,9
n-C ₃₇	16,5 ± 4,2	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	31,6 ± 5,0	0,0 ± 0,0	42,4 ± 0,9
n-C ₃₈	6,8 ± 9,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	31,5 ± 2,7	0,0 ± 0,0	42,3 ± 2,9
n-C ₃₉	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	37,4 ± 2,6	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Somme	192,6 ± 23,6	67,3 ± 3,9	59,2 ± 3,8	125,7 ± 49,2	460,8 ± 31,9	189,3 ± 18,7	589,3 ± 34,5

Annexe 1

Bitume $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0	Oxydation 60J			Oxydation 120J			Oxydation 180J			Biodégradation			Atténuation	
														1 an	2 ans
17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane	3,7 ± 0,7	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,4 ± 1,2	5,5 ± 0,7	6,4 ± 0,6	5,9 ± 0,1								
17 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	5,6 ± 1,4	3,9 ± 0,5	3,4 ± 0,0	3,5 ± 1,6	10,9 ± 1,0	8,5 ± 1,1	10,5 ± 0,2								
17 α (H), 21 β -30-Norhopane	13,2 ± 3,0	12,0 ± 1,7	10,8 ± 0,8	8,9 ± 3,7	33,1 ± 2,5	18,6 ± 1,9	32,0 ± 0,9								
18 α (H) norneohopane	4,7 ± 1,2	2,7 ± 0,3	2,5 ± 0,2	2,9 ± 1,4	6,3 ± 0,6	7,5 ± 0,9	6,7 ± 0,2								
17 α (H), 21 β (H)-hopane	12,3 ± 2,5	10,8 ± 1,2	9,3 ± 0,0	9,7 ± 4,4	30,8 ± 4,0	18,0 ± 1,9	29,0 ± 1,4								
17 α (H)-30-nor-29-homohopane	4,6 ± 1,0	3,1 ± 0,4	2,5 ± 0,3	4,7 ± 2,4	7,3 ± 1,3	8,8 ± 0,4	8,2 ± 1,0								
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	8,6 ± 2,3	6,9 ± 1,2	6,0 ± 0,2	7,3 ± 3,5	19,0 ± 2,4	14,8 ± 1,2	18,4 ± 0,7								
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	6,8 ± 2,0	5,2 ± 0,5	4,6 ± 0,2	6,3 ± 3,0	14,0 ± 1,8	13,4 ± 1,1	14,5 ± 1,3								
gammacerane	7,9 ± 2,1	6,1 ± 1,0	5,4 ± 0,2	7,0 ± 3,5	11,6 ± 2,1	14,4 ± 1,7	16,2 ± 1,1								
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-bishomohopane	7,5 ± 1,6	5,7 ± 0,8	4,9 ± 0,0	7,3 ± 3,5	16,8 ± 2,1	15,1 ± 1,4	16,6 ± 0,5								
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-bishomohopane	6,7 ± 1,5	4,2 ± 0,5	4,1 ± 0,6	6,7 ± 3,2	13,9 ± 2,3	14,1 ± 1,0	14,2 ± 0,7								
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-trishomohopane	7,7 ± 1,6	5,5 ± 0,7	4,8 ± 0,1	7,4 ± 3,6	7,5 ± 1,4	15,4 ± 1,6	5,2 ± 0,3								
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-trishomohopane	7,0 ± 1,8	4,3 ± 0,5	3,8 ± 0,3	6,8 ± 3,4	4,1 ± 1,2	14,3 ± 1,5	1,8 ± 0,1								
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-tetrakishomohopane	8,4 ± 1,8	5,7 ± 0,9	4,8 ± 0,3	9,2 ± 4,6	15,7 ± 1,2	16,5 ± 2,1	17,1 ± 0,1								
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-tetrakishomohopane	7,1 ± 1,9	4,3 ± 0,6	3,9 ± 0,4	8,5 ± 4,4	11,7 ± 0,5	14,6 ± 1,2	14,1 ± 0,9								
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-pentakishomohopane	10,0 ± 2,2	6,8 ± 1,0	6,1 ± 0,4	11,4 ± 5,7	19,9 ± 1,2	20,0 ± 1,9	21,9 ± 1,0								
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-pentakishomohopane	8,6 ± 2,8	5,5 ± 0,9	4,7 ± 0,2	10,2 ± 5,2	14,7 ± 0,8	18,1 ± 1,9	17,9 ± 1,0								
Somme hopanes	130,5 ± 31,3	95,1 ± 12,9	83,7 ± 4,4	120,2 ± 58,3	242,7 ± 26,7	238,6 ± 23,3	250,3 ± 9,5								
UCM (m/z 57)	1400,9 ± 133,7	730,6 ± 35,4	649,8 ± 29,1	951,5 ± 404,0	3429,0 ± 49,7	1671,0 ± 341,0	3957,4 ± 478,3								

Teneurs en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ des composés quantifiés dans le charbon

Charbon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0	Oxydation 60J			Oxydation 120J			Oxydation 180J			Biodégradation			Atténuation 1		Atténuation 2	
Naphtalène	39,4 ± 22,4	12,7 ± 4,5	10,3 ± 2,8	24,4 ± 1,3	41,4 ± 1,8	80,0 ± 2,5	51,5 ± 15,3										
Biphényl	10,1 ± 2,2	5,7 ± 0,3	5,1 ± 0,3	4,4 ± 1,9	7,8 ± 0,3	10,2 ± 0,8	7,5 ± 2,6										
Acénaphthylène	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,2	7,2 ± 1,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0										
Fluorène	9,3 ± 2,9	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,4 ± 0,9	4,1 ± 0,5	4,8 ± 1,3										
Diphénylméthane	4,2 ± 0,8	0,9 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,3	3,6 ± 0,2	2,9 ± 0,7										
Phénanthrène	41,8 ± 5,9	19,7 ± 0,0	18,7 ± 0,5	17,0 ± 2,2	62,1 ± 14,1	32,3 ± 1,6	32,0 ± 7,4										
Anthracène	1,8 ± 1,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	25,3 ± 15,0	0,2 ± 0,3	1,5 ± 0,9										
Fluoranthène	5,2 ± 0,9	2,5 ± 0,0	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,3	9,2 ± 3,7	4,6 ± 0,7	4,3 ± 1,3										
Pyrène	3,5 ± 0,8	2,9 ± 0,0	2,6 ± 0,1	2,3 ± 0,3	7,6 ± 3,9	4,7 ± 0,3	3,4 ± 1,1										
Benzo(a)anthracène	11,1 ± 2,0	4,2 ± 0,0	3,4 ± 0,2	3,0 ± 0,3	8,9 ± 0,1	7,3 ± 0,6	7,3 ± 1,3										
Phénylnaphthalène	5,7 ± 1,4	4,2 ± 0,0	4,1 ± 0,2	3,9 ± 0,3	4,4 ± 0,2	5,4 ± 0,2	3,7 ± 0,9										
Chrysène	11,2 ± 2,1	3,8 ± 0,0	3,8 ± 0,2	3,5 ± 0,5	9,3 ± 0,4	6,8 ± 0,4	8,1 ± 1,3										
Benzo(b)fluoranthène	8,8 ± 2,2	7,8 ± 0,0	6,8 ± 0,6	6,3 ± 0,4	7,3 ± 1,0	12,3 ± 1,5	6,9 ± 1,1										
Benzo(k)fluoranthène	5,1 ± 1,8	4,0 ± 0,1	3,3 ± 0,4	3,0 ± 0,1	4,7 ± 0,7	10,6 ± 1,4	4,0 ± 0,7										
Benzo(a)fluoranthène	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	10,6 ± 1,4	0,0 ± 0,0										
Benzo(e)pyrène	12,9 ± 2,3	10,6 ± 0,0	9,6 ± 0,6	8,9 ± 0,6	10,2 ± 1,2	8,5 ± 0,7	10,2 ± 1,6										
Benzo(a)pyrène	10,6 ± 2,3	7,4 ± 0,0	6,4 ± 0,4	5,8 ± 0,3	8,7 ± 1,0	7,2 ± 0,7	8,2 ± 1,4										
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	11,0 ± 4,3	2,2 ± 0,0	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	10,8 ± 1,6	8,1 ± 1,1	9,0 ± 1,5										
Benzo(g,h,i)peryène	14,2 ± 4,3	4,4 ± 0,0	3,8 ± 0,4	3,6 ± 0,2	14,4 ± 2,0	14,2 ± 1,7	11,6 ± 1,8										
Dibenzo(a,h)anthracène	14,9 ± 5,9	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	14,7 ± 2,2	13,9 ± 1,9	12,2 ± 1,9										
Somme	220,6 ± 45,2	96,2 ± 4,4	82,3 ± 6,9	89,8 ± 6,2	264,8 ± 28,0	244,6 ± 15,1	188,9 ± 44,1										

Annexe 1

Charbon	T0	Oxydation 60J	Oxydation 120J	Oxydation 180J	Biodégradation	Atténuation 1 an	Atténuation 2 ans
$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$							
C ₄ -benzène	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,2 ± 0,7	6,1 ± 0,7	2,9 ± 1,3
C ₁ -naphthalène	83,1 ± 37,8	60,1 ± 18,7	51,9 ± 8,7	66,2 ± 0,6	90,5 ± 4,8	142,4 ± 6,5	99,3 ± 28,7
C ₂ -naphthalène	97,1 ± 35,4	77,1 ± 24,1	60,6 ± 6,6	53,9 ± 3,5	108,9 ± 3,9	282,4 ± 16,1	103,0 ± 29,7
C ₁ -biphényl	14,8 ± 2,3	2,5 ± 0,0	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	11,4 ± 0,7	12,9 ± 1,1	10,4 ± 3,3
Propylnaphthalène	1,5 ± 1,0	1,4 ± 0,7	1,1 ± 0,3	1,2 ± 0,2	4,0 ± 0,2	5,8 ± 0,9	2,0 ± 0,2
C ₃ -naphthalène	81,0 ± 30,7	55,7 ± 13,1	41,7 ± 2,4	29,6 ± 3,9	88,3 ± 10,1	175,0 ± 11,2	78,5 ± 20,8
C ₁ -propylnaphthalène	0,8 ± 0,7	3,1 ± 1,4	2,4 ± 0,6	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,7	10,6 ± 2,3	3,7 ± 0,5
C ₂ -biphényl	11,5 ± 2,1	3,4 ± 0,0	3,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1	10,1 ± 1,1	10,2 ± 1,1	8,7 ± 2,2
C ₁ -fluorène	21,4 ± 2,2	3,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	13,5 ± 1,1	10,0 ± 0,8	10,8 ± 2,6
C ₂ -fluorène	17,7 ± 3,4	2,5 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	17,3 ± 4,9	8,4 ± 0,5	9,4 ± 2,0
C ₄ -biphényl	0,0 ± 0,0	10,3 ± 1,1	8,2 ± 0,1	8,3 ± 3,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
C ₁ -178	74,9 ± 8,1	60,5 ± 0,1	52,8 ± 1,2	43,2 ± 6,1	67,1 ± 2,4	69,4 ± 2,8	55,0 ± 12,5
C ₂ -178	71,1 ± 8,9	52,4 ± 0,3	35,6 ± 9,4	29,6 ± 5,8	64,3 ± 2,3	66,9 ± 8,7	48,7 ± 10,1
C ₃ -178	33,4 ± 9,1	28,0 ± 1,5	16,7 ± 0,1	12,8 ± 2,9	35,6 ± 3,0	41,6 ± 2,1	26,7 ± 7,5
C ₄ -178	6,1 ± 1,7	2,8 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,9 ± 0,3	10,6 ± 0,8	5,3 ± 1,6
C ₁ -202	16,0 ± 8,3	15,0 ± 0,9	12,4 ± 0,2	10,0 ± 1,2	9,8 ± 1,5	28,6 ± 1,4	8,4 ± 2,3
C ₂ -202	21,6 ± 6,2	21,7 ± 0,6	13,5 ± 0,2	9,4 ± 0,8	17,0 ± 1,9	36,4 ± 2,3	15,0 ± 4,7
C ₁ -228	40,3 ± 7,6	18,2 ± 1,0	15,0 ± 0,0	11,6 ± 0,7	35,4 ± 1,9	32,8 ± 3,1	28,7 ± 6,5
C ₂ -228	38,1 ± 10,3	18,8 ± 0,0	12,8 ± 3,8	11,2 ± 1,7	34,3 ± 4,7	41,0 ± 2,2	32,4 ± 6,8
Somme	630,1 ± 89,5	436,4 ± 59,8	329,9 ± 26,0	294,0 ± 29,2	618,6 ± 9,9	991,2 ± 56,0	548,8 ± 143,3

Annexe 1

Charbon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0					1 an					
	Oxydation 60J	Oxydation 120J	Oxydation 180J	Biodégradation	Atténuation	Oxydation 60J	Oxydation 120J	Oxydation 180J	Biodégradation	Atténuation	Atténuation 2 ans
C ₁ -acétophénone	0,0 ± 0,0	2,9 ± 0,6	18,6 ± 1,5	4,1 ± 0,5	4,2 ± 0,5	4,6 ± 0,2	2,9 ± 0,6	18,6 ± 1,5	4,1 ± 0,5	4,2 ± 0,5	4,2 ± 0,8
C ₂ -acétophénone	0,0 ± 0,0	4,2 ± 0,6	19,2 ± 7,3	3,9 ± 0,5	3,0 ± 0,3	7,6 ± 0,3	4,2 ± 0,6	19,2 ± 7,3	3,9 ± 0,5	3,0 ± 0,3	3,5 ± 0,6
C ₁ -naphtalènedione	0,0 ± 0,0	5,2 ± 0,6	27,4 ± 1,0	0,0 ± 0,0	8,3 ± 0,9	0,0 ± 0,0	5,2 ± 0,6	27,4 ± 1,0	0,0 ± 0,0	8,3 ± 0,9	8,6 ± 1,2
Hydroxy(hydroxyéthyl)- diméthoxynaphthoquinone	0,0 ± 0,0	17,5 ± 1,1	137,3 ± 60,5	52,7 ± 10,6	35,7 ± 8,0	14,4 ± 5,3	17,5 ± 1,1	137,3 ± 60,5	52,7 ± 10,6	35,7 ± 8,0	82,0 ± 29,9
9H-fluorénone	0,0 ± 0,0	11,0 ± 0,4	39,7 ± 4,1	7,3 ± 0,7	7,4 ± 0,3	8,9 ± 4,0	11,0 ± 0,4	39,7 ± 4,1	7,3 ± 0,7	7,4 ± 0,3	7,8 ± 1,5
acétophénone TMS oxy	20,3 ± 3,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	23,7 ± 1,8	16,7 ± 1,4	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	23,7 ± 1,8	16,7 ± 1,4	20,3 ± 4,9
Méthanone diphényl	0,0 ± 0,0	6,7 ± 0,7	33,2 ± 0,4	4,1 ± 0,5	3,2 ± 0,3	4,5 ± 0,9	6,7 ± 0,7	33,2 ± 0,4	4,1 ± 0,5	3,2 ± 0,3	3,8 ± 0,7
Méthanone(4- méthylphényl)phényl	0,0 ± 0,0	2,1 ± 0,2	8,4 ± 0,6	5,9 ± 0,1	35,7 ± 8,0	0,0 ± 0,0	2,1 ± 0,2	8,4 ± 0,6	5,9 ± 0,1	35,7 ± 8,0	6,2 ± 1,6
Acétonaphtone	0,0 ± 0,0	10,0 ± 1,9	34,2 ± 4,9	4,3 ± 0,6	3,4 ± 0,3	3,8 ± 0,0	10,0 ± 1,9	34,2 ± 4,9	4,3 ± 0,6	3,4 ± 0,3	4,0 ± 0,6
C ₁ -acétonaphtone	0,0 ± 0,0	13,1 ± 1,4	45,8 ± 13,3	3,9 ± 0,5	2,7 ± 0,3	21,6 ± 2,8	13,1 ± 1,4	45,8 ± 13,3	3,9 ± 0,5	2,7 ± 0,3	3,4 ± 0,6
Anthrone	0,0 ± 0,0	29,6 ± 2,7	38,8 ± 4,7	11,9 ± 1,4	10,3 ± 1,1	35,9 ± 0,8	29,6 ± 2,7	38,8 ± 4,7	11,9 ± 1,4	10,3 ± 1,1	13,2 ± 2,5
Xanthone	10,2 ± 1,0	8,3 ± 0,6	41,2 ± 3,3	14,2 ± 1,7	11,9 ± 1,1	13,7 ± 0,4	8,3 ± 0,6	41,2 ± 3,3	14,2 ± 1,7	11,9 ± 1,1	12,2 ± 2,0
Benzocoumarine	9,7 ± 0,9	7,2 ± 0,6	26,3 ± 2,0	13,1 ± 1,6	5,1 ± 0,2	11,5 ± 0,4	7,2 ± 0,6	26,3 ± 2,0	13,1 ± 1,6	5,1 ± 0,2	10,8 ± 2,0
Antraquinone	0,0 ± 0,0	5,1 ± 0,4	21,7 ± 1,3	9,2 ± 1,0	7,5 ± 1,1	0,0 ± 0,0	5,1 ± 0,4	21,7 ± 1,3	9,2 ± 1,0	7,5 ± 1,1	7,9 ± 1,2
Dihydrodibenzoxépinone	0,0 ± 0,0	40,2 ± 0,2	173,8 ± 12,8	84,5 ± 11,1	59,8 ± 6,1	66,5 ± 2,9	40,2 ± 0,2	173,8 ± 12,8	84,5 ± 11,1	59,8 ± 6,1	70,5 ± 11,8
Phénanthropyranone	10,8 ± 0,6	9,5 ± 0,9	36,6 ± 1,9	15,1 ± 1,8	12,4 ± 0,9	14,6 ± 0,7	9,5 ± 0,9	36,6 ± 1,9	15,1 ± 1,8	12,4 ± 0,9	12,6 ± 1,8
Benzanthrone	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	46,2 ± 44,8	11,2 ± 1,9	8,8 ± 1,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	46,2 ± 44,8	11,2 ± 1,9	8,8 ± 1,0	12,8 ± 1,9
Benzofluorénone	0,0 ± 0,0	15,5 ± 1,3	57,5 ± 3,4	7,5 ± 6,6	17,1 ± 1,6	17,8 ± 7,7	15,5 ± 1,3	57,5 ± 3,4	7,5 ± 6,6	17,1 ± 1,6	10,1 ± 1,5
C ₂ -antraquinone	0,0 ± 0,0	5,8 ± 0,9	32,4 ± 1,1	9,9 ± 1,3	8,1 ± 1,0	0,0 ± 0,0	5,8 ± 0,9	32,4 ± 1,1	9,9 ± 1,3	8,1 ± 1,0	9,2 ± 1,4
Naphtacénone	0,0 ± 0,0	95,8 ± 18,9	250,0 ± 59,8	18,0 ± 6,6	23,0 ± 5,8	0,0 ± 0,0	95,8 ± 18,9	250,0 ± 59,8	18,0 ± 6,6	23,0 ± 5,8	33,0 ± 5,5
Somme cétones	51,1 ± 0,8	289,8 ± 34,1	1088,2 ± 202,7	304,2 ± 16,6	284,4 ± 21,7	225,4 ± 23,8	289,8 ± 34,1	1088,2 ± 202,7	304,2 ± 16,6	284,4 ± 21,7	336,1 ± 74,0
C ₂ -benzaldéhyde	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	16,2 ± 1,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 v0,0	0,0 ± 0,0	16,2 ± 1,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Benzaldéhyde 4TMSoxy	0,0 ± 0,0	34,4 ± 1,3	30,1 ± 2,7	3,8 ± 0,6	5,1 ± 0,3	40,3 ± 0,8	34,4 ± 1,3	30,1 ± 2,7	3,8 ± 0,6	5,1 ± 0,3	4,4 ± 0,8
Naphtalène carboxaldéhyde	0,0 ± 0,0	14,8 ± 0,7	101,5 ± 5,5	7,8 ± 2,6	13,8 ± 1,8	18,4 ± 0,7	14,8 ± 0,7	101,5 ± 5,5	7,8 ± 2,6	13,8 ± 1,8	11,6 ± 2,1
Méthylphénylbenzaldéhyde	62,3 ± 8,5	3,2 ± 0,6	15,4 ± 0,0	58,7 ± 3,5	48,1 ± 2,4	7,6 ± 0,4	3,2 ± 0,6	15,4 ± 0,0	58,7 ± 3,5	48,1 ± 2,4	48,7 ± 10,9
C ₁ -Naphtalène carboxaldéhyde	0,0 ± 0,0	17,1 ± 1,8	141,1 ± 10,5	19,7 ± 4,7	17,3 ± 1,5	0,0 ± 0,0	17,1 ± 1,8	141,1 ± 10,5	19,7 ± 4,7	17,3 ± 1,5	21,6 ± 3,6
Dibenzofurancarboxaldéhyde	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,9 ± 3,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,9 ± 3,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Somme aldéhydes	62,3 ± 8,5	69,5 ± 4,3	293,0 ± 22,1	90,0 ± 4,3	84,3 ± 3,4	66,3 ± 0,4	69,5 ± 4,3	293,0 ± 22,1	90,0 ± 4,3	84,3 ± 3,4	86,2 ± 17,4

