



HAL
open science

Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France)

Laurent Jeanneau

► **To cite this version:**

Laurent Jeanneau. Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL094N . tel-01752857v1

HAL Id: tel-01752857

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752857v1>

Submitted on 29 Mar 2018 (v1), last revised 28 Jan 2008 (v2)

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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THÈSE

Présentée à l'INPL

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, UMR 7566

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'INPL

Spécialité : Géosciences

par

Laurent JEANNEAU

Ingénieur E.N.S.C.C.F.

Sujet :

**Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de
micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle
(France)**

Date de soutenance : 7 Décembre 2007

Membres du Jury :

Mme H. BUDZINSKI	Directeur de recherche UMR 5472 CNRS	Rapporteur
M. M. A. KRUGE	Professeur, Montclair State University, USA	Rapporteur
M. J.-L. MOREL	Professeur, I.N.P.L.	Examinateur
Mme C. DELOLME	Enseignant-chercheur, E.N.T.P.E.	Examinateur
M. J. LEROY	Professeur, U.H.P.	Directeur de thèse
M. P. FAURE	Chargé de recherche UMR 7566 CNRS	Co-directeur de thèse
Mme E. MONTARGES-PELLETIER	Chargé de recherche UMR 7569 CNRS	Invité

Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France)

RÉSUMÉ

Dans le cadre des objectifs définis par la Directive Cadre sur l'Eau, ce travail de thèse porte sur la quantification du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle. Une nouvelle méthodologie a été développée pour déterminer les niveaux d'anthropisation dans les matrices environnementales. Basée sur la quantification exhaustive des marqueurs moléculaires, cette approche permet de comparer les apports naturels et anthropiques et de différencier les apports anthropiques selon leurs origines (combustion, pétrogénétique, eaux usées). Elle est parfaitement appropriée à l'étude de la matière organique des différentes matrices environnementales fournissant des informations beaucoup plus complètes que le dosage de quelques molécules cibles. Appliquée aux sédiments du système Fensch-Moselle, cette approche a permis d'analyser l'évolution des contributions organiques le long de la Fensch ainsi que leur transfert à la confluence avec la Moselle, tout en déterminant les sources principales de contamination. Ce travail souligne l'importance de l'hydrodynamisme sur la sédimentation et la biodégradation des micropolluants organiques. L'étude de ce système a également été l'occasion de développer deux outils utiles pour répondre à des questionnements environnementaux majeurs. Le premier, basé sur la déconvolution de l'*unresolved complex mixture*, permet de quantifier la masse de produits pétroliers accumulés dans des sédiments. Le second se base sur l'étude de la répartition des micropolluants organiques en phase aqueuse (dissous, colloïdale, particulaire) lors de la mobilisation de sédiments contaminés, permettant d'évaluer leur biodisponibilité.

Mots clefs : matière organique sédimentaire - micropolluants organiques - hydrocarbures - fraction lipidique - transfert de pollution - quantification de l'anthropisation.

Quantitative multimolecular approach applied to the transfer of organic micropollutants at the confluence between Fensch and Moselle Rivers (France)

ABSTRACT

According to the objectives of the Water Framework Directive, this study deals with the quantification of the transfer of organic micropollutants at the confluence between Fensch and Moselle Rivers. A new methodology has been developed in order to quantify the anthropogenic pressure in environmental matrices. Based on the exhaustive quantification of molecular markers, this approach allows the comparison between natural and anthropogenic inputs and the differentiation between anthropogenic sources (pyrogenic, petrogenic, sewage waters). It is fully appropriate in order to study organic matter in different environmental matrices providing much more information than the quantification of few target compounds. In sediments of the system Fensch-Moselle, this approach has been applied in order to study the evolution of the anthropogenic pressure due to organic micropollutants along the Fensch River, their transfer at the confluence with the Moselle River and the major sources of contamination. This work highlights the relationship between hydrodynamism and settling and biodegradation of organic micropollutants. Together with the multimolecular approach, two methodologies have been developed in order to answer to major environmental questionings. The first one, based on the deconvolution of *unresolved complex mixture*, allows quantifying the amount of petroleum by-products stored in sediments. The second one is based on the analysis of organic micropollutants in aqueous phases (dissolved, colloidal, particulate) during mobilization of contaminated sediments, which allows the evaluation of their bioavailability.

Keywords: sedimentary organic matter; organic micropollutants; hydrocarbons; lipidic fraction; transfer of pollution; quantification of the anthropogenic pressure.

Les travaux présentés au cours de cette étude ont été réalisés au laboratoire de géochimie organique de l'Unité Mixte de Recherche 7566 G2R. Je tiens à remercier vivement Messieurs Jacques LEROY et Michel CATHELINEAU de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Merci à Monsieur Jacques LEROY d'avoir accepté d'être directeur de cette thèse. Merci à Monsieur Pierre FAURE, qui en tant que co-directeur de thèse m'a encadré au cours de ces trois années. Je le remercie particulièrement pour ses conseils et critiques avisés et pour m'avoir fait découvrir les plaisirs de la géochimie organique.