Annexe 1

Charbon	T0	Oxydation 60J	Oxydation 120J	Oxydation 180J	Biodégradation	Atténuation 1 an	Atténuation 2 ans
$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$							
n-C11	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	29,2 ± 17,3	22,7 ± 0,7	43,4 ± 23,4
n-C12	0,0 ± 0,0	5,7 ± 1,4	4,2 ± 0,4	11,6 ± 2,7	33,6 ± 14,1	21,7 ± 1,2	44,5 ± 23,1
n-C13	14,5 ± 3,3	8,2 ± 1,8	6,9 ± 0,1	12,3 ± 2,2	40,8 ± 10,5	20,9 ± 1,5	51,2 ± 23,9
n-C14	16,4 ± 3,6	11,4 ± 1,4	10,2 ± 0,0	13,6 ± 2,0	51,2 ± 8,0	22,7 ± 2,8	58,0 ± 28,0
n-C15	16,4 ± 3,6	13,2 ± 0,7	11,8 ± 0,2	13,6 ± 0,8	57,7 ± 4,2	21,6 ± 3,4	60,7 ± 30,6
n-C16	15,6 ± 3,5	14,2 ± 0,7	13,2 ± 0,4	17,6 ± 0,5	66,4 ± 1,5	21,6 ± 2,9	63,4 ± 33,2
n-C17	16,8 ± 3,7	16,4 ± 0,7	15,6 ± 1,1	17,4 ± 1,4	78,4 ± 2,1	20,9 ± 2,4	72,5 ± 39,8
Pristane	21,2 ± 4,5	23,7 ± 0,5	20,5 ± 0,2	18,7 ± 1,0	109,4 ± 2,8	29,3 ± 2,2	94,6 ± 45,2
n-C18	16,3 ± 4,0	16,1 ± 0,0	15,0 ± 0,4	16,0 ± 0,2	72,6 ± 1,1	20,1 ± 2,2	62,8 ± 30,2
Phytane	3,5 ± 1,3	4,0 ± 0,2	3,8 ± 0,1	3,5 ± 0,0	20,2 ± 1,3	5,6 ± 0,3	16,0 ± 6,6
n-C19	16,2 ± 4,1	17,1 ± 0,2	15,2 ± 0,1	15,8 ± 0,1	75,6 ± 1,2	19,5 ± 1,6	59,7 ± 24,6
n-C20	15,3 ± 3,7	15,8 ± 0,6	14,1 ± 0,1	14,6 ± 0,3	69,5 ± 0,7	18,4 ± 0,5	54,2 ± 20,9
n-C21	15,1 ± 3,7	16,1 ± 0,0	14,7 ± 0,1	14,6 ± 0,4	71,5 ± 0,5	18,9 ± 0,9	55,2 ± 19,8
n-C22	13,8 ± 4,0	14,8 ± 0,7	12,5 ± 0,5	13,4 ± 0,5	63,0 ± 0,3	16,8 ± 0,7	50,1 ± 16,7
n-C23	13,3 ± 3,6	14,7 ± 0,3	12,4 ± 0,1	13,4 ± 0,5	64,1 ± 1,2	17,0 ± 0,8	50,9 ± 16,0
n-C24	12,6 ± 3,8	14,0 ± 0,3	11,6 ± 0,2	12,4 ± 0,5	59,4 ± 0,9	15,8 ± 0,5	47,0 ± 15,9
n-C25	12,2 ± 3,6	14,1 ± 0,5	11,7 ± 0,0	12,4 ± 0,5	61,1 ± 1,1	15,9 ± 0,5	48,9 ± 15,2
n-C26	11,1 ± 3,1	12,5 ± 0,8	10,9 ± 0,4	11,3 ± 0,7	55,3 ± 0,7	15,0 ± 0,4	44,8 ± 14,1
n-C27	11,2 ± 3,0	12,1 ± 0,0	10,7 ± 0,0	10,5 ± 0,3	54,2 ± 1,8	15,0 ± 0,3	42,6 ± 14,7
n-C28	8,5 ± 1,8	9,1 ± 0,4	8,1 ± 0,3	8,2 ± 0,6	41,8 ± 0,7	11,6 ± 0,3	32,9 ± 13,0
n-C29	8,4 ± 1,8	9,4 ± 0,5	8,3 ± 0,0	8,0 ± 0,3	41,5 ± 1,1	12,0 ± 0,6	33,9 ± 13,5
n-C30	5,1 ± 1,2	5,8 ± 0,2	5,1 ± 0,3	4,8 ± 0,1	25,3 ± 1,4	8,2 ± 0,8	19,1 ± 8,0
n-C31	4,7 ± 1,0	5,4 ± 0,4	4,3 ± 0,1	4,0 ± 0,8	21,1 ± 1,0	9,2 ± 0,9	16,2 ± 5,8
n-C32	3,1 ± 0,5	4,1 ± 0,0	3,3 ± 0,1	2,8 ± 0,6	12,2 ± 0,9	0,0 ± 0,0	9,4 ± 2,9
n-C33	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,1 ± 0,1	7,4 ± 0,7	7,8 ± 1,0	5,7 ± 2,1
n-C34	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,9 ± 0,7	6,0 ± 0,8	6,2 ± 1,6
n-C35	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,4 ± 1,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C36	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,5 ± 0,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C37	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,9 ± 0,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Somme	271,0 ± 66,4	278,0 ± 10,0	243,9 ± 1,0	272,7 ± 0,4	1311,1 ± 46,1	414,1 ± 23,3	1143,9 ± 489,0

Annexe 1

Charbon $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TO				Oxydation 60J		Oxydation		Biodégradation		Atténuation	
	T0	Oxydation 60J	Oxydation 120J	Oxydation 180J	180J	1 an	2 ans	1 an	2 ans			
Pentylcyclohexane	1,6 ± 0,8	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,0 ± 0,0	4,1 ± 2,4	4,3 ± 0,1	6,2 ± 2,7	4,1 ± 0,2	6,6 ± 3,5			
Hexylcyclohexane	1,9 ± 0,5	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,2 ± 0,3	4,5 ± 1,5	4,1 ± 0,2	6,6 ± 3,5	4,4 ± 0,3	7,1 ± 2,3			
Heptylcyclohexane	2,5 ± 0,6	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,1	0,7 ± 0,3	6,6 ± 1,2	4,4 ± 0,3	7,8 ± 2,9	5,0 ± 0,2	7,6 ± 2,6			
Octylcyclohexane	2,9 ± 0,7	2,5 ± 0,2	2,3 ± 0,0	1,2 ± 0,2	8,9 ± 0,7	4,5 ± 0,4	6,5 ± 2,4	4,2 ± 0,3	6,0 ± 2,3			
Nonylcyclohexane	3,3 ± 0,3	3,0 ± 0,2	2,8 ± 0,0	1,5 ± 0,1	9,3 ± 0,6	4,5 ± 0,4	4,2 ± 0,3	3,4 ± 0,3	4,2 ± 1,6			
Decylcyclohexane	2,3 ± 0,6	3,2 ± 0,0	2,6 ± 0,1	1,4 ± 0,0	8,7 ± 0,3	4,2 ± 0,3	6,0 ± 2,3	2,5 ± 0,2	5,1 ± 1,9			
Undecylcyclohexane	1,5 ± 0,5	1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	7,0 ± 0,4	4,5 ± 0,2	4,0 ± 1,2	2,9 ± 0,1	4,4 ± 1,1			
Dodecylcyclohexane	0,8 ± 0,4	1,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	5,8 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,0 ± 1,2	2,8 ± 0,1	3,5 ± 1,0			
Tridecylcyclohexane	2,4 ± 0,5	3,1 ± 0,2	2,3 ± 0,3	1,4 ± 0,1	7,2 ± 0,3	4,5 ± 0,2	4,0 ± 1,2	2,7 ± 0,2	3,6 ± 1,3			
Tetradecylcyclohexane	1,2 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,9 ± 0,0	5,7 ± 0,6	2,9 ± 0,1	4,4 ± 1,1	2,8 ± 0,1	3,8 ± 0,8			
Pentadecylcyclohexane	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,8 ± 0,1	5,4 ± 0,3	2,8 ± 0,1	4,4 ± 1,1	2,8 ± 0,1	4,5 ± 1,7			
Hexadecylcyclohexane	1,4 ± 0,2	1,8 ± 0,0	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,0	4,6 ± 0,3	2,7 ± 0,2	3,5 ± 1,0	2,8 ± 0,3	3,8 ± 0,8			
Heptadecylcyclohexane	1,2 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,8 ± 0,0	4,7 ± 0,5	2,8 ± 0,7	3,6 ± 1,3	3,0 ± 0,2	4,2 ± 1,3			
Octadecylcyclohexane	1,4 ± 0,3	1,7 ± 0,0	1,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0	4,6 ± 0,4	2,9 ± 0,3	3,8 ± 0,8	4,0 ± 0,4	89,0 ± 31,4			
Nonadecylcyclohexane	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	5,3 ± 0,4	2,8 ± 0,3	4,5 ± 1,7	10,7 ± 0,4	23,9 ± 6,1			
Eicocylcyclohexane	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,0	0,9 ± 0,1	5,2 ± 0,5	3,0 ± 0,2	3,8 ± 0,8	18,0 ± 0,4	40,9 ± 11,3			
Heneicosylcyclohexane	1,7 ± 0,3	2,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1	5,6 ± 0,3	4,0 ± 0,4	4,2 ± 1,3	4,5 ± 0,5	6,4 ± 1,7			
Somme cycloalcanes	29,0 ± 6,8	31,8 ± 1,3	28,1 ± 0,7	15,4 ± 0,9	103,2 ± 2,5	60,9 ± 4,4	89,0 ± 31,4	60,9 ± 4,4	89,0 ± 31,4			
17β(H)-22,29,30-trisnorhopane	5,2 ± 1,3	12,0 ± 0,6	10,7 ± 0,0	4,1 ± 0,4	20,3 ± 0,8	10,7 ± 0,4	23,9 ± 6,1	10,7 ± 0,4	23,9 ± 6,1			
17α(H), 21β -30-Norhopane	8,1 ± 2,3	20,1 ± 0,4	18,3 ± 0,4	7,3 ± 0,7	45,2 ± 2,0	18,0 ± 0,4	40,9 ± 11,3	18,0 ± 0,4	40,9 ± 11,3			
17β(H), 21α(H)-normoretane	1,9 ± 0,2	3,5 ± 0,1	2,9 ± 0,2	1,2 ± 0,1	8,4 ± 0,9	4,5 ± 0,5	6,4 ± 1,7	4,5 ± 0,5	6,4 ± 1,7			
17α(H), 21β(H)-hopane	10,1 ± 2,5	25,4 ± 1,3	22,6 ± 0,1	9,1 ± 0,8	56,8 ± 3,2	22,2 ± 0,8	51,3 ± 14,2	22,2 ± 0,8	51,3 ± 14,2			
22S-17α(H), 21β(H)-30-homohopane	5,8 ± 1,4	13,2 ± 0,6	11,7 ± 0,3	5,1 ± 0,5	33,1 ± 1,6	13,6 ± 0,7	27,1 ± 7,5	13,6 ± 0,7	27,1 ± 7,5			
22R-17α(H), 21β(H)-30-homohopane	4,3 ± 0,8	9,5 ± 0,6	8,2 ± 0,2	3,8 ± 0,3	24,4 ± 1,0	10,8 ± 0,6	19,7 ± 6,0	10,8 ± 0,6	19,7 ± 6,0			
22S-17α(H), 21β(H)-30-bishomohopane	3,8 ± 0,8	8,5 ± 0,3	7,2 ± 0,2	3,5 ± 0,2	22,2 ± 1,5	10,5 ± 0,7	18,4 ± 5,8	10,5 ± 0,7	18,4 ± 5,8			
22R-17α(H), 21β(H)-30-bishomohopane	2,9 ± 0,6	6,0 ± 0,4	5,3 ± 0,2	2,8 ± 0,2	17,2 ± 1,2	8,9 ± 0,6	13,9 ± 3,8	8,9 ± 0,6	13,9 ± 3,8			
22S-17α(H), 21β(H)-30-trishomohopane	2,7 ± 0,3	4,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1	2,3 ± 0,2	17,1 ± 1,4	8,3 ± 0,8	10,6 ± 2,6	8,3 ± 0,8	10,6 ± 2,6			
22R-17α(H), 21β(H)-30-trishomohopane	2,3 ± 0,1	3,9 ± 0,0	3,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	14,3 ± 1,6	7,5 ± 0,8	8,6 ± 2,6	7,5 ± 0,8	8,6 ± 2,6			
Somme hopanes	47,1 ± 10,3	106,9 ± 4,4	93,9 ± 2,0	41,1 ± 3,5	259,0 ± 14,4	115,2 ± 6,1	220,8 ± 61,5	115,2 ± 6,1	220,8 ± 61,5			

Teneurs en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ des composés quantifiés dans le sol de Homécourt

Homécourt	T0		Oxydation		Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans	
	60J	120J	Oxydation	Oxydation	Oxydation	Oxydation	Biodégradation	Atténuation 1 an	Atténuation 2 ans			
Indène	49,0 ± 16,1	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	12,5 ± 1,4	6,5 ± 0,9	35,7 ± 2,8				
Naphtalène	5,0 ± 2,9	1,4	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	2,8 ± 2,5	1,7 ± 1,2	2,3 ± 0,8				
Acénaphthylène	207,1 ± 33,4	194,0	133,9	108,2	± 14,1	187,7 ± 28,4	205,7 ± 15,0	438,1 ± 38,2				
Acénaphthène	189,7 ± 43,7	0,0	0,0	0,0	± 0,0	43,9 ± 6,1	174,6 ± 16,1	144,7 ± 12,4				
Biphényl	7,9 ± 1,9	3,7	3,9	3,7	± 0,4	3,3 ± 0,7	7,1 ± 0,9	4,9 ± 1,1				
Phénalène	10,8 ± 5,7	7,3	3,3	2,7	± 0,3	10,2 ± 1,4	0,0 ± 0,0	16,7 ± 1,1				
Fluorène	159,5 ± 16,5	14,0	13,2	16,7	± 0,8	62,9 ± 8,7	149,5 ± 10,5	139,7 ± 10,6				
Diphénylméthane	19,1 ± 3,4	0,0	0,0	0,0	± 0,0	0,0 ± 0,0	10,1 ± 0,6	0,0 ± 0,0				
Diphényl butane	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	± 0,0	0,0 ± 0,0	4,5 ± 0,2	0,0 ± 0,0				
Benz(a)azulène	33,7 ± 10,0	12,5	6,6	5,6	± 0,5	46,9 ± 7,0	0,0 ± 0,0	47,4 ± 1,2				
Phénanthrène	327,3 ± 41,8	250,3	283,0	234,7	± 25,2	123,6 ± 17,6	310,1 ± 5,5	304,6 ± 16,1				
Anthracène	131,0 ± 27,7	63,9	43,8	52,6	± 7,5	114,5 ± 11,2	103,7 ± 4,1	147,8 ± 15,2				
Cyclopenta(def)phénanthrène	13,5 ± 2,0	0,0	0,0	0,0	± 0,0	3,8 ± 0,8	12,7 ± 0,9	10,6 ± 1,3				
Fluoranthène	148,2 ± 19,5	103,3	118,2	91,3	± 5,0	58,1 ± 8,2	145,4 ± 11,2	141,9 ± 8,0				
Pyrène	91,1 ± 14,2	49,6	61,7	40,3	± 4,4	47,5 ± 4,4	101,6 ± 9,3	95,9 ± 5,6				
Indène phénylméthylène	10,1 ± 4,7	4,5	5,4	4,1	± 0,5	2,1 ± 0,4	8,0 ± 0,1	6,4 ± 0,3				
Phénylnaphtalène	18,7 ± 8,4	0,0	6,0	4,5	± 0,5	3,0 ± 0,6	13,9 ± 1,2	7,9 ± 0,6				
Benzylnaphtalène	8,8 ± 4,4	0,0	0,0	0,0	± 0,0	0,6 ± 0,1	4,8 ± 0,4	1,2 ± 0,2				
Benzofluorène	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	± 0,0	0,0 ± 0,0	26,1 ± 3,7	0,0 ± 0,0				
Cyclopenta(cd)pyrène	4,5 ± 1,8	0,0	0,0	0,0	± 0,0	6,1 ± 0,4	8,3 ± 0,9	7,2 ± 0,4				
Benzo(ghi)fluoranthène	8,1 ± 1,7	7,4	7,9	5,9	± 0,4	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,2	1,8 ± 0,1				
Benzo(c)phénanthrène	7,3 ± 0,9	5,0	5,2	3,7	± 0,3	3,6 ± 0,6	7,2 ± 0,7	6,2 ± 0,2				
Benzo(a)anthracène	48,8 ± 7,0	16,9	21,5	12,9	± 1,7	27,8 ± 5,3	52,5 ± 5,9	46,3 ± 2,6				
Chrysène	48,6 ± 6,2	37,6	41,8	35,8	± 4,0	28,8 ± 4,7	53,7 ± 4,6	49,2 ± 2,3				
Naphthacène	4,2 ± 1,2	0,0	0,0	0,0	± 0,0	0,0 ± 0,0	3,4 ± 0,6	0,0 ± 0,0				
Benzo(b)fluoranthène	45,1 ± 9,0	39,6	43,9	36,6	± 3,0	30,7 ± 4,6	40,0 ± 4,1	37,2 ± 0,6				
Benzo(k)fluoranthène	19,1 ± 3,5	13,0	15,0	12,7	± 1,0	12,5 ± 1,9	19,6 ± 1,8	15,0 ± 0,3				
Benzo(a)fluoranthène	8,6 ± 0,8	0,0	0,0	0,0	± 0,0	5,4 ± 0,7	11,9 ± 1,1	6,3 ± 0,1				
Benzo(e)pyrène	30,5 ± 4,3	23,8	25,1	25,9	± 2,2	27,2 ± 4,1	26,6 ± 3,4	31,8 ± 0,9				
Benzo(a)pyrène	37,3 ± 4,7	9,2	9,1	9,1	± 1,1	29,6 ± 4,5	31,3 ± 4,4	36,3 ± 0,8				
Pérylène	12,4 ± 2,6	0,0	0,0	0,0	± 0,0	10,3 ± 1,5	11,4 ± 1,2	12,6 ± 0,0				

Annexe 1

Homécourt	T0		Oxydation		Oxydation		Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans		
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		60J	120J											ans
Binaphtalène	12,1 ± 1,7	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	8,8 ± 1,4	19,1 ± 2,0	10,0 ± 1,2							
Dibenzo(ghik)fluoranthène	11,2 ± 2,5	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	9,3 ± 1,2	10,5 ± 0,9	10,7 ± 0,1							
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	37,3 ± 6,9	27,5	29,3	29,3	28,1 ± 3,0	37,0 ± 5,5	40,1 ± 4,4	41,3 ± 0,2							
Benzo(g,h,i)pérylène	22,7 ± 2,6	16,5	17,2	17,2	15,5 ± 1,2	16,8 ± 2,4	22,2 ± 2,4	19,0 ± 0,1							
Anthanthrène	7,7 ± 3,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	5,8 ± 0,6	10,8 ± 1,1	7,1 ± 0,2							
Benzo(g) chrysène	4,3 ± 7,4	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	6,6 ± 0,7	0,0 ± 0,0	8,0 ± 0,2							
Dibenzo(a,j)anthracène	10,9 ± 3,9	5,4	5,3	5,3	6,0 ± 0,2	8,9 ± 1,1	13,2 ± 1,1	10,4 ± 0,1							
Dibenzo(a,h)anthracène	13,1 ± 3,6	7,2	7,0	7,0	7,8 ± 0,3	10,5 ± 1,4	14,9 ± 1,3	12,3 ± 0,0							
Pentaphène	8,0 ± 5,2	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	7,6 ± 0,9	12,1 ± 1,0	9,1 ± 0,1							
Benzo(b) chrysène	11,6 ± 3,9	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	9,3 ± 1,2	13,9 ± 1,3	10,8 ± 0,1							
Picène	11,1 ± 3,8	6,1	6,0	6,0	6,8 ± 0,4	8,9 ± 1,1	13,5 ± 1,2	10,5 ± 0,0							
Benzo(a)naphtalène	7,6 ± 4,4	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	6,5 ± 0,7	0,0 ± 0,0	7,8 ± 0,2							
Dibenzopyrène	74,2 ± 37,8	23,1	23,8	23,8	29,7 ± 9,3	88,9 ± 11,1	125,1 ± 27,0	93,1 ± 4,7							
Coronène	19,5 ± 18,3	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	15,0 ± 1,6	34,7 ± 2,9	18,1 ± 0,5							
Benzodicyclobutandinaftalène	19,4 ± 33,6	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	60,9 ± 6,5	93,5 ± 5,2	68,5 ± 4,6							
Somme HAP	1975,6 ± 175,7	942,6	938,4	938,4	800,9 ± 87,3	1207,4 ± 158,2	1978,4 ± 129,6	2131,9 ± 42,3							
C ₁ -naphtalène	14,3 ± 7,3	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	4,3 ± 1,4	8,7 ± 2,7	7,0 ± 1,7							
C ₂ -naphtalène	62,2 ± 23,5	9,0	20,9	20,9	5,6 ± 2,8	13,3 ± 2,0	128,0 ± 17,4	46,0 ± 3,0							
C ₃ -naphtalène	88,7 ± 20,1	4,9	17,4	17,4	0,0 ± 0,0	16,8 ± 2,9	179,9 ± 11,9	62,8 ± 1,0							
Ethényl naphthalène	8,1 ± 8,3	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	5,0 ± 0,6	9,7 ± 0,3	11,0 ± 0,4							
Naphtalene propényl	35,1 ± 6,1	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	7,3 ± 0,8	28,2 ± 8,8	27,5 ± 2,2							
C ₁ -biphényl	4,7 ± 0,7	3,5	4,5	4,5	3,6 ± 1,4	6,6 ± 1,0	8,6 ± 0,7	15,8 ± 1,2							
C ₂ -biphényl	24,1 ± 3,2	13,4	19,7	19,7	10,6 ± 2,0	10,6 ± 1,3	31,9 ± 1,5	27,5 ± 1,5							
C ₁ -Fluorène	24,9 ± 3,6	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	10,0 ± 1,6	31,5 ± 2,4	25,3 ± 1,7							
Anthracène éthényl	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,8 ± 0,4	0,0 ± 0,0	4,5 ± 2,4							
C ₁ -178	48,2 ± 6,7	17,0	24,7	24,7	11,6 ± 4,6	16,2 ± 4,2	48,1 ± 2,6	40,2 ± 3,9							
C ₂ -178	27,1 ± 16,6	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	3,4 ± 0,9	18,2 ± 1,5	8,4 ± 1,1							
C ₁ -202	24,2 ± 11,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	7,6 ± 2,0	12,1 ± 1,5	16,0 ± 3,3							
C ₁ -228	22,4 ± 2,6	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	20,0 ± 4,4	26,3 ± 3,3	22,6 ± 1,8							
Somme alk-HAP	383,9 ± 70,1	47,8	87,0	87,0	31,4 ± 10,8	122,0 ± 22,2	531,2 ± 33,1	314,7 ± 24,4							

Annexe 1

Homécourt $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TO		Oxydation		Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans	
			60J		120J							
Di-T-Butyldihydrocyclobutanaphthalénone	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	11,5	$\pm 1,0$	0,0	$\pm 0,0$
Dihydrocyclobutanaphthalénone	29,3	$\pm 11,5$	17,0	7,9	7,3	$\pm 0,2$	13,7	$\pm 1,8$	29,2	$\pm 2,1$	38,6	$\pm 0,3$
9H-fluorénone	292,9	$\pm 54,0$	734,7	625,1	646,1	$\pm 76,3$	108,8	$\pm 22,8$	292,1	$\pm 24,0$	307,5	$\pm 20,1$
Phénindione	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	27,4	$\pm 0,3$
Péinaphthénone	0,0	$\pm 0,0$	39,4	22,8	22,2	$\pm 0,5$	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	1,4	$\pm 0,2$
Anthrone	53,6	$\pm 8,8$	17,5	42,1	37,9	$\pm 2,6$	8,9	$\pm 1,2$	46,4	$\pm 2,3$	38,5	$\pm 5,3$
Xanthone	34,4	$\pm 7,1$	68,7	31,6	37,6	$\pm 3,3$	23,2	$\pm 2,5$	0,0	$\pm 0,0$	41,9	$\pm 1,4$
Acénaphthylènedione	28,7	$\pm 25,0$	56,4	29,8	25,1	$\pm 0,1$	24,3	$\pm 2,1$	42,7	$\pm 1,5$	58,3	$\pm 5,6$
Naphtopyrane	40,2	$\pm 9,1$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	20,4	$\pm 2,1$	32,5	$\pm 2,1$	32,2	$\pm 0,6$
Hydroxyfluorénone	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	0,0	$\pm 0,0$	13,9	$\pm 0,3$	0,0	$\pm 0,0$
Naphtopyranedione	12,8	$\pm 22,1$	32,2	32,4	20,5	$\pm 0,1$	20,6	$\pm 2,2$	37,2	$\pm 6,1$	40,0	$\pm 1,6$
Cyclopenta(def)phénanthrène	36,6	$\pm 24,4$	33,7	48,1	37,6	$\pm 4,1$	42,0	$\pm 5,6$	47,8	$\pm 5,2$	75,7	$\pm 4,2$
Phénanthropyranone	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	19,5	$\pm 2,3$	0,0	$\pm 0,0$	24,9	$\pm 0,7$
Benzanthrone	8,2	$\pm 14,1$	0,0	15,6	15,7	$\pm 0,1$	0,0	$\pm 0,0$	57,1	$\pm 4,1$	0,0	$\pm 0,0$
Benzofluorénone	71,0	$\pm 15,3$	66,7	66,7	63,6	$\pm 4,1$	52,5	8,2	65,2	$\pm 3,4$	133,5	$\pm 5,9$
Anthraquinone	37,4	$\pm 10,6$	52,2	64,2	67,6	$\pm 6,5$	10,0	6,0	59,7	$\pm 3,5$	20,8	$\pm 0,4$
Benzanthracènedione	5,0	$\pm 8,6$	14,2	0,0	20,0	$\pm 4,1$	8,3	0,9	12,0	$\pm 5,9$	1,5	$\pm 0,1$
Cyclopenta(def)chrysène	54,2	$\pm 6,2$	0,0	41,6	40,8	$\pm 0,2$	46,4	9,8	34,6	$\pm 1,2$	46,4	$\pm 5,9$
Somme cétones	704,1	$\pm 64,4$	1132,7	1027,7	1042,0	$\pm 100,9$	398,5	64,7	781,9	$\pm 15,0$	888,4	$\pm 17,1$
méthylphényl benzaldéhyde	75,0	$\pm 8,3$	21,3	54,9	27,1	$\pm 6,1$	23,3	3,1	82,8	$\pm 1,1$	65,5	$\pm 22,2$
Naphtalène carboxaldéhyde	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	20,3	$\pm 0,2$
Dihydroacénaphthylène carbaldéhyde	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	0,0	0,0	0,0	$\pm 0,0$	12,0	$\pm 0,2$
Somme aldéhydes	75,0	$\pm 8,3$	21,3	54,9	27,1	$\pm 6,1$	23,3	3,1	82,8	$\pm 1,1$	97,8	$\pm 22,2$
TMS Benzoate	14,5	$\pm 4,8$	20,1	13,5	5,7	$\pm 0,1$	8,7	0,9	18,3	$\pm 2,9$	5,3	$\pm 1,1$
Acide Fluorène carboxylique	25,9	$\pm 9,7$	11,0	5,3	4,5	$\pm 0,2$	8,7	1,0	0,0	$\pm 0,0$	15,4	$\pm 0,4$
Somme acides	40,3	$\pm 14,4$	31,1	18,8	10,2	$\pm 0,3$	17,3	1,9	18,3	$\pm 2,9$	20,7	$\pm 1,5$

Annexe 1

Homécourt $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TO		Oxydation		Oxydation	Oxydation 180J		Biodégradation		Atténuation 1 an		Atténuation 2 ans	
	60J	120J	60J	120J		60J	120J						
Phénol(méthyléthyl)	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,5 ± 1,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,3 ± 0,3		
Phénol(diméthyléthyl)	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,4 ± 2,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,8 ± 0,2		
BisTMS Catéchol	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,7 ± 0,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,1 ± 0,0		
(Benzyloxy)TMS	13,5 ± 4,8	16,2	5,6	5,6	3,3 ± 0,1	3,3 ± 0,1	6,6 ± 0,7	6,6 ± 0,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	12,8 ± 3,4		
Fluoréol	30,7 ± 4,9	15,0	19,7	19,7	13,5 ± 1,7	13,5 ± 1,7	8,5 ± 1,2	8,5 ± 1,2	27,8 ± 0,4	27,8 ± 0,4	24,9 ± 1,1		
Phénéthrol	75,0 ± 17,9	33,7	54,1	54,1	42,9 ± 0,7	42,9 ± 0,7	66,1 ± 6,9	66,1 ± 6,9	34,2 ± 0,6	34,2 ± 0,6	108,5 ± 3,6		
Hydroxypyrrène	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,4 ± 0,8	6,4 ± 0,8	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0		
Somme alcools	119,2 ± 15,6	64,9	79,4	79,4	59,7 ± 2,3	59,7 ± 2,3	108,3 ± 12,5	108,3 ± 12,5	62,0 ± 0,6	62,0 ± 0,6	152,4 ± 0,9		
Dibenzofurane	176,5 ± 56,4	110,2	119,6	119,6	102,5 ± 12,5	102,5 ± 12,5	50,3 ± 7,6	50,3 ± 7,6	137,0 ± 16,7	137,0 ± 16,7	111,3 ± 12,4		
C ₁ -dibenzofurane	161,3 ± 30,5	83,4	108,9	108,9	70,7 ± 12,4	70,7 ± 12,4	41,1 ± 6,3	41,1 ± 6,3	143,0 ± 5,5	143,0 ± 5,5	127,8 ± 9,2		
Benzofurane dihydrométhylphenyl	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0		
Benzonaphthofurane	26,0 ± 3,3	8,7	9,7	9,7	10,8 ± 0,7	10,8 ± 0,7	10,6 ± 1,8	10,6 ± 1,8	23,3 ± 2,0	23,3 ± 2,0	22,0 ± 1,6		
C ₁ -phénanthrofurane	5,5 ± 0,7	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	9,2 ± 1,5	9,2 ± 1,5	12,8 ± 2,4	12,8 ± 2,4	12,5 ± 0,5		
Dihydrobenzocyclobutanbenzofurane	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,7 ± 0,1	5,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0		
Somme oxarènes	369,3 ± 89,0	202,3	238,2	238,2	184,0 ± 25,6	184,0 ± 25,6	111,2 ± 16,1	111,2 ± 16,1	324,4 ± 25,1	324,4 ± 25,1	273,7 ± 23,8		
Benzothiazole	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	16,2 ± 0,7		
Dibenzothiophène	20,5 ± 3,5	14,7	14,4	14,4	11,6 ± 0,4	11,6 ± 0,4	6,5 ± 1,2	6,5 ± 1,2	18,2 ± 0,3	18,2 ± 0,3	17,0 ± 1,6		
C ₁ -dibenzothiophèn	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,2	4,3 ± 0,2	4,3 ± 0,2	2,1 ± 0,1		
Thiophènediphényl	7,8 ± 0,9	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,4 ± 0,5	4,4 ± 0,5	6,4 ± 0,3	6,4 ± 0,3	6,2 ± 0,1		
Benzonaphthothiophène	12,7 ± 1,8	3,0	3,8	3,8	3,4 ± 0,5	3,4 ± 0,5	5,8 ± 1,0	5,8 ± 1,0	13,1 ± 1,4	13,1 ± 1,4	10,3 ± 0,8		
Dinaphthothiophène	20,3 ± 2,9	3,7	4,1	4,1	5,2 ± 0,7	5,2 ± 0,7	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	18,7 ± 0,8	18,7 ± 0,8	5,0 ± 4,4		
Diacénaphthothiophène	20,5 ± 5,3	8,4	8,3	8,3	12,9 ± 2,2	12,9 ± 2,2	22,1 ± 1,7	22,1 ± 1,7	22,5 ± 1,5	22,5 ± 1,5	14,8 ± 6,4		
Somme thiaarènes	81,8 ± 10,6	29,7	30,6	30,6	33,2 ± 3,8	33,2 ± 3,8	41,6 ± 4,6	41,6 ± 4,6	83,1 ± 3,6	83,1 ± 3,6	71,6 ± 5,1		