Cette thèse a été développée au sein de la Zone Atelier du bassin de la Moselle dans le cadre d'un contrat avec le CNRS et la Région Lorraine. Merci donc à toutes les personnes qui ont rendu cette thèse possible.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Louis MOREL pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie vivement Madame Hélène BUDZINSKI et Monsieur Mickael KRUGE d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse en tant que rapporteur et de faire partie de ce jury. Merci aussi à Cécile DELOLME d'avoir accepté de jauger la qualité de ce travail et de faire partie de ce jury.

Le travail mené sur la confluence entre la Fensch et la Moselle a été développé en collaboration avec l'Unité Mixte de Recherche LEM. Merci à Emmanuelle Montargès-Pelletier pour les séances d'échantillonnage, les discussions et tous les moments passés lors de ces trois années. Merci aussi d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie sincèrement tous les Gédeuzérien(ne)s pour leur accueil, leur convivialité et leur bonne humeur, qui m'ont permis de passer ces trois années dans une ambiance très agréable. Merci particulièrement à Patrick Lagrange pour ses connaissances papetières et photographiques, au Doc de l'info, Mister Roland Mairet sans qui ce manuscrit aurait été rédigé à la main et à nos secrétaires de choc, dames de l'ombre, faisant tourner cette machine phénoménale qu'est notre laboratoire, j'ai nommé Laurence, Marie-Odile et Christine.

Un spécial « Thanks » pour les organos, j'ai nommé dans le désordre Frédouille la Fripouille, Dani (merci pour ce super voyage en Syrie dans des paysages inoubliables), Yann, Coralie et Sophie. Merci pour les moments de délires nécessaires pour se sortir les neurones de la tête, pour les activités jardinages de bureau... Merci à Aurélien Randy pour avoir apporté une petite touche au labo et pour avoir supporté mes crises de rangement. Une pensée particulière pour Gillou pour les partages de théories altermenthalos... bon bien sûr y a ce break de capitaliste... mais bon ! Des millimercis aussi pour les non-organos (on vous aime aussi) qui au grès de leurs déambulations, discussions ont su me sortir les neurones des petites

bébêtes organiques. Un quinté dans l'ordre pour Vincennes, Juju le mazoutier (Julien Bourdet) pour l'humour ironique des mouettes pétrolifères, Mister Kiprop pour m'avoir rebaptisé, Kipchanu j'aime bien même s'il va me falloir beaucoup de maquillages pour entrer dans le rôle, Olivier Gaston, Luc Siebenaller pour les refaisages de monde et pis, et pis bein, merci à tous les autres qui vont râler parce que leur nom n'est pas écrit.

Enfin en vrac, dans le désordres le plus total au fur et à mesure que les noms tombent... la troupez des rinkokéyeurs d'Angoulême, comme une famille, Maxwell, Al-1, Djédjé et leurs moitiés respectives... ya d'la distance mais y a d'l'amour alors tout va bien... les Tizicos de Nancy, Odlie, Seb, Rico, Fabien, Mathieu et tous ceux qui sont venus ajouter les touches musicales à notre orchestre... il paraît que la musique adoucit les mœurs, dans ce cas va falloir en jouer un paquet pour sauver notre espèce de l'auto-destruction... Merci aux familles Faure-Forêt (Marie, Pierre, Samuel) pour les activités de plein air, Mansuy-Huault (Laurence, Vincent et les monstres) pour les « on vous invite chez vous », à Laurence pour les heures de cours et de TD auxquelles tu m'as fait participer, et puis aussi merci à tous les étudiants et stagiaires pour leur indulgence face à mes débuts d'enseignants... Une pensée affectueuse à notre jolie planète qui a rendu possible la vie, c'est pas la moindre des choses, et, après des milliards de battements d'ailes de papillons entropophages, la réalisation de cette thèse.

Enfin, ne râlez pas vous êtes à la fin mais finalement sans vous non plus je ne serais pas là à écrire des louffoqueries, merci à papa, à maman, à mes soeurette et à leur loupiots plein de vie, d'énergie et de joie... merci pour tout l'amour que vous m'apportez et qui me fait avancer.

Merci pour finir ces lignes, à la Louve qui porte la vie, à la Louve pleine de vie, à la Louve qui m'accompagne dans la vie.

*A toi muse entre toute
Oh Lune, te soit offert¹*

¹ *La Tordue, Lune*

« [...] *Science sans Conscience n'est que ruine de l'âme.* »

Le sage Salomon dans Pantagruel (1532)
François Rabelais (1494-1553)

Table des matières :

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Première partie : Le cycle du carbone organique et son anthropisation.

I. Cycle du carbone organique.	7
I.1. Du dioxyde de carbone au carbone organique : la photosynthèse.....	9
I.1.1. La photosynthèse : un processus en deux étapes.....	10
I.1.2. Les différents types de photosynthèse.....	12
I.1.3. Les pigments : capteurs de l'énergie électromagnétique.	14
I.2. Les molécules de la biomasse.....	17
I.2.1. La notion de biomarqueurs moléculaires.	18
I.2.2. Les biomolécules.....	19
I.2.3. Les biomacromolécules.....	31
I.3. Du cycle du carbone biologique au cycle géologique.	37
I.3.1. La diagénèse.....	39
I.3.2. Les kérogènes.....	41
I.3.3. La catagénèse.....	50
I.3.4. La métagénèse.....	52
II. Anthropisation du cycle du carbone.	53
II.1. La MO fossile en tant que source d'énergie.....	55
II.1.1. Anthropisation de l'atmosphère.....	55
II.1.2. Production d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	56
II.1.3. Formation de HAP comportant un hétéroatome.....	58
II.2. La MO fossile en tant que matière première.....	62
II.2.1. Contamination par les produits dérivés des coupes lourdes du pétrole.....	62
II.2.2. Les molécules organiques de synthèse.....	65
III. Conclusion.	68
IV. Références.....	68

Deuxième partie : Les bassins versants de la Moselle et de la Fensch.

I. La vallée de la Moselle.....	83
I.1. Historique de l'anthropisation dans la vallée de la Moselle.....	85
I.1.1. Naissance de l'activité industrielle.....	86
I.1.2. Aménagement du bassin versant de la Moselle.....	87
I.2. Evolution de la signature lipidique le long de la Moselle.....	89
I.3. Caractéristiques hydriques de la Moselle à Uckange.....	95
II. La vallée de la Fensch.....	97
II.1. Historique de l'industrialisation.....	97
II.2. Activités industrielles actuelles.....	97
II.3. Caractéristiques du bassin versant.....	98
II.3.1. Géographie et hydrographie.....	98
II.3.2. Topographie et morphologie.....	99
II.3.3. Géologie et hydrogéologie.....	100
II.3.4. Hydrométrie et hydrologie.....	101
II.3.5. Occupation des sols et population.....	101
III. Références.....	102

Troisième partie : Description de l'échantillonnage et des méthodes analytiques.

I. Echantillonnage.....	104
I.1. Localisation des points d'échantillonnage.....	104
I.1.1. Echantillonnage au niveau de la confluence.....	104
I.1.2. Echantillonnage le long de la Fensch.....	106
I.1.3. Echantillonnage dans le siphon.....	108
I.2. Méthodes d'échantillonnages des matrices solides.....	109
I.3. Prélèvement des matières en suspension.....	110
II. Méthodes analytiques.....	110
II.1. Extraction de la matière organique.....	110
II.1.1. Extraction de la MO contenue dans les matrices solides.....	111
II.1.2. Extraction des matrices organiques visqueuses.....	113
II.1.3. Extraction de la MO contenue dans les matrices aqueuses.....	114
II.2. Fractionnement de l'extrait organique.....	116
II.2.1. Elimination du soufre élémentaire.....	116
II.2.2. Chromatographie liquide.....	117
II.3. Expérience d'hydro-extraction.....	123
II.3.1. Hydro-extraction du sédiment.....	123
II.3.2. Fractionnement par ultrafiltration tangentielle.....	123
II.3.3. Mesure du carbone organique dissous.....	126
II.3.4. Détermination du degré d'aromaticité.....	126
II.3.5. Extraction de la matière organique.....	126
II.4. Analyses moléculaires.....	127
II.4.1. La séparation par chromatographie en phase gazeuse.....	127
II.4.2. La détection par spectrométrie de masse.....	129
II.4.3. La quantification par CPG-SM.....	131

Quatrième partie : Approche multimoléculaire: Principe et Applications.

I. Classification des marqueurs moléculaires.....	137
I.1. Les molécules d'origine naturelle.....	138
I.2. Les marqueurs pétrogénétiques.....	140
I.3. Les marqueurs des procédés de combustion.....	142
I.4. Les marqueurs des eaux usées.....	144
I.5. Les molécules non spécifiques.....	145
II. Sources potentielles de MO dans la vallée de la Fensch.....	146
II.1. Sources industrielles.....	146
II.1.1. Goudron de houille.....	147
II.1.2. Charbon.....	150
II.1.3. Boue de laminoir.....	151
II.2. Sources urbaines.....	152
II.2.1. Bitume routier.....	152
II.2.2. Huile de vidange.....	159
II.2.3. Poussières urbaines.....	160
II.3. Conclusion.....	163
III. Anthropisation dans la vallée de la Fensch.....	164
III.1. Introduction.....	164
III.2. Evolution de la matière organique sédimentaire d'amont en aval.....	165
III.2.1. Introduction.....	167