Homécourt $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	TO		Oxydation		Oxydation	Oxydation 180J		Biodégradation	Atténuation 1 an	Atténuation 2 ans
	60J	120J	60J	120J		60J	120J			
Hydrocinnamonnitrile	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	42,3 ± 1,3	0,0 ± 0,0
Indole méthylphényl	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	7,1 ± 0,9	0,0 ± 0,0	10,1 ± 0,1
C ₁ -129	20,5 ± 22,5	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	12,1 ± 1,4	61,6 ± 5,4	117,1 ± 9,0
C ₂ -129	3,5 ± 6,1	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	25,9 ± 3,0	42,3 ± 4,5	98,7 ± 1,1
Naphtalène carbonitrile	24,4 ± 3,9	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	10,0 ± 1,4	0,0 ± 0,0	45,4 ± 9,3
Dibenzofuranamine	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,9 ± 0,3	0,0 ± 0,0	5,3 ± 0,1
Acridine	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,7 ± 0,9
Benzoquinoline	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	38,0 ± 1,5
Carbazole	9,5 ± 1,5	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	4,9 ± 1,1	7,9 ± 1,3	5,9 ± 0,6
Benzoacridine	3,8 ± 6,5	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,3 ± 0,9	8,2 ± 0,8	73,6 ± 3,3
Aza-202	21,7 ± 23,9	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	37,1 ± 4,6	0,0 ± 0,0	62,0 ± 2,3
Azadibenzopyrène	20,7 ± 4,2	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	17,0 ± 2,1	17,3 ± 1,0	19,1 ± 0,5
Somme azaarènes	104,0 ± 49,9	0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	123,4 ± 15,5	179,6 ± 10,6	476,8 ± 9,2

Annexe 1

Homécourt $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	T0	Oxydation		Oxydation 120J	Oxydation 180J	Biodégradation	Atténuation 1 an	Atténuation 2 ans
		60J	120J					
n-C ₁₁	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,1 ± 1,0	1,6 ± 0,3	0,0 ± 0,0
n-C ₁₂	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₁₃	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,3	0,0 ± 0,0	0,7 ± 0,0
n-C ₁₄	0,3 ± 0,1	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	1,2 ± 0,2
n-C ₁₅	1,3 ± 0,0	0,2	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,3
n-C ₁₆	2,3 ± 0,3	0,3	0,8	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	7,0 ± 0,9	2,5 ± 0,2	6,1 ± 0,1
n-C ₁₇	3,4 ± 0,9	0,6	1,2	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	10,9 ± 1,3	3,6 ± 0,3	10,2 ± 0,7
Pristane	1,7 ± 0,5	0,3	0,6	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	6,0 ± 0,6	2,2 ± 0,1	6,0 ± 0,3
n-C ₁₈	3,1 ± 0,3	0,7	1,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	10,8 ± 1,5	3,2 ± 0,1	10,4 ± 0,7
Phytane	1,0 ± 0,1	0,3	0,5	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	5,4 ± 0,6	1,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1
n-C ₁₉	2,2 ± 0,3	0,7	1,0	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	8,0 ± 1,2	2,7 ± 0,2	7,6 ± 0,6
n-C ₂₀	1,7 ± 0,4	0,5	0,7	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	5,3 ± 0,6	2,3 ± 0,1	5,3 ± 0,6
n-C ₂₁	1,0 ± 0,3	0,4	0,0	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	3,4 ± 0,4	1,7 ± 0,1	3,4 ± 0,2
n-C ₂₂	0,7 ± 0,1	0,5	0,0	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	2,1 ± 0,5
n-C ₂₃	0,5 ± 0,1	0,3	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,6 ± 0,2	0,0 ± 0,0	1,8 ± 0,3
n-C ₂₄	0,6 ± 0,2	0,3	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,3 ± 0,2	0,0 ± 0,0	1,2 ± 0,1
n-C ₂₅	0,4 ± 0,0	0,2	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,5 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,5 ± 0,1
n-C ₂₆	0,4 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	1,2 ± 0,0
n-C ₂₇	0,9 ± 0,1	0,4	0,0	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	0,0 ± 0,0	2,2 ± 0,0
n-C ₂₈	0,7 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	1,5 ± 0,1
n-C ₂₉	1,5 ± 0,1	0,5	0,8	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0	3,7 ± 0,5	0,0 ± 0,0	3,4 ± 0,1
n-C ₃₀	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,4 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₃₁	1,5 ± 0,1	0,5	0,9	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,0	4,1 ± 0,2	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,1
n-C ₃₂	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
n-C ₃₃	1,2 ± 0,2	0,0	0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,9 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Somme	26,6 ± 4,0	6,8	7,7	3,8 ± 0,5	3,8 ± 0,5	85,8 ± 10,6	24,0 ± 1,2	76,6 ± 3,0

ANNEXE 2

MOLECULES ET STANDARDS

INTERNES UTILISES POUR LA

QUANTIFICATION

Annexe 2

<i>Molécules quantifiées</i>	<i>Coefficients a et b</i>	<i>Standards internes</i>
	HAP	
Acénaphène	Acénaphène	Acénaphène-d10
Acénaphthylène	Acénaphthylène	Acénaphène-d10
Anthanthène	Benzo(ghi)pérylène	Pérylène-d12
Anthracène	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
Benz(a)azulène	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
Benzo(a)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Pérylène-d12
Benzo(a)naphtalène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Benzo(b)chrysène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Benzo(c)phénanthrène	Benzo(a)anthracène	Chrysène-d12
Benzo(de)anthracène	Fluoranthène	Chrysène-d12
Benzo(e)pyrène	Benzo(a)pyrène	Pérylène-d12
Benzo(g)chrysène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Benzo(ghi)fluoranthène	Benzo(a)anthracène	Chrysène-d12
Benzo(a)anthracène	Benzo(a)anthracène	Chrysène-d12
Benzo(a)pyrène	Benzo(a)pyrène	Pérylène-d12
Benzo(b)fluoranthène	Benzo(b)fluoranthène	Pérylène-d12
Benzo(g,h,i)pérylène	Benzo(ghi)pérylène	Pérylène-d12
Benzo(k)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Pérylène-d12
Benzoacéanthrylène	Chrysène	Chrysène-d12
Benzodicyclobutadinaphtalène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Benzofluorène	Pyrène	Chrysène-d12
Benzylnaphtalène	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
Binaphtalène	Benzo(a)anthracène	Pérylène-d12
Biphényl	Acénaphthylène	Acénaphène-d10
Chrysène	Chrysène	Chrysène-d12
Coronène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Cyclopent(def)phénanthrène	Fluoranthène	Phénanthrène-d10
Cyclopenta(cd)pyrène	Benzo(a)anthracène	Chrysène-d12
Dibenzo(aj)anthracène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Dibenzo(bg)phénanthrène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Dibenzo(ghik)fluoranthène	Indéno(123-cd)pyrène	Pérylène-d12
Dibenzo(a,h)anthracène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Dibenzopyrène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Diphénylbutane	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
Diphénylméthane	Acénaphthylène	Acénaphène-d10
Fluoranthène	Fluoranthène	Phénanthrène-d10
Fluorène	Fluorène	Acénaphène-d10
HAP-264	Benzo(a)pyrène	Pérylène-d12
Indène	Naphtalène	Acénaphène-d10
Indène phénylméthylène	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
Indéno(123-cd)pyrène	Indéno(123-cd)pyrène	Pérylène-d12
IndénoFluoranthène	Indéno(123-cd)pyrène	Pérylène-d12
Naphtalène	Naphtalène	Naphtalène-d8
Naphthacène	Chrysène	Chrysène-d12
Pentaphène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Pérylène	Benzo(a)pyrène	Pérylène-d12
Phénalène	Acénaphthylène	Acénaphène-d10
Phénanthrene	Phénanthrène	Phénanthrène-d10

Annexe 2

<i>Molécules quantifiées</i>	<i>Coefficients a et b</i>	<i>Standards internes</i>
Phényl Naphtalène	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
Picène	Dibenzo(ah)anthracène	Pérylène-d12
Pyrène	Pyrène	Chrysène-d12
Terphényl	Chrysène	Chrysène-d12
Alkyl-HAP		
alk-178	Phénanthrène	Phénanthrène-d10
alk-202	Pyrène	Phénanthrène-d10
alk-228	Chrysène	Chrysène-d12
alk-biphenyl	Acénaphtylène	Acénaphtène-d10
C ₁ -benzaceanthrylene	Chrysène	Pérylène-d12
C ₁ -Fluorène	Fluorène	Acénaphtène-d10
C ₁ -Naphtalène	Naphtalène	Naphtalène-d8
C ₁ -propylnaphtalène	Naphtalène	Acénaphtène-d10
C ₂ -Fluorène	Fluorène	Phénanthrène-d10
C ₂ -Naphtalène	Naphtalène	Acénaphtène-d10
C ₃ -Naphtalène	Naphtalène	Acénaphtène-d10
C ₄ -benzène	Naphtalène	Naphtalène-d8
Naphtalène éthényl	Naphtalène	Acénaphtène-d10
Naphtalène propényl	Naphtalène	Acénaphtène-d10
Cétones		
Acénaphtylènedione	Anthracènedione	Phénanthrène-d10
Acétonaphtone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Acétophénone TMS oxy	Fluorénone	Naphtalène-d8
Acridinone	Acridine	Chrysène-d12
alk-acétophénone	Fluorénone	Naphtalène-d8
Aminofluorénone	Fluorénone	Chrysène-d12
Anthraquinone	Anthraquinone	Phénanthrène-d10
Anthrone	Périnaphténone	Phénanthrène-d10
Azafluorénone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Azapyrènone	Benzanthrone	Chrysène-d12
Benzanthracènedione	Benzanthracènedione	Chrysène-d12
Benzanthrone	Benzanthrone	Chrysène-d12
Benzocoumarine	Benzanthrone	Phénanthrène-d10
Benzofluorénone	Benzanthrone	Chrysène-d12
Benzonaphtacènedione	Benzanthracènedione	Pérylène-d12
C ₁ -Acétonaphtone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
C ₁ -Naphtalènedione	Anthraquinone	Acénaphtène-d10
C ₂ -Anthraquinone	Anthraquinone	Chrysène-d12
Cyclopenta(def)chrysène	Benzanthrone	Pérylène-d12
Cyclopenta(def)phénanthrène	Benzanthrone	Chrysène-d12
Dihydrocyclobutanaphtalénone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Dihydrodibenzoxépinone	Benzanthrone	Phénanthrène-d10
Dihydroxypropiophénone*	Fluorénone	Acénaphtène-d10
Di-T-Butyldihydrocyclobutanaphtalénone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Fluorénone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Hydroxy(hydroxyéthyl)diméthoxynaphtoquinone	Anthraquinone	Acénaphtène-d10
Hydroxybenzanthrone	Benzanthrone	Chrysène-d12
Hydroxyfluorénone	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Indénoanthracénone	Benzanthrone	Pérylène-d12
Indénone	Fluorénone	Naphtalène-d8

Annexe 2

<i>Molécules quantifiées</i>	<i>Coefficients a et b</i>	<i>Standards internes</i>
Méthanone diphényl	Fluorénone	Acénaphène-d10
Méthanone(4-méthylphényl)phényl	Fluorénone	Acénaphène-d10
Naphtacènedione	Benzanthracènedione	Chrysène-d12
Naphtacénone	Benzanthrone	Chrysène-d12
Naphtopyranedione	Anthracènedione	Phénanthrène-d10
Naphtopyranone	Périnaphténone	Phénanthrène-d10
Périnaphténone	Périnaphténone	Phénanthrène-d10
Phénanthridinone	Acridine	Chrysène-d12
Phénanthropyranone	Benzanthrone	Chrysène-d12
Phénindione	Anthraquinone	Chrysène-d12
Xanthone	Périnaphténone	Phénanthrène-d10
Alcools		
O-crésol monoTMS	Fluorénone	Naphtalène-d8
M-crésol monoTMS	Fluorénone	Naphtalène-d8
P-crésol monoTMS	Fluorénone	Naphtalène-d8
Anthrol TMS	Benzanthrone	Phénanthrène-d10
Benzacéphénanthryléol	Benzanthrone	Pérylène-d12
Benzyloxy-TMS	Fluorénone	Naphtalène-d8
Bis-TMS-catéchol	Fluorénone	Naphtalène-d8
Diméthylphénol monoTMS	Fluorénone	Acénaphène-d10
Fluoréol	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Hydroxypyrène	Benzanthrone	Chrysène-d12
Phénéthrol	Benzanthrone	Phénanthrène-d10
Phénol(diméthyléthyl)	Fluorénone	Acénaphène-d10
Phénol(méthyléthyl)	Fluorénone	Naphtalène-d8
Aldéhydes		
Benzaldéhyde 4TMSoxy	Fluorénone	Naphtalène-d8
C1-Naphtalène carboxaldéhydes	Fluorénone	Acénaphène-d10
Dibenzofurane carbaldéhydes	Dibenzofurane	Phénanthrène-d10
Dihydroacénaphtylène carbaldéhyde	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Diphényl dicarboxaldéhyde	Fluorénone	Phénanthrène-d10
(Méthylphényl)benzaldéhyde	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Naphtalène carboxaldéhyde	Fluorénone	Acénaphène-d10
Acides		
Acide fluorène carboxylique	Fluorénone	Phénanthrène-d10
TMS Benzoate	Fluorénone	Naphtalène-d8
Oxaarènes		
Benzobisbenzofurane	Dibenzofurane	Chrysène-d12
Benzo furan dihydrométhylphényl	Dibenzofurane	Phénanthrène-d10
Benzonaphtofurane	Dibenzofurane	Phénanthrène-d10
C ₁ -Dibenzofurane	Dibenzofurane	Acénaphène-d10
Dibenzofurane	Dibenzofurane	Acénaphène-d10
Dihydrobenzocyclobutabenzofurane	Dibenzofurane	Phénanthrène-d10
Méthylphénanthrofurane	Dibenzofurane	Chrysène-d12
Pyranofurane	Dibenzofurane	Chrysène-d12
Thiaarènes		
Benzothiazole	Dibenzofurane	naphtalène-d8
Benzo(b)thiophène Phénanthrène	Benzanthracènedione	Pérylène-d12
Benzonaphtothiophène	Dibenzofurane	Chrysène-d12
Benzonaphtothiophène dioxyde	Benzanthracènedione	Pérylène-d12

Annexe 2

<i>Molécules quantifiées</i>	<i>Coefficients a et b</i>	<i>Standards internes</i>
Benzothiophène	Dibenzofurane	Naphtalène-d8
C ₁ -benzothiophène	Dibenzofurane	Naphtalène-d8
C ₁ -benzothiophène dioxyde	Dibenzofurane	Pérylène-d12
C1-Dibenzothiophène	Dibenzofurane	Phénanthrène-d10
Cyclopentathiopyrane	Dibenzofurane	Naphtalène-d8
Diacénaphthothiophène	Dibenzofurane	Pérylène-d12
Dibenzothiophène	Dibenzofurane	Naphtalène-d8
Dibenzothiophène dioxyde	Anthracènedione	Phénanthrène-d10
Dibenzothiophène oxyde	Fluorénone	Phénanthrène-d10
Dinaphtothiophène	Dibenzofurane	Pérylène-d12
Naphtothiophène	Dibenzofurane	Phénanthrène-d10
Thiophènediphényl	Dibenzofurane	Chrysène-d12
Azaarènes		
Acénaphtopyridine	Acridine	Chrysène-d12
Acridine	Acridine	Phénanthrène-d10
alk-benzoquinoline	Acridine	Phénanthrène-d10
alk-Quinoline	Acridine	Naphtalène-d8
Anthracènediamine	Carbazole	Phénanthrène-d10
Aza-202	Acridine	Chrysène-d12
Azabenzopyrène	Acridine	Chrysène-d12
Azadibenzopyrène	Acridine	Pérylène-d12
Azafluorène	Carbazole	Phénanthrène-d10
Benzoacridine	Acridine	Chrysène-d12
Benzocarbazole	Carbazole	Chrysène-d12
Benzoquinoline	Acridine	Phénanthrène-d10
Benzoquinoline dione	Acridine	Phénanthrène-d10
Biphényldicarbonitrile	Carbazole	Phénanthrène-d10
C ₁ -benzacridine	Acridine	Chrysène-d12
C ₁ -Carbazole	Carbazole	Phénanthrène-d10
Calycanine	Acridine	Chrysène-d12
Carbazole	Carbazole	Phénanthrène-d10
Diazafluoranthène	Carbazole	Phénanthrène-d10
Dibenzoacridine	Acridine	Pérylène-d12
Dibenzocarbazole	Carbazole	Pérylène-d12
Dibenzofuranamine	Dibenzofurane	Chrysène-d12
Ellipticine	Carbazole	Chrysène-d12
Hydrocinnamonitrile	Carbazole	Acénaphtène-d10
Indole methylphenyl	Acridine	Phénanthrène-d10
indolobenzazépine	Acridine	Chrysène-d12
(indol-3-yl)-acridine	Acridine	Pérylène-d12
Naphtalène carbonitrile	Acridine	Acénaphtène-d10
Phénanthridinone	Acridine	Chrysène-d12
Phénylisoquinoline	Acridine	Phénanthrène-d10
Phénylpyridine	Acridine	Acénaphtène-d10
Pyrrolocarbazole	Carbazole	Phénanthrène-d10
Quinoline	Acridine	Naphtalène-d8
n-alcanes		
<i>n</i> -C ₁₁	<i>n</i> -C ₁₁	C ₁₆ d ₃₄
<i>n</i> -C ₁₂	<i>n</i> -C ₁₂	C ₁₆ d ₃₄
<i>n</i> -C ₁₃	<i>n</i> -C ₁₃	C ₁₆ d ₃₄