III.2.2.	Experimental section.....	169
III.2.3.	Results and discussions.....	172
III.2.4.	Conclusions.....	183
III.2.5.	Acknowledgments.....	184
III.2.6.	References.....	184
III.3.	La matière organique sédimentaire du siphon.....	192
III.3.1.	Matière organique sédimentaire.....	193
III.3.2.	Evaluation de la quantité de produits pétroliers déversés.....	195
III.3.3.	Particules organiques visqueuses.....	209
III.3.4.	Conclusion.....	212
III.4.	Mobilisation par l'eau de la MO du sédiment du siphon.....	213
III.4.1.	Introduction.....	215
III.4.2.	Experimental section.....	217
III.4.3.	Results and discussion.....	222
III.4.4.	Conclusion.....	229
III.4.5.	Acknowledgments.....	230
III.4.6.	References.....	230
III.5.	Conclusion.....	233
IV.	Transfert de pollution à la confluence entre la Moselle et la Fensch.....	235
IV.1.	Introduction.....	235
IV.2.	Impact de la Fensch sur la Moselle.....	236
IV.2.1.	Introduction.....	238
IV.2.2.	Methods.....	239
IV.2.3.	Results and discussion.....	242
IV.2.4.	Conclusion.....	252
IV.2.5.	Acknowledgments.....	253
IV.2.6.	References.....	253
IV.3.	Variabilité spatiale de l'impact.....	258
IV.3.1.	Introduction.....	260
IV.3.2.	Materials and method.....	261
IV.3.3.	Results.....	270
IV.3.4.	Discussions.....	276
IV.3.5.	Conclusions.....	278
IV.3.6.	Acknowledgments.....	279
IV.3.7.	References.....	279
IV.4.	Etude du transfert de pollution en mode dynamique.....	288
IV.4.1.	Introduction.....	288
IV.4.2.	Résultats.....	289
IV.4.3.	Discussions.....	299
IV.4.4.	Conclusion.....	303
IV.5.	Conclusion.....	304
V.	Références.....	307
	Conclusion générale.....	315

Index des tables et des figures :

Première partie : Le cycle du carbone organique et son anthropisation

Table I. 1 : Répartition du carbone entre les cycles biologiques et géologiques.	7
Table I. 2 : Symbole, formule, nom systématique et nom usuel de quelques acides <i>n</i> -alcanoïques et <i>n</i> -alcénoïques.	23
Table I. 3 : Distribution des <i>n</i> -alcanes parmi les principaux organismes producteurs.....	25
Table I. 4 : Origine et probabilité de préservation des principales macromolécules naturelles.	38
Table I. 5 : Comparaison du log K_{ow} d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs azaarènes et cétones aromatiques correspondants.	60
Figure I. 1 : Evolution de la matière organique au cours des cycles biologique et géologique du carbone.....	9
Figure I. 2 : Représentation schématique du chloroplaste.	10
Figure I. 3 : Représentation schématique du cycle de Calvin : du carbone inorganique au carbone organique.....	11
Figure I. 4 : Etape de fixation du dioxyde de carbone atmosphérique.....	11
Figure I. 5 : Deuxième étape du cycle de Calvin : de l'APG à la DHOAP.	12
Figure I. 6 : Structure chimique des différents types de chlorophylle.	15
Figure I. 7 : Spectre d'absorption de la lumière visible des chlorophylle- <i>a</i> et - <i>b</i> et de caroténoïdes.	16
Figure I. 8 : Structure chimique de différents caroténoïdes.	17
Figure I. 9 : Structure chimique de quelques monosaccharides.	20
Figure I. 10 : La liaison glycosidique : illustration par la molécule de saccharose.	20
Figure I. 11 : Représentation des 20 acides aminés les plus présents sur la biosphère.....	21
Figure I. 12 : Condensation du motif isoprène et exemples de mono, sesqui et diterpénoïdes.	26
Figure I. 13 : Structure aliphatique pentacyclique comportant un cycle E à 6 ou à 5 chaînons. Représentation de la structure chimique des C ₃₅ -bactériohopanepolyols.....	28
Figure I. 14 : Représentation du squelette hydrocarboné des stéroïdes et exemples de stéroïdes naturels.....	30
Figure I. 15 : Hydrogénation du cholestérol en coprostanol par la flore bactérienne intestinale de différentes espèces animales.	30
Figure I. 16 : Représentation des polyterpénoïdes naturels : le caoutchouc et le gutta-percha.	31
Figure I. 17 : Représentation des principaux polysaccharides naturels.	33
Figure I. 18 : Représentation de la structure aléatoire de la lignine.	36
Figure I. 19 : Bases azotées des acides nucléiques et représentation des nucléotides.	37
Figure I. 20 : Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène au début de la diagénèse et leurs évolutions jusqu'au stade de la métagénèse (d'après Durand et Espitalié, 1973).	42
Figure I. 21 : Structures de <i>n</i> -alcanes et d'iso-alcanes associés aux kérogènes.....	44
Figure I. 22 : Structure chimique de sesquiterpénoïdes associés aux kérogènes.	45
Figure I. 23 : Structure chimique de diterpénoïdes associés aux kérogènes.	46
Figure I. 24 : Evolution des hopanoïdes au cours de la diagénèse et de la catagénèse.....	47
Figure I. 25 : Evolution de la configuration des carbones 17 et 21 et de la conformation du carbone 22.....	48

Figure I. 26 : Structure chimique de quelques molécules issues de l'évolution des stéroïdes pendant la diagénèse et la catagénèse.....	50
Figure I. 27 : (a) Modèle structural d'un kérogène de type II (origine marine) au début de la diagénèse et (b) à la fin de la catagénèse (d'après Béhar et Vandembroucke, 1986).	51
Figure I. 28 : Schéma illustrant l'évolution de la proportion d'hydrocarbures libres générés au cours de la diagénèse, de la catagénèse et de la métagénèse (d'après Tissot et Welte, 1984).	52
Figure I. 29 : Impact de l'anthropisation du cycle du carbone sur les enveloppes superficielles.	53
Figure I. 30 : Exemple de molécules employées en tant que phytosanitaires.....	55
Figure I. 31 : Consommation mondiale d'énergie primaire commerciale.	56
Figure I. 32 : Formule développée, nom et masse moléculaire des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) figurant sur la liste de l'Agence américaine pour l'environnement (US-EPA).	57
Figure I. 33 : Proposition de mécanisme pour la formation des HAP et des particules de suies (d'après Frenklach et al., 2005).	57
Figure I. 34 : Formule développée, nom et masse moléculaire de différents azaarènes.....	59
Figure I. 35 : Formule développée, nom et masse moléculaire de différentes cétones et quinones aromatiques.	61
Figure I. 36 : Comparaison de la biodégradabilité des différentes molécules entrant dans la composition des bruts pétroliers.	63
Figure I. 37 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques d'un fioul domestique, d'huile de vidange de voiture et de bitume routier caractérisés par une forte déformation de la ligne de base correspondant à des unresolved complex mixture (UCM).....	64
Figure I. 38 : Structure chimique des polychloro-biphényles (PCB).....	66
Figure I. 39 : Structure chimique des polychloro (a) dibenzo-p-dioxines et (b) furanes.	66
Figure I. 40 : Structure chimique des alkylbenzènes linéaires (ABL), des sulfonates d'alkylbenzène linéaires (SAL) et des sulfonates d'alkylbenzène (SAB).....	67

Deuxième partie : Les bassins versants de la Moselle et de la Fensch

Table II. 1 : Quantité de carbone organique total (% du sédiment sec), de matière organique extractible (mg/g de COT) et dosage des 16 HAP figurant sur la liste de l'agence américaine pour l'environnement ($\mu\text{g/g}$) dans les sédiments analysés le long de la Moselle (d'après Jardé, 2003).....	93
Figure II. 1 : Bassin versant de la Moselle.....	84
Figure II. 2 : Les trois sous bassins versants de la Moselle en France.....	85
Figure II. 3 : Localisation du Canal des Mines de Fer de la Moselle.....	88
Figure II. 4 : Localisation des stations de mesure de l'agence de l'eau le long de la Moselle.....	90
Figure II. 5 : Evolution du carbone organique dissous et du rapport DCO / DBO ₅ le long de la Moselle.	91
Figure II. 6 : Localisation des points d'échantillonnage de sédiments le long de la Moselle (Jardé, 2003).	91
Figure II. 7 : Evolution du carbone organique total le long de la Moselle (en % de sédiment sec).....	92
Figure II. 8 : Evolution de la quantité de MO extractible au dichlorométhane par rapport au COT le long de la Moselle.....	92

Figure II. 9 : Evolution du chromatogramme (fullscan) de la fraction aliphatique dans les sédiments prélevés le long de la Moselle (d'après Jardé, 2003).....	94
Figure II. 10 : Evolution du débit de la Moselle à Uckange sur la période 2003 - 2005 (d'après Montargès-Pelletier et al., 2007).	96
Figure II. 11 : Evolution de la quantité de matière en suspension dans la Moselle à Uckange sur la période 2000 – 2006 (données de l'Agence de l'eau Rhin-Meuse).....	96
Figure II. 12 : Bassin versant topographique de la Fensch et limites probables des eaux d'exhaure.	99
Figure II. 13 : Evolution du débit moyen mensuel de la Fensch sur la période 1968 – 2000 mesuré à Florange.....	101
Figure II. 14 : Occupation des sols dans le bassin versant de la Fensch.....	102

Troisième partie : Description de l'échantillonnage et des méthodes analytiques

Table III. 1 : Correspondance entre les molécules quantifiées et les standards internes.	135
Figure III. 1 : Localisation de la vallée de la Fensch et de la confluence entre la Fensch et la Moselle.	104
Figure III. 2 : Représentation schématique des points d'échantillonnages dans la Moselle en amont et en aval de la confluence.....	105
Figure III. 3 : Représentation schématique en coupe de la zone de prélèvement dans la Moselle en aval de la confluence.....	105
Figure III. 4 : Localisation des sept points d'échantillonnage le long de la Fensch.	107
Figure III. 5 : Localisation du point d'échantillonnage dans le siphon et représentation schématique de cet ouvrage.....	108
Figure III. 6 : Représentation du schéma de fonctionnement de l'extracteur automatique Dionex ASE 200.....	112
Figure III. 7 : Schéma du montage expérimental mis en place pour l'extraction des matrices organiques visqueuses.	113
Figure III. 8 : Schéma du montage expérimental mis en place pour les expériences d'extraction sur phase solide.	115
Figure III. 9 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur alumine.....	119
Figure III. 10 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur silice.	120
Figure III. 12 : Schéma du principe de l'ultrafiltration tangentielle.	124
Figure III. 13 : Représentation schématique de l'unité d'ultrafiltration.	124
Figure III. 14 : Représentation schématique du support de membrane d'ultrafiltration.....	125
Figure III. 15 : Représentation schématique de la partition entre les phases particulaire, colloïdale et dissoute.....	125
Figure III. 16 : Réaction de dérivatisation des acides carboxyliques et des alcools en leur triméthylsilyl ester et éther correspondants.	128
Figure III. 17 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse.	129
Figure III. 18 : Fragmentogramme et mode de fragmentation du <i>n</i> -hexadécane.....	130