Annexe 2

<i>Molécules quantifiées</i>	<i>Coefficients a et b</i>	<i>Standards internes</i>
<i>n-C₁₄</i>	<i>n-C₁₄</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
<i>n-C₁₅</i>	<i>n-C₁₅</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
<i>n-C₁₆</i>	<i>n-C₁₆</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
<i>n-C₁₇</i>	<i>n-C₁₇</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Pristane	Pristane	<i>C₁₆d₃₄</i>
<i>n-C₁₈</i>	<i>n-C₁₈</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
Phytane	Phytane	<i>C₂₀d₄₂</i>
<i>n-C₁₉</i>	<i>n-C₁₉</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
<i>n-C₂₀</i>	<i>n-C₂₀</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
<i>n-C₂₁</i>	<i>n-C₂₁</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
<i>n-C₂₂</i>	<i>n-C₂₂</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
<i>n-C₂₃</i>	<i>n-C₂₃</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
<i>n-C₂₄</i>	<i>n-C₂₄</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
<i>n-C₂₅</i>	<i>n-C₂₅</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
<i>n-C₂₆</i>	<i>n-C₂₆</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
<i>n-C₂₇</i>	<i>n-C₂₇</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₂₈</i>	<i>n-C₂₈</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₂₉</i>	<i>n-C₂₉</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₀</i>	<i>n-C₃₀</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₁</i>	<i>n-C₃₁</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₂</i>	<i>n-C₃₂</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₃</i>	<i>n-C₃₃</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₄</i>	<i>n-C₃₄</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₅</i>	<i>n-C₃₅</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₆</i>	<i>n-C₃₆</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
<i>n-C₃₇</i>	<i>n-C₃₇</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
Cyclo-alcane		
Pentylcyclohexane	<i>n-C₁₂</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Hexylcyclohexane	<i>n-C₁₂</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Heptylcyclohexane	<i>n-C₁₃</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Octylcyclohexane	<i>n-C₁₄</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Nonylcyclohexane	<i>n-C₁₅</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Decylcyclohexane	<i>n-C₁₆</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Undecylcyclohexane	<i>n-C₁₇</i>	<i>C₁₆d₃₄</i>
Dodecylcyclohexane	<i>n-C₁₈</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
Tridecylcyclohexane	<i>n-C₁₉</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
Tetradecylcyclohexane	<i>n-C₂₀</i>	<i>C₂₀d₄₂</i>
Pentadecylcyclohexane	<i>n-C₂₁</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
Hexadecylcyclohexane	<i>n-C₂₂</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
Heptadecylcyclohexane	<i>n-C₂₃</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
Octadecylcyclohexane	<i>n-C₂₄</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
Nonadecylcyclohexane	<i>n-C₂₅</i>	<i>C₂₄d₅₀</i>
Eicocylcyclohexane	<i>n-C₂₆</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
Heneicosylcyclohexane	<i>n-C₂₇</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
Hopanes		
17α(H)-22,29,30-trisnorhopane	<i>n-C₂₇</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
17β(H)-22,29,30-trisnorhopane	<i>n-C₂₇</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
17α (H), 21β -30-Norhopane	<i>n-C₂₉</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
17β (H), 21α (H)-normoretane	<i>n-C₂₉</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>
18 α(H) norneohopane	<i>n-C₂₉</i>	<i>C₃₀d₆₂</i>

Annexe 2

<i>Molécules quantifiées</i>	<i>Coefficients a et b</i>	<i>Standards internes</i>
17 α (H), 21 β (H)-hopane	<i>n</i> -C ₃₀	C ₃₀ d ₆₂
17 α (H)-30-nor-29-homohopane	<i>n</i> -C ₃₀	C ₃₀ d ₆₂
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	<i>n</i> -C ₃₁	C ₃₀ d ₆₂
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane	<i>n</i> -C ₃₁	C ₃₀ d ₆₂
gammacerane	<i>n</i> -C ₃₁	C ₃₀ d ₆₂
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-bishomohopane	<i>n</i> -C ₃₂	C ₃₀ d ₆₂
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-bishomohopane	<i>n</i> -C ₃₂	C ₃₀ d ₆₂
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-trishomohopane	<i>n</i> -C ₃₃	C ₃₀ d ₆₂
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-trishomohopane	<i>n</i> -C ₃₃	C ₃₀ d ₆₂
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-tetrakishomohopane	<i>n</i> -C ₃₄	C ₃₀ d ₆₂
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-tetrakishomohopane	<i>n</i> -C ₃₄	C ₃₀ d ₆₂
22S-17 α (H), 21 β (H)-30-pentakishomohopane	<i>n</i> -C ₃₅	C ₃₀ d ₆₂
22R-17 α (H), 21 β (H)-30-pentakishomohopane	<i>n</i> -C ₃₅	C ₃₀ d ₆₂

ANNEXE 3

EVOLUTION DES TENEURS EN HAP DES PARCELLES EXPERIMENTALES DU GISFI DES PRELEVEMENTS D'AUTOMNE 2005 AU PRINTEMPS 2009

Tableau 1 : Evolution des teneurs en 16 HAP réglementaires (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon) pour les parcelles plantées avec *Thlaspi C.* ainsi que le pourcentage de dégradation au printemps 2009 (\pm E.-T.)

	Aut.-05	Prin.-06	Aut.-06	Prin.-07	Aut.-07	Prin.-08	Aut.-08	Prin.-09	%de
Naphtalène	49,2 \pm 9,3	46,5 \pm 5,4	32,9 \pm 2,7	35,7 \pm 6,1	26,7 \pm 2,3	29,8 \pm 3,0	21,9	25,9	47
Acénaphthylène	54,9 \pm 10,2	48,2 \pm 3,3	41,5 \pm 1,6	52,2 \pm 3,6	40,2 \pm 1,5	38,3 \pm 2,8	31,3	47,4	14
Acénaphthène	67,3 \pm 14,1	65,8 \pm 11,4	44,8 \pm 3,4	51,2 \pm 6,6	37,7 \pm 8,5	39,7 \pm 2,5	37,1	39,5	41
Fluorène	58,9 \pm 14,3	55,4 \pm 8,4	38,3 \pm 5,0	43,7 \pm 6,0	32,5 \pm 8,4	34,1 \pm 4,2	30,8	35,6	39
Phénanthrène	166,0 \pm 33,1	158,0 \pm 19,3	112,6 \pm 13,7	128,7 \pm 15,1	108,7 \pm 27,0	111,7 \pm 6,9	99,2	104,4	37
Anthracène	160,9 \pm 49,2	115,2 \pm 11,1	195,1 \pm 42,9	220,6 \pm 17,2	204,8 \pm 37,5	38,7 \pm 8,0	53,9	51,3	68
Fluoranthène	295,7 \pm 38,9	273,9 \pm 42,3	203,2 \pm 18,5	238,5 \pm 18,4	189,2 \pm 30,7	197,9 \pm 9,1	158,5	205,9	30
Pyrène	210,3 \pm 40,4	190,4 \pm 25,5	171,2 \pm 11,4	175,6 \pm 11,4	162,5 \pm 23,5	146,5 \pm 6,1	119,0	145,9	31
Benzo[a]anthracène	156,9 \pm 26,3	132,5 \pm 17,5	125,8 \pm 10,2	148,9 \pm 8,8	132,0 \pm 17,4	103,2 \pm 0,9	85,0	110,3	30
Chrysène	126,5 \pm 20,5	110,5 \pm 15,3	73,7 \pm 17,6	99,9 \pm 7,4	96,9 \pm 13,6	94,3 \pm 3,2	75,0	89,0	30
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	140,1 \pm 18,9	111,2 \pm 12,6	107,9 \pm 3,7	122,8 \pm 6,8	105,1 \pm 7,0	98,1 \pm 2,1	72,5	121,8	13
Benzo[b]fluoranthène	197,4 \pm 34,8	168,3 \pm 16,4	137,5 \pm 7,1	99,1 \pm 4,8	113,5 \pm 9,9	153,9 \pm 5,7	126,9	174,4	12
Benzo[k]fluoranthène	77,6 \pm 24,5	67,1 \pm 6,0	51,9 \pm 3,1	35,9 \pm 1,5	50,2 \pm 4,7	56,7 \pm 2,3	48,3	69,5	10
Benzo[a]pyrène	165,0 \pm 32,1	119,5 \pm 12,9	120,3 \pm 10,1	125,5 \pm 5,4	133,5 \pm 12,4	94,4 \pm 7,6	102,5	169,5	-3
Dibenzo[a,h]anthracène	28,1 \pm 5,0	24,2 \pm 2,3	25,0 \pm 0,4	18,4 \pm 0,9	25,5 \pm 1,6	27,7 \pm 0,4	23,4	36,9	-31
Benzo[g,h,i]pérylène	95,1 \pm 16,1	82,9 \pm 8,4	71,2 \pm 2,0	50,1 \pm 1,9	69,3 \pm 4,6	80,4 \pm 2,2	68,2	108,2	-14
Somme	2050 \pm 380	1769 \pm 184	1553 \pm 137	1647 \pm 115	1448 \pm 327	1345 \pm 28	1154	1535	25

Tableau 2 : Evolution des teneurs en 16 HAP réglementaires (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon) pour les parcelles non plantées (terre nue) ainsi que le pourcentage de dégradation au printemps 2009 (\pm E.-T.)

	Aut.-05	Prin.-06	Aut.-06	Prin.-07	Aut.-07	Prin.-08	Aut.-08	Prin.-09	%deg
Naphtalène	66,6 \pm 52,5	39,8 \pm 2,0	35,0 \pm 3,6	35,6 \pm 1,5	25,7 \pm 0,7	30,4 \pm 3,1	25,2	28,7	57
Acénaphthylène	52,2 \pm 4,6	49,7 \pm 4,3	38,9 \pm 5,7	50,6 \pm 2,1	39,8 \pm 1,5	40,0 \pm 2,4	37,3	44,5	15
Acénaphthène	55,6 \pm 8,5	56,5 \pm 8,1	45,0 \pm 7,7	44,5 \pm 4,1	36,0 \pm 2,8	40,9 \pm 3,8	38,9	42,5	24
Fluorène	46,7 \pm 8,2	48,9 \pm 9,9	36,9 \pm 7,5	39,3 \pm 4,9	32,4 \pm 2,8	53,7 \pm 38,3	41,7	34,2	27
Phénanthrène	141,0 \pm 25,1	148,5 \pm 25,3	114,0 \pm 14,7	120,6 \pm 10,0	106,7 \pm 9,3	116,4 \pm 17,8	141,1	111,2	21
Anthracène	133,3 \pm 10,1	124,1 \pm 35,0	178,8 \pm 30,5	208,6 \pm 28,5	217,0 \pm 38,7	46,5 \pm 5,1	54,8	54,8	59
Fluoranthène	259,2 \pm 38,1	271,6 \pm 23,9	205,2 \pm 20,5	226,2 \pm 13,4	183,9 \pm 12,5	202,7 \pm 21,6	252,3	206,3	20
Pyrène	186,2 \pm 19,1	192,8 \pm 16,0	176,6 \pm 12,5	169,3 \pm 10,1	158,6 \pm 13,2	145,3 \pm 14,8	181,2	128,8	31
Benzo[a]anthracène	139,7 \pm 14,1	135,0 \pm 8,5	131,2 \pm 8,9	144,8 \pm 11,1	129,2 \pm 9,8	106,6 \pm 7,6	126,1	105,7	24
Chrysène	111,0 \pm 11,7	113,5 \pm 7,7	77,9 \pm 9,1	96,9 \pm 4,0	93,9 \pm 6,5	95,3 \pm 9,4	112,2	95,6	14
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	125,3 \pm 8,3	114,6 \pm 5,8	110,1 \pm 4,3	121,8 \pm 2,8	102,3 \pm 5,0	97,0 \pm 6,9	103,7	117,0	7
Benzo[b]fluoranthène	175,1 \pm 12,8	168,9 \pm 10,2	145,2 \pm 6,9	95,2 \pm 8,2	111,5 \pm 5,6	153,8 \pm 14,6	186,4	172,3	2
Benzo[k]fluoranthène	64,1 \pm 5,6	66,6 \pm 4,9	55,3 \pm 2,7	35,4 \pm 1,2	49,2 \pm 2,7	57,2 \pm 5,6	69,8	68,4	-7
Benzo[a]pyrène	148,7 \pm 10,4	118,3 \pm 5,4	132,0 \pm 10,4	124,2 \pm 7,2	131,1 \pm 7,1	101,3 \pm 4,1	163,2	162,3	-9
Dibenzo[a,h]anthracène	24,8 \pm 1,3	24,3 \pm 0,7	25,6 \pm 1,3	18,0 \pm 0,8	25,2 \pm 1,0	27,2 \pm 1,1	30,6	35,2	-42
Benzo[g,h,i]pérylène	84,9 \pm 5,0	82,2 \pm 2,7	76,0 \pm 2,4	50,6 \pm 1,3	67,9 \pm 3,0	78,7 \pm 6,2	97,6	104,2	-23
Somme	1814 \pm 220	1755 \pm 154	1584 \pm 138	1582 \pm 83	1247 \pm 266	1393 \pm 133	1662	1512	17

Tableau 3 : Evolution des teneurs en 16 HAP réglementaires (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon) pour les parcelles plantées avec de la luzerne ainsi que le pourcentage de dégradation au printemps 2009 (\pm E.-T.)

	Aut.-05	Prin.-06	Aut.-06	Prin.-07	Aut.-07	Prin.-08	Aut.-08	Prin.-09	%deg
Naphtalène	42,3 \pm 3,6	46,4 \pm 5,2	42,3 \pm 10,2	50,0 \pm 7,5	35,9 \pm 2,8	31,4 \pm 1,5	36,4	32,5	23
Acénaphthylène	51,4 \pm 3,8	50,1 \pm 3,1	43,9 \pm 3,2	58,2 \pm 7,1	44,4 \pm 2,8	37,0 \pm 3,2	41,2	53,9	-5
Acénaphthène	57,3 \pm 9,2	70,2 \pm 15,8	59,7 \pm 13,4	68,8 \pm 12,8	46,5 \pm 7,3	48,7 \pm 5,1	53,8	50,9	11
Fluorène	49,0 \pm 11,6	59,4 \pm 17,4	51,3 \pm 12,6	63,8 \pm 16,4	42,2 \pm 7,7	58,3 \pm 36,7	44,3	42,1	14
Phénanthrène	142,6 \pm 19,1	170,0 \pm 26,6	144,9 \pm 35,1	173,5 \pm 36,6	133,9 \pm 18,4	124,5 \pm 13,2	162,6	131,7	8
Anthracène	138,6 \pm 18,2	113,2 \pm 15,1	213,4 \pm 39,9	286,5 \pm 46,0	246,3 \pm 26,8	50,6 \pm 8,6	64,9	65,9	52
Fluoranthène	251,3 \pm 22,4	289,6 \pm 23,9	236,9 \pm 27,7	284,4 \pm 49,3	221,9 \pm 14,2	206,4 \pm 15,7	273,1	239,2	5
Pyrène	187,5 \pm 15,4	205,3 \pm 16,8	199,7 \pm 17,6	206,0 \pm 34,4	185,8 \pm 10,1	150,5 \pm 8,8	198,5	165,6	12
Benzo[a]anthracène	138,0 \pm 10,9	139,6 \pm 7,2	144,9 \pm 12,9	173,1 \pm 23,2	151,3 \pm 6,4	108,7 \pm 6,9	138,4	131,7	5
Chrysène	107,2 \pm 12,4	119,2 \pm 6,8	88,7 \pm 20,0	114,8 \pm 16,1	112,4 \pm 5,1	96,6 \pm 8,0	121,9	104,5	2
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	127,9 \pm 6,9	119,7 \pm 2,7	116,3 \pm 4,9	132,6 \pm 7,6	112,9 \pm 3,7	97,9 \pm 7,6	121,4	141,3	-11
Benzo[b]fluoranthène	174,6 \pm 4,9	175,9 \pm 9,8	147,6 \pm 13,7	108,5 \pm 10,4	126,8 \pm 3,3	154,9 \pm 10,3	211,1	205,9	-18
Benzo[k]fluoranthène	74,3 \pm 15,3	67,8 \pm 7,1	57,0 \pm 3,3	39,3 \pm 4,3	56,5 \pm 1,5	57,3 \pm 4,0	78,3	80,5	-8
Benzo[a]pyrène	148,8 \pm 8,3	112,8 \pm 29,8	134,3 \pm 19,2	141,3 \pm 12,3	152,3 \pm 4,8	105,7 \pm 4,7	194,6	199,5	-34
Dibenzo[a,h]anthracène	25,3 \pm 0,9	25,0 \pm 0,9	26,2 \pm 0,9	19,0 \pm 0,9	27,5 \pm 0,8	27,4 \pm 1,0	34,2	41,9	-66
Benzo[g,h,i]pérylène	85,0 \pm 2,6	86,1 \pm 3,2	76,8 \pm 2,2	53,9 \pm 3,1	75,0 \pm 2,6	79,0 \pm 5,4	112,7	123,5	-45
Somme	1801 \pm 127	1850 \pm 128	1784 \pm 214	1974 \pm 264	1772 \pm 103	1435 \pm 73	1887	1811	-1

Tableau 4 : Evolution des teneurs en 16 HAP réglementaires (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'échantillon) pour les parcelles plantées avec de la luzerne et mycorhizée ainsi que le pourcentage de dégradation au printemps 2009 (\pm E.-T.)