Quatrième partie : Approche multimoléculaire: Principe et Applications

Table IV. 1 : Valeurs seuils pour les rapports sur les HAP.....	142
Table IV. 2 : Classification des composés aromatiques selon leur source principale.....	143
Table IV. 3 : Quantité de matière organique extractible (%) et composition de la MOE des sources industrielles et urbaines.	147

Table IV. 4 : Quantification ($\mu\text{g/g}$) des différentes molécules déterminées dans les chromatogrammes des sources potentielles de MO pour la vallée de la Fensch.	158
Table IV. 5 : Valeurs pour les rapports calculés sur les HAP pour les sources potentielles de MO dans la vallée de la Fensch.	159
Table IV. 6 : Classification of organic compounds determined by GC-MS in organic matter extracted from FR sediments.	168
Table IV. 7 : Latitude, longitude, altitude and characteristics of sampling sites.	171
Table IV. 8 : Total organic carbon, extractable organic matter, percentage of quantified molecules in regards to the extractable organic matter and amount of Fe_2O_3	172
Table IV. 9 : Quantification of priority pollutants and of major organic compounds (values in ppm). Regulatory values defined by the European directive 2000/60/CE.	174
Table IV. 10 : Specific ratios calculated on <i>n</i> -alkanes, aromatic molecules and steroids.	175
Table IV. 11 : Limit values for specific ratios on PAHs.	178
Table IV. 12 : Quantification des marqueurs moléculaires dans les sédiments de la Fensch.	191
Table IV. 13 : Carbone organique total, quantité d'extrait organique, composition de l'extrait organique et répartition des marqueurs moléculaires.	193
Table IV. 14: Quantification des marqueurs moléculaires pour les échantillons provenant du siphon.	200
Table IV. 15 : Densité, masse et teneur en $17\alpha,21\beta$ -hopane dans le sédiment du siphon (90 m) et résultats obtenus pour la différentiation des sources pétrogénétiques.	207
Table IV. 16 : Recovery (%) of target molecules from water, water plus humic acid (HA) and water plus HA with isopropanol. Impact of HA on the recovery of target molecules from salt water (HA impact) and impact of isopropanol on the recovery of target molecules from salt water with HA (isopropanol impact).	223
Table IV. 17 : Total organic carbon in the sediment, efficiency of the organic carbon extraction and organic carbon repartition of the in the particulate, colloidal and truly dissolved fractions.	225
Table IV. 18 : Confidence index (CI), results of the quantification ($\mu\text{g/L}$) of molecules extracted by SPE and analyzed by GC-MS in the particulate (PM), colloidal (CM) and truly dissolved matter (tDM). Partition factor between particular and dissolved matter ($K_{\text{DM/PM}}$) and between truly dissolved and colloidal matter ($K_{\text{tDM/CM}}$).	226
Table IV. 19 : Quantification of the 16 PAHs of the USEPA list. Values are the mean of two analyses and errors are the deviation. Indices calculated on those data. Results of quantification are given in ppm or microgram per gram of freeze-dried sediment.	243
Table IV. 20 : Quantification of aliphatic hydrocarbons and indices for aliphatic hydrocarbons. Results of quantification are given in ppm or microgram per gram of freeze-dried sediment.	246
Table IV. 21 : Pentacyclic triterpanes Identification in GC-Traces of Figure IV.32.	249
Table IV. 22 : Composition of polar fractions, quantification of dibenzofurane and indices calculated for polar compounds on the basis of the peak area of each product.	251
Table IV. 23 : Latitude, longitude and altitude of the sampling sites.	263
Table IV. 24 : Relationship between quantified molecules and internal standards.	264
Table IV. 25 : Quantification of the different molecular types of molecules by GC-MS and their classification into petrogenic, pyrogenic, waste water treatment plant and natural inputs and non-specific molecules. Results of quantification are given in ppm ($\mu\text{g/g}$).	269
Table IV. 26 : Ratios calculated on molecular markers.	270
Table IV. 27 : Grain size distribution. Amount of total organic carbon. Amount of EOM and composition of the EOM in term of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons	

and polar compounds. Source apportionment calculated on the quantified molecules.	271
Table IV. 28 : Quantification des marqueurs moléculaires dans les sédiments de la Fensch (Fo2), du siphon et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.	287
Table IV. 29 : Quantité de matière organique extractible et composition de cette MOE dans les MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.	289
Table IV. 30 : Quantification des marqueurs moléculaires dans les MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.	292
Table IV. 31 : Rapports calculés sur les HAP, les hydrocarbures aliphatiques et les composés polaires pour les MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.	294
Table IV. 32 : Différenciation des apports naturels et anthropiques.	300
Table IV. 33 : Facteur d'impact moléculaire et facteur d'impact global calculés sur les MES à la confluence entre la Fensch et la Moselle.	302
Figure IV. 1 : Représentation schématique de la répartition des marqueurs moléculaires.	137
Figure IV. 2 : Représentation graphique de la composition des MOE des sources urbaines et industrielles.	148
Figure IV. 3 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aromatiques et polaires du goudron de houille.	149
Figure IV. 4 : Diagrammes représentant les rapports calculés sur les HAP. Localisation des sources principales de MO pour la vallée de la Fensch dans ces diagrammes.	151
Figure IV. 5 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques des boues de laminoirs, du bitume routier et de l'huile de vidange (essence). Chromatogrammes des terpanes tri et pentacycliques ($m/z = 191$) et des stéranes ($m/z = 217$).	153
Figure IV. 6 : Répartition des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les poussières urbaines prélevées dans la vallée de la Fensch.	160
Figure IV. 7 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques des poussières urbaines. Chromatogrammes des terpanes tri et pentacycliques ($m/z = 191$) et des stéranes ($m/z = 217$).	162
Figure IV. 8 : Localization of the sampling sites and description of the Fensch Valley.	170
Figure IV. 9 : Composition of the extractable organic matter.	172
Figure IV. 10 : Amounts of extractable organic matter and of molecules quantified by GC-MS (logarithmic scale).	173
Figure IV. 11 : Qualitative and quantitative (logarithmic scale) comparisons between natural and anthropogenic markers.	176
Figure IV. 12 : Qualitative and quantitative (logarithmic scale) source apportionment of the anthropogenic markers.	179
Figure IV. 13 : Two-dimension representation of specific molecular ratios calculated on PAHs. Comparison with pure sources.	181
Figure IV. 15 : Aliphatic GC-traces of (a) motor oil, (b) road asphalt, (c) steel plant sludge and (d) road dusts.	183
Figure IV. 16 : Chromatogramme (fullscan) des fractions aliphatiques du sédiment du siphon (90m) et des particules organiques retrouvées dans la fraction 0-2 mm de ce sédiment.	194
Figure IV. 17 : Comparaison de l'UCM des sédiments du siphon avec les UCM d'un fioul lourd, d'un bitume routier, d'une huile de vidange et de boues de laminoirs.	201
Figure IV. 18 : Déconvolution de l'UCM pour obtenir l'air correspondant au fioul lourd.	202
Figure IV. 19 : Déconvolution de l'UCM pour obtenir l'air correspondant au mélange de bitume routier et de lubrifiants industriels.	203

Figure IV. 20 : Déconvolution de l'UCM des poussières urbaines pour obtenir les proportions d'huile de vidange et de bitumes routiers.	204
Figure IV. 21 : Représentation des cinq sédiments du siphon dans les diagrammes triangulaires portant sur les marqueurs moléculaires pétroliers et comparaison avec les sources pures.	205
Figure IV. 22 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques des cinq sédiments provenant du siphon de la Fensch.	206
Figure IV. 23 : Formule développée du 17 α (H),21 β (H)-hopane selon la représentation de Haworth.	207
Figure IV. 24 : Comparaison entre les répartitions des HAP et des azaarènes dans un goudron de houille frais et les morceaux de goudron de houille présents dans le sédiment du siphon (90 m).	211
Figure IV. 25 : Schematic representation of the partition between particulate, colloidal and truly dissolved matter.	215
Figure IV. 27 : Schematic representation of the protocol for the water-extraction of the sediment.	219
Figure IV. 28 : Composition of organic matter in particulate, colloidal and truly dissolved matter from the water-extract of the Fensch River sediment.	227
Figure IV. 29 : Repartition of organic molecules between particulate, colloidal and truly dissolved matter.	228
Figure IV. 30 : Location, sampling sites and composition of the sedimentary organic matter. Total Organic Carbon (TOC) is given in percentage of freeze dried sediment. The amount of extractable organic matter (extract) is given in percentage of TOC. Amount of polar compounds, aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons are given in percentage of the extract.	240
Figure IV. 31 : Chromatographic GC-MS profiles (fullscan) of aliphatic hydrocarbons coming from river sediment of the Moselle River upstream (A), the Fensch River (B), the Moselle River downstream (C). Focus on the degradation products of phytol: 1. neophytadiene, 2. phyta-1,3(Z)-diene, 3. phyta-1,3(E)-diene, 4. phyta-2(E),4(E)-diene.	247
Figure IV. 32 : Chromatographic GC-MS profiles (m/z = 191) of pentacyclic triterpanes coming from the Fensch River sediments (see identification Table IV.21).	249
Figure IV. 33 : Location of the studied area and of the sampling sites.	262
Figure IV. 34 : Unimodal (A) and bimodal (B) unresolved complex mixture (UCM). (A) occurs in MRUp, FR, MRDo-a, -c and -e. (B) occurs in pipe, MRDo-b and -d. UCM from used vehicle oil (C), road asphalt (D) and steel plant sludge (E).	273
Figure IV. 35 : Increase in the contamination from MRUp (A) to MRDo-a (B) and MRDo-c (C) evidenced by focusing on high molecular weight markers on aliphatic total ion chromatograms (TIC).	274
Figure IV. 36 : Amounts of total EOM and of the components of EOM quantified by GC-MS (mg/g) in sediments from the FR, the pipe and the MR upstream and downstream the confluence. Percentage of the EOM quantified by GC-MS (including the UCM).	277
Figure IV. 37 : Diagrammes représentant les valeurs obtenues pour les rapports entre hydrocarbures aromatiques. Représentation des MES et de sources potentielles de matières organiques.	295
Figure IV. 38 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques et distributions des terpanes tri et pentacycliques (m/z = 191) des MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.	296
Figure IV. 39 : Chromatogramme en fullscan (1) et distribution des terpanes tri et pentacycliques du fioul lourd 6303 (d'après Wang et al., 2003).	297