	Aut.-05	Prin.-06	Aut.-06	Prin.-07	Aut.-07	Prin.-08	Aut.-08	Prin.-09	%deg
Naphtalène	38,6 \pm 3,0	44,3 \pm 8,0	34,2 \pm 1,6	47,9 \pm 15,5	39,5 \pm 13,0	31,3 \pm 3,4	25,2	21,9	43
Acénaphthylène	54,0 \pm 1,5	49,3 \pm 5,1	43,5 \pm 4,0	55,1 \pm 5,6	46,6 \pm 4,3	37,5 \pm 4,2	37,9	37,6	30
Acénaphthène	57,0 \pm 6,8	63,7 \pm 11,2	53,4 \pm 10,2	60,6 \pm 5,7	51,1 \pm 8,0	49,7 \pm 7,5	41,8	38,8	32
Fluorène	50,6 \pm 8,5	57,3 \pm 9,5	48,3 \pm 10,6	52,9 \pm 4,2	51,7 \pm 9,4	41,8 \pm 7,9	36,2	29,5	42
Phénanthrène	143,7 \pm 19,6	158,0 \pm 20,8	130,5 \pm 24,1	160,3 \pm 18,7	150,5 \pm 24,7	124,9 \pm 17,0	113,9	94,0	35
Anthracène	151,3 \pm 17,5	96,3 \pm 24,0	212,9 \pm 46,8	271,3 \pm 35,7	260,0 \pm 31,0	49,7 \pm 5,3	49,6	44,3	71
Fluoranthène	259,1 \pm 35,5	275,2 \pm 33,3	228,5 \pm 31,7	281,5 \pm 32,4	240,5 \pm 30,5	208,0 \pm 22,5	191,6	179,3	31
Pyrène	189,2 \pm 14,9	197,5 \pm 31,7	189,5 \pm 29,4	206,1 \pm 24,2	201,3 \pm 23,6	149,7 \pm 18,3	140,1	111,2	41
Benzo[a]anthracène	141,8 \pm 14,1	131,2 \pm 19,4	139,9 \pm 18,7	175,5 \pm 20,8	163,7 \pm 18,8	107,7 \pm 11,3	99,2	92,1	35
Chrysène	112,6 \pm 10,3	115,2 \pm 17,7	91,1 \pm 18,8	114,4 \pm 12,0	119,3 \pm 12,5	96,9 \pm 11,2	86,8	80,2	29
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	125,0 \pm 13,4	111,6 \pm 15,4	107,5 \pm 7,6	135,1 \pm 13,5	118,1 \pm 8,9	94,9 \pm 10,5	79,4	102,1	18
Benzo[b]fluoranthène	179,3 \pm 17,9	174,3 \pm 20,3	148,5 \pm 14,4	110,7 \pm 7,8	125,1 \pm 27,3	153,4 \pm 13,9	143,2	149,3	17
Benzo[k]fluoranthène	63,1 \pm 7,0	68,1 \pm 8,0	55,8 \pm 4,1	40,4 \pm 2,8	59,9 \pm 5,7	57,1 \pm 5,9	55,0	59,0	6
Benzo[a]pyrène	150,5 \pm 9,4	93,2 \pm 30,1	135,6 \pm 17,9	144,1 \pm 12,1	160,2 \pm 15,2	101,6 \pm 6,9	123,9	136,4	9
Dibenzo[a,h]anthracène	26,0 \pm 1,8	25,0 \pm 2,3	25,5 \pm 0,9	19,4 \pm 1,2	28,8 \pm 2,2	26,9 \pm 2,1	25,2	31,2	-20
Benzo[g,h,i]pérylène	85,2 \pm 8,0	83,1 \pm 8,3	73,6 \pm 3,1	54,5 \pm 3,4	77,5 \pm 5,3	76,8 \pm 6,6	73,1	88,6	-4
Somme	1827 \pm 148	1743 \pm 225	1718 \pm 239	1930 \pm 206	1894 \pm 231	1408 \pm 142	1322	1296	29

Tableau 5 : Evolution des teneurs en 16 HAP réglementaires (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon) pour les parcelles avec végétation spontanée ainsi que le pourcentage de dégradation au printemps 2009 (\pm E.-T.)

	Aut.-05	Prin.-06	Aut.-06	Prin.-07	Aut.-07	Prin.-08	Aut.-08	Prin.-09	%deg
Naphtalène	46,7 \pm 5,2	41,8 \pm 4,4	37,4 \pm 3,3	43,9 \pm 9,1	40,1 \pm 16,1	35,0 \pm 5,1	32,8	30,6	35
Acénaphthylène	59,0 \pm 5,2	49,7 \pm 1,6	45,1 \pm 2,5	54,0 \pm 5,4	41,3 \pm 4,1	39,5 \pm 5,4	35,9	37,8	36
Acénaphthène	67,7 \pm 13,1	63,8 \pm 2,7	53,3 \pm 2,3	65,1 \pm 12,8	46,7 \pm 7,3	54,2 \pm 7,5	55,9	41,9	38
Fluorène	57,9 \pm 10,6	56,1 \pm 3,7	48,3 \pm 5,3	60,1 \pm 15,8	43,4 \pm 12,3	47,9 \pm 8,5	47,0	35,5	39
Phénanthrène	171,3 \pm 24,9	169,1 \pm 9,4	136,0 \pm 10,7	156,3 \pm 30,9	131,0 \pm 31,6	148,7 \pm 14,8	149,5	117,0	32
Anthracène	169,3 \pm 32,7	121,9 \pm 34,4	218,4 \pm 30,3	279,9 \pm 109,1	228,8 \pm 44,0	49,9 \pm 8,5	56,4	53,6	68
Fluoranthène	304,4 \pm 33,2	281,1 \pm 22,3	223,8 \pm 5,5	261,3 \pm 29,4	213,7 \pm 33,0	239,3 \pm 10,3	237,4	215,4	29
Pyrène	227,4 \pm 31,5	205,9 \pm 24,4	193,0 \pm 7,7	189,3 \pm 16,7	180,3 \pm 25,7	168,8 \pm 11,1	173,1	138,8	39
Benzo[a]anthracène	168,9 \pm 21,3	136,3 \pm 7,6	138,6 \pm 5,2	162,5 \pm 14,9	144,9 \pm 21,7	119,6 \pm 5,8	120,7	109,5	35
Chrysène	132,1 \pm 15,0	117,5 \pm 10,9	90,6 \pm 2,9	102,9 \pm 12,6	106,1 \pm 14,9	108,4 \pm 6,2	106,2	90,6	31
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	149,3 \pm 15,8	116,1 \pm 10,5	108,1 \pm 2,7	130,2 \pm 10,9	107,6 \pm 11,2	102,1 \pm 2,7	100,2	117,3	21
Benzo[b]fluoranthène	202,5 \pm 19,0	173,3 \pm 10,7	148,4 \pm 5,6	105,4 \pm 7,6	121,2 \pm 14,1	163,9 \pm 4,1	178,9	172,4	15
Benzo[k]fluoranthène	69,1 \pm 2,7	69,2 \pm 5,4	56,0 \pm 2,6	37,6 \pm 2,4	53,9 \pm 5,3	61,3 \pm 1,9	67,4	68,1	1
Benzo[a]pyrène	177,1 \pm 22,0	105,2 \pm 21,8	138,8 \pm 7,6	132,4 \pm 10,3	145,5 \pm 16,6	108,6 \pm 7,0	153,5	160,3	10
Dibenzo[a,h]anthracène	29,1 \pm 2,8	24,9 \pm 1,3	25,7 \pm 1,4	19,4 \pm 1,3	26,8 \pm 2,3	28,4 \pm 0,5	30,2	35,2	-21
Benzo[g,h,i]pérylène	98,2 \pm 9,0	84,9 \pm 5,6	74,2 \pm 4,3	52,2 \pm 3,9	71,3 \pm 6,5	80,1 \pm 1,1	91,6	102,3	-4
Somme	2130 \pm 256	1817 \pm 62	1735 \pm 77	1852 \pm 283	1703 \pm 263	1556 \pm 80	1637	1526	28

Tableau 6 : Evolution des teneurs en 16 HAP réglementaires (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ d'échantillon) pour les parcelles avec terre thermodésorbée ainsi que le pourcentage de dégradation au printemps 2009 (\pm E.-T.)

	Aut.-05	Prin.-06	Aut.-06	Prin.-07	Aut.-07	Prin.-08	Aut.-08	Prin.-09	%deg
Naphtalène	2,9 \pm 0,5	2,6 \pm 0,3	2,7 \pm 0,4	2,8 \pm 0,8	2,5 \pm 2,3	1,8 \pm 0,2	1,7	1,9	35
Acénaphthylène	2,9 \pm 0,1	1,1 \pm 0,2	1,1 \pm 0,4	2,2 \pm 0,1	1,7 \pm 0,7	1,1 \pm 0,1	2,1	2,3	21
Acénaphène	0,8 \pm 0,0	0,4 \pm 0,2	1,2 \pm 0,8	1,0 \pm 0,2	3,8 \pm 6,0	0,7 \pm 0,1	1,4	1,3	-59
Fluorène	2,6 \pm 0,1	0,9 \pm 0,1	1,5 \pm 0,5	1,8 \pm 0,2	3,7 \pm 5,5	1,1 \pm 0,1	1,6	1,7	35
Phénanthrène	9,3 \pm 0,3	10,1 \pm 1,3	8,4 \pm 0,6	7,5 \pm 2,5	9,5 \pm 6,2	6,5 \pm 0,5	6,9	6,7	28
Anthracène	6,4 \pm 0,2	6,0 \pm 2,4	10,5 \pm 1,0	9,2 \pm 2,4	12,7 \pm 5,6	1,8 \pm 0,4	2,1	1,8	73
Fluoranthène	15,7 \pm 0,4	16,0 \pm 1,8	11,3 \pm 0,6	11,5 \pm 3,6	10,5 \pm 3,8	9,1 \pm 0,9	9,7	10,1	36
Pyrène	10,6 \pm 0,4	10,5 \pm 1,2	7,8 \pm 1,8	7,5 \pm 2,5	9,1 \pm 3,2	6,3 \pm 0,9	6,8	6,7	37
Benzo[a]anthracène	8,2 \pm 0,3	7,2 \pm 0,9	7,2 \pm 0,8	7,2 \pm 1,8	7,3 \pm 2,0	4,7 \pm 0,5	5,2	5,9	28
Chrysène	5,4 \pm 0,5	7,1 \pm 0,7	5,4 \pm 0,9	4,6 \pm 1,6	6,2 \pm 1,5	5,0 \pm 0,5	5,7	5,7	-4
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	10,7 \pm 0,4	6,5 \pm 0,7	6,8 \pm 0,5	7,5 \pm 1,2	5,8 \pm 1,1	4,8 \pm 0,2	5,1	6,6	38
Benzo[b]fluoranthène	9,1 \pm 0,5	10,4 \pm 1,1	9,1 \pm 1,4	6,4 \pm 1,5	7,1 \pm 1,5	8,0 \pm 0,6	9,1	9,6	-6
Benzo[k]fluoranthène	3,7 \pm 0,8	3,9 \pm 1,1	4,2 \pm 0,3	2,5 \pm 0,5	3,3 \pm 0,6	2,9 \pm 0,2	3,9	4,4	-21
Benzo[a]pyrène	8,2 \pm 0,5	6,6 \pm 1,6	6,0 \pm 0,7	6,3 \pm 0,8	5,5 \pm 1,6	2,4 \pm 0,6	3,7	1,8	78
Dibenzo[a,h]anthracène	4,9 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1	2,9 \pm 0,1	2,4 \pm 0,1	2,5 \pm 0,2	2,4 \pm 0,1	2,8	3,4	30
Benzo[g,h,i]pérylène	4,9 \pm 0,2	4,4 \pm 0,4	5,0 \pm 0,6	3,3 \pm 0,7	4,2 \pm 0,8	3,9 \pm 0,2	5,1	5,9	-21
Somme	106 \pm 4	95 \pm 12	91 \pm 8	83 \pm 20	91 \pm 45	62 \pm 4	73	76	29

ANNEXE 4

EFFECTS OF THERMAL DESORPTION ON THE
COMPOSITION OF TWO
COKING PLANT SOILS: IMPACT ON SOLVENT EXTRACTABLE
ORGANIC COMPOUNDS AND METAL BIOAVAILABILITY

ENVIRONMENTAL POLLUTION

156 (2008) 671-677

Environmental Pollution 156 (2008) 671-677

Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability

Coralie Biache ^{a,b}, Laurence Mansuy-Huault ^a, Pierre Faure ^a,
Colette Munier-Lamy ^b, Corinne Leyval ^b

^a G2R UMR 7566, Nancy Université, CNRS, Boulevard des Aiguillettes B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France

^b LIMOS UMR 7137, Nancy Université, CNRS, Boulevard des Aiguillettes B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France

Thermal desorption does not induce a metal mobilization but condensation seems to occur during the treatment

ABSTRACT

To evaluate the efficiency and the influence of thermal desorption on the soil organic compartment, contaminated soils from coking plant sites (NM and H) were compared to their counterparts treated with thermodesorption. The extractable organic matter, and the metal content and distribution with soil compartments were studied.

In both thermodesorbed soils, PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) degradation exceeded 90%.

However, the thermal desorption led not only to a volatilization of the organic compounds but also to the condensation of extractable organic matter.

The treatments only affected the Fe and Zn distribution within the more stable fractions, whereas the organic compound degradation did not affect their mobility and availability.

KEYWORDS

Industrial wastelands, Extractable organic matter, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Metals
Thermal desorption

1. INTRODUCTION

Coal exploitation began in the 19th century in the Western Europe, particularly in the North and the East of France, knew a rapid expansion with the industrial revolution (Van Krevelen, 1961) but decreased at the end of the 20th century and the last French coal mine closed in 2004. The ending of activities left many industrial wastelands which are often polluted with a mixed organic and metallic contamination.

The most efficient industrial treatments to eliminate this contamination are thermal processes (Costes and Druelle, 1997). The thermal destruction consists in exposing the soil to high temperature (900 °C or higher) to destroy the organic compounds by cracking (Oppelt, 1986). During thermal desorption, the soil is heated at lower temperatures (from 150 to 650°C) to eliminate the volatile and semi-volatile compounds (de Percin, 1995; Merino et al., 2003) which are then either condensed and recovered or destroyed in passing through a high temperature afterburner (Oppelt, 1986).

If the thermal treatments are the most effective methods to remove and destroy those organic compounds, chemical transformations are known to occur during the process (Bucala' et al., 1994; Merino et al., 2003) such as dioxins and furans formation (de Percin, 1995) and PAH isomerization and growth (Pope et al., 2000). These polar compounds generated by incomplete PAH thermal degradation are more mobile and more reactive in soils than their apolar counterparts (Richnow et al., 1993; Weigand et al., 2002). Moreover, these compounds are known to present toxic, mutagenic and carcinogenic properties (Alsberg et al., 1985; Kazunga and Aitken, 2000; Kazunga et al., 2001; Lundstedt, 2003). But the generation of products of incomplete combustion and the fate of PAH during thermal treatment are seldom taken into account mainly because of the list of monitored compounds often restricted to the 16 PAH listed by the US-EPA. Consequently, a wider range of organic compounds including the O-PAH must be taken into account for the rehabilitation and future uses of contaminated sites.

Moreover, the industrial pollution encountered in such wastelands is often complex with a mixed contamination, i.e. organic and metallic compounds. The soil organic matter (OM) acts as a trap for metal and polar organic compounds, due to the functional groups on its structure (alcohol, carboxylic acid) (Warren and Haack, 2001), and also as a sink for non-

polar organic pollutants (such as PAH) owing to the hydrophobic–hydrophilic interactions (Santschi et al., 1997). The metal ions and the PAH being known to have a great affinity with OM (Lee et al., 1996; Yin et al., 2002; Tipping et al., 2003) their availability is consequently strongly dependent on the behavior and the fate of this OM. As a matter of fact, the OM's nature and its functionality after treatments are also important as they determine the PAH and metal availability. So, the assessment of the pollutant status before and after remediation treatments is a necessity in the risk evaluation of contamination.

In this work, the soils from two former coking plant sites from Northeast of France were studied. Both soils were treated industrially with thermal desorption on sites. The aim of this work was to evaluate the efficiency of soil remediation treatments realized at field-scale and to assess how such treatments affect the mobility and the bioavailability of both organic and metallic pollutants. The organic compartment was studied on a wider range of molecules than the 16 PAH usually quantified, with an exhaustive molecular characterization and quantification of the whole organic extract. Moreover, the sites being polluted with both organic and metallic compounds, some metallic elements (Fe, Zn, Cu, Pb, and Cd) were also quantified before and after treatments in order to study the influence of the organic matter degradation on their behavior.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Samples

Four soil samples, coming from two former coking plant sites from Northeast of France, Homécourt (H) and Neuves-Maisons (NM) were studied. Both polluted soils (NMU and HU) were treated on sites by thermal desorption (NMTD and HTD). The physico-chemical parameters and the total elemental analysis of the four samples are presented in Table 1. Samples were quartered, sieved at 2 mm, placed in glass bottles, and stored at 18 °C before analysis.

2.2. Physico-chemical parameters

Except for the solvent extractable organic matter (EOM) and the total elemental analysis, the physico-chemical parameter determination (Table 1) was performed at the INRA (Institut National de Recherche Agronomique) of Arras (France). The grain size distribution was

Annexe 4

determined by the NF X31-107 method (Association française de normalisation, 2004). The pH measurement followed the NF ISO-10390 method (Journal officiel de la République Française, 1999). The total carbonate and nitrogen content, and the assimilated phosphorus were, respectively, measured with the NF ISO-10693, NF ISO-13878 and the NF X-31-61 methods (Association française de normalisation, 2004). The total organic carbon (TOC) was determined by the NF ISI- 10694 method (Association française de normalisation, 2004), with a preliminary decarbonatation.

Table 1: Physico-chemical parameters and total elemental analyses of the four samples.

	NMU	NMTD	HU	HTD
Clay (<2 μ m) (g.kg ⁻¹)	126	121	99	77
Fine silt (2-20 μ m) (g.kg ⁻¹)	164	100	151	105
Coarse silt (20-50 μ m) (g.kg ⁻¹)	97	100	91	105
Fine sand (50-200 μ m) (g.kg ⁻¹)	120	161	184	220
Coarse sand (200-2000 μ m) (g.kg ⁻¹)	493	518	475	493
Agronomic parameters				
pH (water)	7.13	8.03	9.55	8.78
Total CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	38	53.7	369	270
Phosphorus P ₂ O ₅ (g.kg ⁻¹)	0.287	0.564	0.090	0.354
Total organic carbon (mg. g ⁻¹)	72.5 \pm 2.6	61.8 \pm 0.1	100.1 \pm 1.4	85.0 \pm 0.8
Total nitrogen (g.kg ⁻¹)	2.70	0.913	2.25	1.34
C/N	25.8	67.5	45.4	63.8
Solvent extractable organic matter (g.kg ⁻¹)	13.37	0.95	36.81	0.50
Total elemental analysis (%)				
Al ₂ O ₃	7,58 \pm 0,40	8,43 \pm 0,52	6,78 \pm 0,03	7,81 \pm 0,34
CaO	12,58 \pm 0,68	14,04 \pm 0,64	13,92 \pm 0,49	17,65 \pm 0,27
Fe ₂ O ₃	24,44 \pm 0,38	25,03 \pm 0,42	24,34 \pm 0,76	18,36 \pm 0,58
MgO	1,71 \pm 0,13	2,02 \pm 0,19	1,76 \pm 0,06	1,79 \pm 0,11
MnO	0,93 \pm 0,15	0,94 \pm 0,09	0,34 \pm 0,00	0,52 \pm 0,03
P ₂ O ₅	0,77 \pm 0,03	0,91 \pm 0,12	0,65 \pm 0,03	0,57 \pm 0,04
SiO ₂	25,66 \pm 0,78	26,45 \pm 1,35	17,76 \pm 0,84	22,96 \pm 0,58
K ₂ O	1,37 \pm 0,16	1,61 \pm 0,07	0,53 \pm 0,07	0,82 \pm 0,27
Na ₂ O	0,50 \pm 0,10	0,65 \pm 0,06	0,14 \pm 0,08	0,13 \pm 0,06
Loss by combustion	24,04 \pm 1,70	17,64 \pm 1,09	29,23 \pm 0,68	27,30 \pm 6,49
Total	99,58	97,7	95,46	97,9

Organic analysis

Two series of extractions with an automated extractor Dionex-ASE (Accelerated Solvent Extractor) 200 were carried out on 1–12 g of lyophilized samples, according to the TOC concentration and the undergone treatment, for qualitative and quantitative analyses.

Qualitative series were performed once on each sample at 100°C and 130 bar with dichloromethane (DCM). Addition of copper powder, to eliminate the molecular sulfur, Na₂SO₄, to remove the remaining molecules of water, and Fontainebleau sand, to increase the extraction yield, was realized prior to the extraction. The extracts were then diluted with DCM at 5–20 mL, according to the extraction yield. And an aliquot (i.e. 1 mL) was sampled and dried under nitrogen to determine the EOM yield.

The separation of aliphatic, aromatic and polar fractions was performed on alumina and silica columns as described by Jeanneau et al. (2006). The aliphatic and aromatic hydrocarbons and low molecular weight polar compounds were isolated from high molecular weight polar compounds on an alumina column, eluted successively with DCM and a mixture of DCM/methanol (1/1). The DCM fraction was then eluted on a silica column successively with n-hexane, a mixture of n-hexane/ DCM (2/1), and a mixture of DCM/methanol (1/1), to recover, respectively, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar fractions. The recovered fractions were then dried and weighted to determine the mass proportion of each fraction.

The quantitative series were performed once on each sample with ASE 200 at 130°C and 130 bar with DCM. In addition to activated copper, Na₂SO₄ and Fontainebleau sand, Florisil was added to trap macromolecules. The DCM was exchanged with chloroform, concentrated with a Turbovap[®] to 5 mL. An internal PAH standard mix (naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂, supplied by Cluzeau[®]) was added to the diluted extract before being injected in a gas chromatograph Agilent Technologies 6890N equipped with a capillary column in silica glass DB 5-MS (60 m × 0.125 mm i.d. × 0.1 mm film thickness) coupled to a mass spectrometer Agilent technologies 5973 Inert detector on the full scan mode. The temperature program was the following: from 70 °C to 130 °C at 15 °C.min⁻¹, then from 130°C to 315°C at 3°C.min⁻¹ and then a 15 min hold at 315°C. The carrier gas was helium at 1.4 mL.min⁻¹ constant flow.

2.3. Metal and total elemental analysis

Total elemental analysis (major and trace elements) was performed after alkali fusion. One gram of lithium metaborate–tetraborate (wt/wt: 3/1) mixture was added to 100 mg of fine crushed sample and heated at 2000°C. After the fusion, the resulting pellet was dissolved in 1% (v/v) HNO₃ in ultrapure water. This procedure was validated by analyzing a reference material, geostandard DRN (Govindaraju, 1995). Major and trace elements were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Jobin-Yvon 238).

The partitioning of metals among the compartments of the soil solid phase was investigated by selective extractions. They were performed with 1 g of ground soil and 40 mL of reactant in 50 mL polypropylene centrifugation tubes, on three replicates of each soil sample. Each extraction allowed to distinguish water soluble (ultrapure H₂O), exchangeable (1 M MgCl₂), bound to humified organic matter (0.1 M NaOH + 1% Na₄P₂O₇), acid-soluble (0.5 M CH₃COOH), and bound to amorphous or poorly crystallized Fe oxides (Tamm, 1922). After each extraction, the tubes were centrifuged at 4500 rpm for 20 min. The supernatants were then filtered through 0.45 mm membranes (Sartorius) and stored at 4°C until chemical analysis. Elements were analyzed on triplicate of the different fractions. The effective metal contents of each fraction associated were obtained by difference.

3. RESULTS

3.1. Physico-chemical parameters and total elemental composition

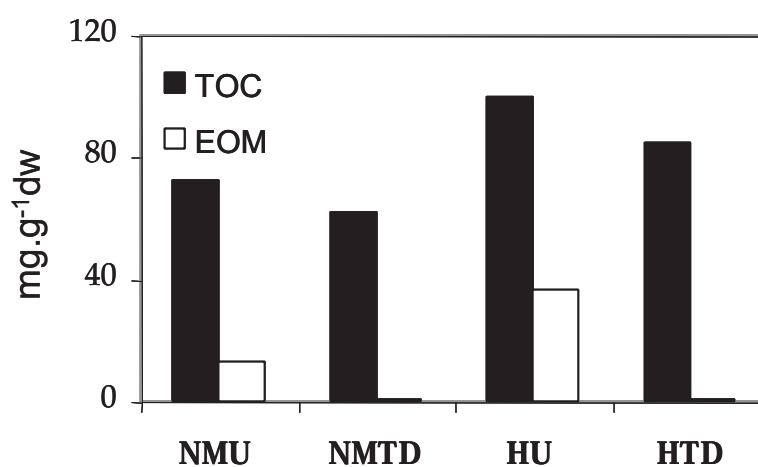


Figure 1: TOC and EOM in mg.g⁻¹ dw of the different samples.

The physico-chemical parameters and the total elemental analysis of the four samples are presented in Table 1. The grain size distributions were very similar in both untreated samples NMU and HU. The pH was neutral (NMU) to basic (HU). The carbonate content was 10 times higher for HU than for NMU. HU was also richer in organic carbon than NMU but its nitrogen content was lesser than NMU resulting in a higher C/N ratio for HU. The major element concentrations were approximately the same in both untreated soils. The total organic carbon and the nitrogen contents decreased after treatments for all the samples. Both treatments induced no serious change in the major elements contents.

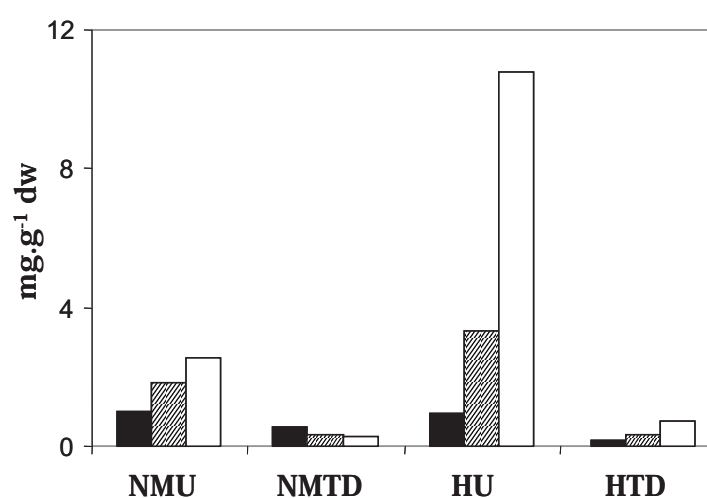


Figure 2: Aliphatic hydrocarbons (■), aromatic hydrocarbons (▨), and polar hydrocarbons (□) contents in the different samples in mg.g^{-1} dw.

3.2. Organic characteristics

The organic matter was different in abundance and composition according to the soil origin.

NMU presented a TOC of 72.5 mg.g^{-1} dw and an EOM content of 13.4 mg.g^{-1} dw (Fig. 1). Polar compounds were dominant in the EOM while aliphatic fraction was the less abundant fraction with, respectively, 6.3 and 2.6 mg.g^{-1} dw (Fig. 2). The total PAH content was high: $1378 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ dw (Table 2). The ratio of low molecular weight PAH (LMW: sum of naphthalene to pyrene concentrations) over high molecular weight PAH (HMW: sum of benzo[a]anthracene to benzo[g,h,i]perylene concentrations), LMW/HMW (Table 2), suggests the predominance of HMW-PAH (Fig. 3) with a value of 0.88. The alk-PAH, O-PAH, and the S-PAH were also detected but in smaller quantities than PAH, respectively, 91, 113 and 31

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw (Table 2), and showed the same distribution than the PAH, i.e. a high proportion of HMW compounds (Fig. 4).

The thermal treatment applied to this sample (NMTD) slightly decreased TOC (from 72.5 to 61.8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) but induced a drastic decrease in EOM (from 13.4 to 0.95 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dw) (Fig. 1). Fig. 2 shows a significant decrease in the aromatic and polar hydrocarbons contents, respectively, of 0.35 and 0.33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dw. The aliphatic content also decreased but to a lesser extent. The total PAH content (Table 2) was of 134 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, which was 10 times smaller than in the untreated sample (NMU). The alk-PAH, O-PAH and S-PAH decreased significantly and reached 5.3, 17.1 and 4.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw, respectively. However, the fluorenone degradation rate was only of 62% (compared with degradation rates of 86–93% for others O-PAH), and the ratio O-PAH/PAH increased from 0.08 to 0.13 (Table 2).

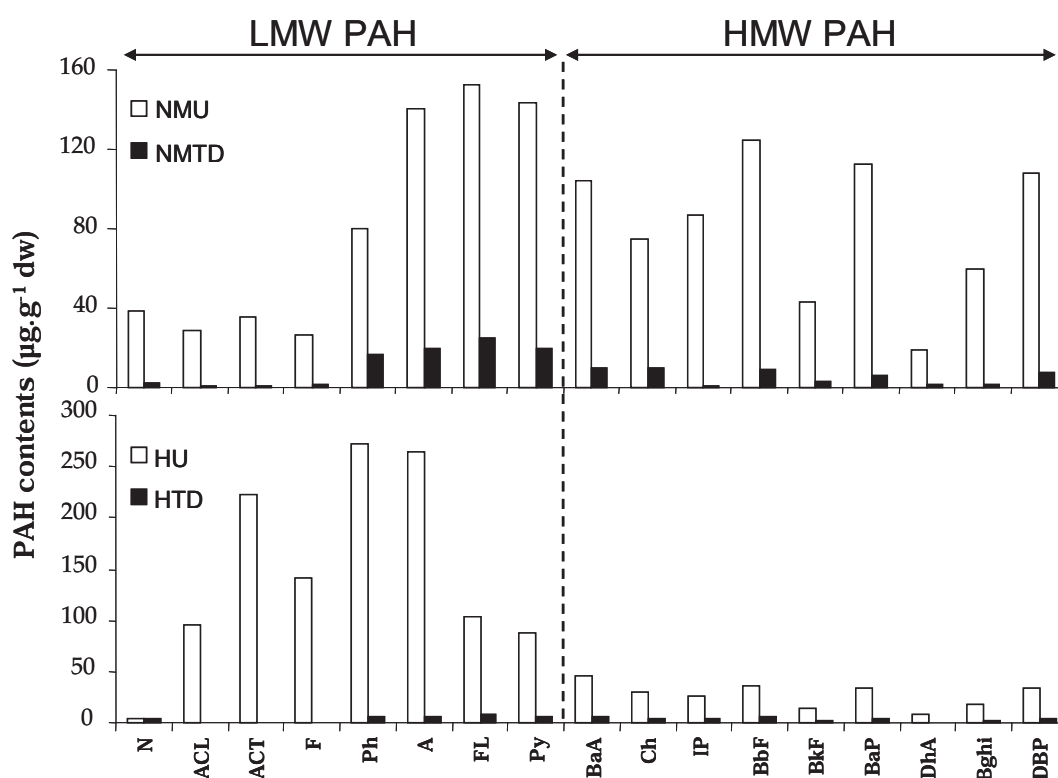


Figure 3: PAH distribution of the different samples in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw (see identification in table 2).

Annexe 4

Table 2: Sum and ratios of PAH, alk-PAH, O-PAH, and S-PAH contents in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw before and after treatments and percentage of degradation after treatments (% deg).

		NMU	NMTD		HU	HTD	
		$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%
		dw	dw	deg	dw	dw	deg
Naphthalene	N	38.74	2.60	93	3.94	3.22	18
Acenaphthylene	ACL	29.06	0.41	99	94.45	0.59	99
Acénaphthene	ACT	35.56	0.99	97	222.92	0.62	100
Fluorene	F	26.14	1.27	95	140.43	0.84	99
Phenanthrene (178)	Ph	80.27	16.41	80	271.79	6.55	98
Anthracene (178)	A	140.63	19.67	86	264.04	6.38	98
Fluoranthene (202)	FL	152.70	24.57	84	103.78	8.90	91
Pyrene (202)	Py	143.15	19.91	86	87.09	6.39	93
Benzo[a]anthracene (228)	BaA	104.01	9.52	91	46.63	5.09	89
Chysene (228)	Ch	74.83	9.85	87	30.21	4.50	85
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IP	86.63	0.99	99	25.62	3.30	87
Benzo[b]fluoranthene	BbF	124.58	9.33	93	36.13	5.39	85
Benzo[k]fluoranthene	BkF	43.12	2.80	94	14.71	1.70	88
Benzo[a]pyrene	BaP	112.50	5.76	95	33.63	3.40	90
Dibenzo[a,h]anthracene	DhA	18.84	1.22	94	8.54	0.84	90
Benzo[g,h,i]perylene	Bghi	59.30	1.39	98	17.60	2.29	87
dibenzopyrene	DBP	108.28	7.22	93	34.00	4.89	86
<i>C</i> ₁ - naphthalene	C₁-N	4.92	0.32	93	10.21	0.57	94
<i>C</i> ₂ - naphthalene	C₂-N	5.35	0.28	95	71.84	0.63	99
<i>C</i> ₃ - naphthalene	C₃-N	0.01	0.00	96	96.19	0.28	100
<i>C</i> ₁ - 178	C₁-178	5.90	0.80	86	14.19	0.61	96
<i>C</i> ₁ - 202	C₁-202	44.99	2.18	95	24.50	1.81	93
<i>C</i> ₁ - 228	C₁-228	29.66	1.71	94	11.52	1.12	90
Dibenzofuran	DF	26.27	2.64	90	150.54	3.06	98
9H-Fluorenol	FOL	13.98	0.94	93	201.65	0.99	100
9H-Fluorenone	FONE	15.66	6.00	62	118.62	3.82	97
Perinaphtenone	PN	0.00	0.55		18.13	0.00	100
Anthraquinone	AQ	11.94	1.67	86	19.84	1.19	94
Benzonaphthofuran	BNF	27.77	3.68	87	23.03	2.22	90
Benzanthrone	BA	17.51	1.64	91	11.56	1.68	86
<i>C</i> ₁ - dibenzofuran	C₁-DF	6.47	0.51	92	85.30	0.51	99
Dibenzothiophene	DT	3.54	0.84	76	14.31	0.31	98
Benzonaphthothiophene	BNT	27.68	3.34	88	8.88	1.73	80
Σ PAH ^a		1378.32	133.90	90	1435.52	64.89	95
Σ 16PAH		1270.04	126.68	90	1401.52	60.00	93
LMW/HMW PAH ^b		0.88	1.79		4.81	1.07	
Σ alk-PAH ^c		90.82	5.29	94	228.44	5.01	98
Σ O-PAH ^d		113.12	17.12	85	543.36	12.95	98
Σ S-PAH ^e		31.22	4.17	87	23.19	2.04	91
alk-PAH/PAH ^f		0.07	0.04		0.16	0.08	
Σ O-PAH / Σ PAH ^g		0.08	0.13		0.38	0.20	

^a Σ PAH, sum of the PAH in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw

^b LMW/HMW-PAH, ratio of sum of naphthalene to pyrene relative to sum of benzo(a)anthracene to benzo(g,h,i)perylene

^c Σ alk-PAH, sum of the alkylated-PAH in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw

^d Σ O-PAH, sum of the oxygenated-PAH in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw

^e Σ S-PAH, sum of the sulphurized-PAH in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dw

^f alk-PAH/PAH, ratio sum of alkylated-PAH – sum of PAH

^g O-PAH/PAH, ratio sum of oxygenated-PAH – sum of PAH

The TOC and the EOM in HU (Fig. 1) were higher than in NMU, with, respectively 100.1 and 37 mg.g⁻¹ dw. The distribution of the different fractions was the same as for NMU with the same content of aliphatic hydrocarbons (Fig. 2) but the amount of aromatic and polar compounds is much higher than in NMU (Fig. 2). The total content of PAH (Table 2) was close to the NMU value with 1435 µg.g⁻¹ dw but the distribution was significantly different (Fig. 3) with a higher proportion of LMW-PAH (LMW/HMW-PAH ratio of 4.8) than in NMU. The amounts of alk-PAH and O-PAH were also higher in HU than in NMU with, respectively, 228 and 543 µg.g⁻¹ dw whereas S-PAH were in lower content (23 µg.g⁻¹ dw). The alk-, and O-PAH were also enriched in LMW compounds (Fig. 4).

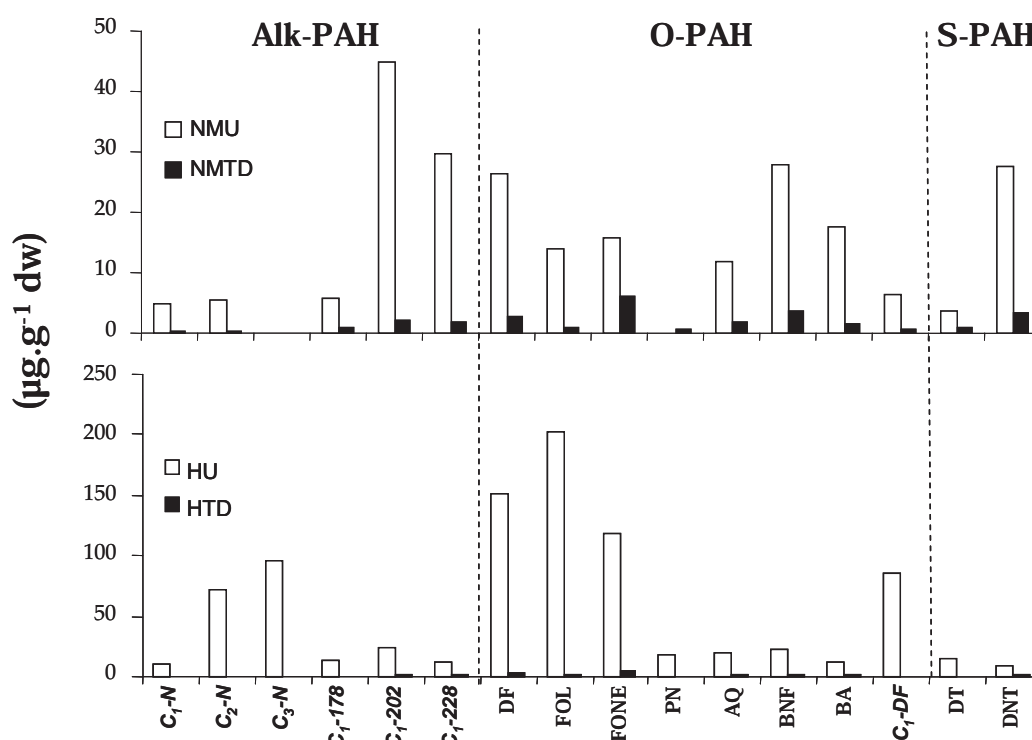


Figure 4: Alk-, O-, and S-PAH distribution of the different samples in µg.g⁻¹ dw (see identification in table 2).

As observed in NMU, thermal desorption induced a slight decrease in TOC and a drastic decrease in EOM (Fig. 1). Fig. 2 shows a decrease in the aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and especially the polar fractions, which dropped from 27 to 0.8 mg.g⁻¹ dw but remained the dominant fraction. As for NM sample, thermal desorption induced an important decrease in the total PAH content (Table 2) which was more than 20 times lower than in HU. The decrease in the LMW/HMW-PAH ratio from 4.8 to 1.1 indicates a change in

PAH distribution with a preferential degradation of LMW-PAH (Fig. 3). The alk-PAH, O-PAH and S-PAH contents also decreased, respectively, to 5.0, 12.9 and 2.0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dw.

3.3. Metal contents

Among metals taken into account (Cd, Cu, Fe, Pb, Zn), only Fe, Zn and Pb were above detection limit of ICP-AES after alkali fusion. Moreover, Fe and Zn in the different fractions after selective extractions were the only detected metal, which suggests that Pb was principally under stable form. The total Fe content was similar in the untreated soils, whereas the Zn and Pb total contents were, respectively, 10 and 4 times higher in the NMU than in the HU sample (Table 3). Table 4 shows that 36% and 10% of total Fe was associated to amorphous oxides and 64% and 90% of total Fe was in the stable fraction, respectively, for NMU and HU. The proportion of Fe in the other fractions was negligible. As for Fe, most of Zn was associated to amorphous oxides and, to a lesser extent, in the stable fraction (Table 4), but Zn in the more mobile fractions (i.e. water soluble, exchangeable, acid soluble and associated to organic fractions) was significantly higher in NMU than in HU. Thus, NMU appeared to be more contaminated by Zn and Pb than HU and, moreover, Zn seemed to be more mobile in NMU than in HU.

Table 3: Total Fe, Zn and Pb contents in the five samples quantified after alkali fusion in g.kg^{-1} or in mg.kg^{-1} dw.

	Fe (g.kg^{-1})	Zn (mg.kg^{-1})	Pb (mg.kg^{-1})
NMU	171.06 \pm 2.66	2533.33 \pm 75.72	580.00 \pm 20.00
NMTD	175.21 \pm 2.93	2786.67 \pm 141.89	666.67 \pm 46.19
HU	170.35 \pm 5.29	273.33 \pm 23.09	166.67 \pm 11.55
HTD	128.50 \pm 12.91	540.00 \pm 72.11	233.33 \pm 41.63

No major influence of thermal desorption on NM total metal contents (Table 3), but a slight increase in the total Zn and Pb concentrations was observed. H sample thermal desorption also induced an increase in Zn and Pb contents and a decrease in Fe content.

The thermal treatments led to a change of the distribution of Fe and Zn within the different fractions (Table 4). Applied to NM, the thermal desorption decreased Fe and Zn contents in the most bioavailable fractions (i.e. water-soluble, exchangeable, and acidsoluble) and amorphous fractions for the benefit of the most stable fraction. The

evolution of H samples with the thermal desorption was different with a simultaneous decrease in Fe and Zn in the more bioavailable and stable fractions for the benefit of the amorphous fraction.

Table 4: ICP-AES quantified Fe and Zn expressed as % of total Fe and Zn contents respectively.

Fractions	Samples	Metal in the fractions (% of total contents)	
		Fe	Zn
<i>Hydro soluble</i>	NMU	0.00	0.54
	NMTD	0.00	0.00
	HU	0.02	0.00
	HTD	0.00	0.00
<i>Exchangeable</i>	NMU	0.00	2.09
	NMTD	0.00	0.47
	HU	0.00	0.00
	HTD	0.00	0.00
<i>Acid soluble</i>	NMU	0.04	11.56
	NMTD	0.25	14.76
	HU	0.00	2.15
	HTD	0.00	1.46
<i>Organic matter associated</i>	NMU	0.40	3.98
	NMTD	0.02	3.01
	HU	0.05	0.00
	HTD	0.03	0.32
<i>Amorphous oxides associated</i>	NMU	35.70	49.25
	NMTD	24.52	35.48
	HU	10.03	30.29
	HTD	42.14	55.83
<i>More stable</i>	NMU	63.86	32.57
	NMTD	75.22	46.28
	HU	89.89	67.56
	HTD	57.83	42.40

4. DISCUSSION

Several differences of organic composition between NMU and HU were observed. HU had a higher EOM amount mainly due to a high polar content. The PAH distribution in this soil was also characterized by a relative enrichment in LMW parent, alk-, S- and O-PAH. These differences can be attributed to different weathering levels. Indeed, evaporation, water-washing and biodegradation, naturally occurring in soil, preferentially affect low molecular weight compounds and non-alkylated compounds rather than HMW and parent compounds (Volkman et al., 1984; Rowland et al., 1986; Williams et al., 1986). The different ratios

calculated from PAH distributions (LMW/HMW and alk/parent) could indicate that prior to treatments, NM was exposed to a more important natural degradation than H. The C/N ratio seems to confirm this hypothesis, the high C/N value in HU denotes a high contribution of organic contaminant whereas the lower C/N value in NMU indicates a natural organic matter incorporation.

The thermal treatment induced different effects, according to the samples. In both samples, the thermal treatment induced an increase in the C/N ratio due to the elimination of the most thermolabile organic matter and a concentration of refractory organic matter. The treatments induced also a decrease in the EOM content in both samples which cannot be explained by the TOC decrease, especially in the case of H sample, where the TOC decreased by $15.1 \text{ mg.g}^{-1} \text{ dw}$ whereas the EOM dropped by $36.5 \text{ mg.g}^{-1} \text{ dw}$. PAH growth in molecular weight by addition of acetylene (C_2H_2), which is recognized as a product of PAH degradation during thermal treatments (Bucala' et al., 1996) is known to occur at the thermal desorption temperature (Pope et al., 2000). An overall molecular weight increase, concerning compounds with a higher molecular weight than those analyzed, can lead to the decrease in extractability and can explain the limited TOC decrease whereas the EOM content dropped sharply.

The thermal treatment was very efficient to decrease PAH and alk-PAH contents with a degradation rate superior to 90%. However, differences in the degradation of O-PAH (98% for HTD but only 85% for NMTD) can be explained by the differences of untreated samples composition. HU was enriched in LMW O-PAH compared to NMU, those compounds being more easily degraded or volatilized than HMWO-PAH, the treatment appeared less efficient on NM sample.

Despite the different and contrasted organic compositions of H and NM samples, thermal desorption treatments did not induce a significant remobilization of metals (i.e. Fe and Zn). The metal contents associated to OM are low, the majority of metals being in the fraction associated with amorphous ferrous oxide and more stable fractions. The major changes induced by the treatments, only concern the less mobile fractions with a decrease in metal contents in the most stable fraction for the benefit of the fraction associated to amorphous ferrous oxide in H samples whereas the opposite is observed in NM samples.

The slight increase in the total Zn and Pb contents can be explained by a concentration phenomenon, due to the loss of organic matter by volatilization during the treatments.

5. CONCLUSION

Thermodesorption of contaminated soils allows an efficient elimination of PAH (>90%). Two mechanisms have been evidenced:

- (i) Volatilization is the major mechanism responsible for the decrease of the TOC in both soils. In H samples where LMWPAH (including alk-, O- and S-PAH) predominates in the untreated samples more than 95% of PAH are eliminated.
- (ii) Condensation is the other mechanism evidenced in this study. The decrease in EOM after thermal desorption cannot be explained by the degradation, i.e. the volatilization of the organic matter because the decrease in the TOC was not sufficient. These results reveal that the majority of the organic compounds were not destroyed during the thermal desorption but underwent a transformation which reduced their solvent extractability. A molecular growth which led to a more condensed and less extractable structure is a very likely explanation for these observations.

Several questions arise from this work. Thermodesorption treatment appears as the most adapted to degrade PAH in contaminated soils but it drastically modifies the organic composition and the structure of soils: a soil with an aromatic, condensed structure might not have the same properties toward water retention and plant growth. Moreover, thermal desorption does not seem to be equally efficient to remove all the O-PAH. As a matter of fact, the evaluation of treatment efficiency must not be limited to the 16 PAH and should be extended to a wider range of compounds, including the O-PAH.

Among the analyzed metals, only Fe and Zn were quantified. Major changes concerning the metals distribution due to the treatments affect the amorphous oxide bound and the stable fractions, i.e. the less mobile fractions. Treatments did not induce a mobilization of metal element in the most available compartments.

The long term evolution of these treated soils must be investigated in order to assess their stability through time, and the involvement of microbial communities in OM degradation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the French government, the “Conseil Régional de Lorraine”, the CNRS, the ECCO research program, the Fédération Est for their financial support, as well as the GISFI (French Scientific Interest Group – Industrial Wasteland, www.gisfi.prd.fr).

REFERENCES

- Alsberg, T., Stenberg, U., Westerholm, R., Strandell, M., Rannung, U., Sundvall, A., Romert, L., Bernson, V., Pettersson, B., Toftgård, R., Franzen, B., Jansson, M., Gustafsson, J.A., Egebäck, K.E., Tejle, G., 1985. Chemical and biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environmental Science and Technology* 19, 43–50.
- Association française de normalisation, 2004. Evaluation de la qualité des sols. AFNOR, France.
- Bucala, V., Saito, H., Howard, J.B., Peters, W.A., 1994. Thermal treatment of fuel oil contaminated soils under rapid heating conditions. *Environmental Science and Technology* 28, 1801–1807.
- Bucala, V., Saito, H., Howard, J.B., Peters, W.A., 1996. Products compositions and release rates from intense thermal treatment of soil. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 35, 2725–2734.
- Costes, J.M., Druelle, V., 1997. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l’environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels. *Revue de l’institut français du Pétrole* 52, 425–440.
- Govindaraju, K., 1995. Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter* 19, 1–32.
- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E., Ramelli, M., 2006. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: changes in organic markers. *Science of the Total Environment* 372, 183–192.
- Journal officiel de la République Française, 1999. Installations classées pour la protection de l’environnement. Direction des journaux officiels, France.
- Kazunga, C., Aitken, M.D., 2000. Products from the incomplete metabolism of pyrene by polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 66, 1917–1922.
- Kazunga, C., Aitken, M.D., Gold, A., Sangaiah, R., 2001. Fluoranthene-2,3- and -1,5-diones are novel products from the bacterial transformation of fluoranthene. *Environmental Science and Technology* 35, 917–922.
- Lee, S.Z., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F., Peijnenburg, W.J.G.M., 1996. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environmental Science and Technology* 30, 3418–3424.
- Lundstedt, S., 2003. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Ph.D. thesis, Umea University, Sweden.
- Merino, J., Piña, J., Errazu, A.F., Bucala, V., 2003. Fundamental study of thermal treatment of soil. *Soil and Sediment Contamination* 12, 417–441.
- Oppelt, E.T., 1986. Hazardous waste destruction. *Environmental Science and Technology* 20, 312–318.

- de Percin, P.R., 1995. Application of thermal desorption technologies to hazardous waste sites. *Journal of Hazardous Materials* 40, 203–209.
- Pope, C.J., Peters, W.A., Howard, J.B., 2000. Thermodynamic driving forces for PAH isomerization and growth during thermal treatment of polluted soils. *Journal of Hazardous Materials* B79, 189–208.
- Richnow, H.H., Seifert, R., Hefter, J., Kästner, M., Mahro, B., Michaelis, W., 1993. Metabolites of xenobiotica and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments. *Advances in Organic Geochemistry* 22, 671–681.
- Rowland, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I., Jones, D.M., Douglas, A.G., 1986. Microbial degradation of aromatic components of crude oils: a comparison of laboratory and field observations. *Organic Geochemistry* 9, 153–161.
- Santschi, P.H., Lenhart, J.J., Honeyman, B.D., 1997. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: the role of natural organic matter. *Marine Chemistry* 58, 99–125.
- Tamm, O., 1922. Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelkomplex. *Medd. Statens Skogsförsökanst* 19, 385–404.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., 2003. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution* 125, 213–225.
- Van Krevelen, D.W., 1961. *Coal*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Subbasin of Western Australia. *Organic Geochemistry* 6, 619–632.
- Warren, L.A., Haack, E.A., 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews* 54, 261–320.
- Weigand, H., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., Annweiler, E., Richnow, H.H., Michaelis, W., 2002. Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions. *European Journal of Soil Science* 53, 71–81.
- Williams, J.A., Bjørøy, M., Dolcater, D.L., Winters, J.C., 1986. Biodegradation in South Texane Eocene oils-effects on aromatics and biomarkers. *Organic Geochemistry* 10, 451–461.
- Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S.J., Allen, H.E., 2002. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the Total Environment* 287, 107–119.

Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle : Impact sur les associations organo-métalliques

RESUME

Les sols de cokerie sont très hétérogènes, composés de matériaux de construction et de diverses phases organiques telles que du coke, du charbon, du goudron de houille et du bitume routier, jouant un rôle majeur sur les propriétés de ces sols. Leur nature et leur état de dégradation vont influencer la mobilité des différents contaminants. Cette thèse porte sur l'étude du vieillissement d'un sol de cokerie et ses conséquences sur le devenir des polluants organiques et métalliques. Elle intègre des études réalisées à différentes échelles permettant de considérer différents degrés de complexité, par l'utilisation (i) de composés purs, de matériaux organiques isolés (charbon, goudron de houille) et de sols et (ii) de dispositifs intégrant progressivement les différents processus intervenant lors de l'atténuation naturelle : expériences d'oxydation et de biodégradation en laboratoire, dispositif simplifié permettant de suivre l'évolution naturelle de quelques grammes d'échantillon, parcelles lysimétriques du GISFI permettant un suivi à l'échelle du terrain. Deux schémas de dégradation ont été identifiés au cours des expériences en laboratoire : (i) l'oxydation conduit à un phénomène de condensation qui suggère une stabilisation du compartiment organique ; (ii) la biodégradation induit la formation de plus petites unités moléculaires et la libération de composés organiques présents dans la fraction organique insoluble. Si des tendances sont identifiées au cours des expériences d'atténuation naturelle, elles suggèrent plutôt que le processus majeur impliqué est la biodégradation. La sorption du cuivre est variable selon les constituants organiques considérés, et augmente significativement après les expériences d'altération.

Mots clefs : atténuation naturelle, sols contaminés, oxydation, biodégradation, HAP, métaux

Evolution of coking plant soil components in a natural attenuation context: Consequences on the organo-metallic associations.

ABSTRACT

Coking plant soils are highly heterogeneous and are made of building materials and various organic constituents such as coke, coal, coal-tar and road asphalt. Those materials can strongly influence soil properties. Thus, the retention of the various contaminants will depend on the nature and the degradation of the soil organic constituents. This work deals with the ageing of a coking plant soil and its consequences on the fate of both organic and metallic pollutants. The multi-scale approach applied in this study allows to consider the different levels of complexity through the use of (i) pure compounds, isolated organic fraction of soils such as coal tar and coal and a soil with its mineral fraction, and (ii) experimental devices gradually integrating the processes involved in natural attenuation : laboratory oxidation and biodegradation experiments, simplified device allowing the study of few grams of samples exposed to natural attenuation, and the GISFI (French Scientific Interest Group – Industrial Wasteland) lysimeter plots allowing the study at field scale). Two major evolutions were evidenced: (i) the oxidation led to a condensation suggesting a stabilization process of the organic compartment; (ii) the biodegradation induce the formation of smaller molecular units and the release of organic compounds from the non extractable part of the organic matter. The trends identified during the natural attenuation experiments suggest that the biodegradation is the major process involved in our ageing experiments. The sorption of copper varied according to the different organic constituents that were tested but was clearly enhanced by the degradation of these constituents.

Keywords: natural attenuation, polluted soils, oxidation, biodegradation, PAH, metallic elements