Figure IV. 40 : Comparaison entre les apports naturels et anthropiques et différentiation des apports anthropiques. 301

Annexe :

- Autorisation de soutenance de thèse.....323

Introduction générale

Depuis deux siècles le développement industriel s'appuie essentiellement sur une importante consommation de matière organique (MO) fossile comme source principale d'énergie et de matières premières. Une des conséquences de cette utilisation massive est l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ce qui est très probablement à l'origine des changements climatiques (Arrhenius, 1896; IPCC, 2001). D'autre part, comme (1) les réactions de combustion ne sont pas totales et (2) le pétrole est utilisé comme matière première pour la fabrication d'un grand nombre de produits de consommation, des micropolluants organiques sont introduits dans les enveloppes superficielles de la Terre. La consommation de MO fossile provoque ainsi une déstabilisation du cycle du carbone, modifiant les pools de matière organique. De plus les caractéristiques toxicologiques des micropolluants organiques ne sont connues que pour certaines molécules (hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobenzènes...). Par principe de précaution, il semble nécessaire d'étudier la dynamique des molécules dont les propriétés toxicologiques ne sont pas connues mais dont la structure chimique laisse présager d'effets toxiques, mutagènes, cancérigènes... etc. La rapidité des changements induits par la consommation de MO fossile limite la capacité d'adaptation des espèces végétales et animales entraînant des troubles de la biodiversité.

Le lessivage des surfaces continentales, les dépôts atmosphériques et les effluents des stations d'épuration domestiques et industrielles résultent en l'introduction de micropolluants organiques dans les hydrosystèmes. Dans l'eau, ces composés interagissent avec les macromolécules naturelles (acides humiques et fulviques) selon des interactions faibles favorisant leur sédimentation (Magee et al., 1991). La contamination des hydrosystèmes européens est à l'origine de la Directive Cadre sur l'Eau (N° 2000/60/CE), mise en place par l'Union Européenne. Les objectifs principaux de cette directive sont (1) d'atteindre le bon état chimique et biologique des eaux de surface d'ici 2015, (2) d'assurer la continuité écologique sur les cours d'eau, (3) de ne pas détériorer l'existant et (4) de supprimer les rejets de 8

Arrhenius, S., 1896. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philos. Mag.* 41, 237-276.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2001. Dans: Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J. (Editeurs). *Climate Change 2001: the Intergovernmental Panel on Climate Change Scientific Assessment*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, New York, NY, USA, 358 pp.

Magee, B.R.; Lion, L.W.; Lemley, A.T., 1991. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 25, 323-331.

substances définies comme dangereuses prioritaires et réduire ceux de 33 substances définies comme prioritaires. L'application de la Directive Cadre sur l'Eau nécessite l'étude de la dynamique des micropolluants en milieu fluvial de manière à connaître leur dispersion, leur mode de transfert ainsi que leur devenir.

La quantification du degré d'anthropisation par l'étude des micropolluants organiques est généralement effectuée par le dosage de quelques molécules cibles (HAP, polychlorobiphényles). Cette méthode ne rend pas compte de la totalité des composés organiques et ne permet ni la comparaison entre contributions naturelles et apports anthropiques, ni la détermination des sources d'anthropisation. Le but de ce doctorat est de développer une approche moléculaire quantitative s'appuyant sur un large panel de marqueurs moléculaires de manière à mieux rendre compte du degré de contamination des différentes matrices environnementales. La méthodologie décrite permet de comparer apports naturels et anthropiques et de différencier les apports anthropiques en fonction de leur source. Une telle approche permet de proposer des outils opérationnels de traçage des contaminations organiques dans les hydrosystèmes afin d'éclairer, à terme, les décisions des pouvoirs publics dans le domaine de la gestion et de la protection des ressources en eau. L'autre aspect, plus fondamental de ce travail est d'améliorer les connaissances concernant la dynamique des micropolluants organiques en milieu fluvial.

Dans le cadre défini par la Directive Cadre sur l'Eau, le principal enjeu de la Zone Atelier du bassin de la Moselle (ZAM) correspond à la sûreté et à la sécurité de l'approvisionnement en eau des métropoles régionales. La combinaison de l'hydrologie, de la géologie, de l'histoire et de l'occupation humaine fait du bassin versant de la Moselle un bassin représentatif des problèmes de ressources en eau des pays tempérés. Les études antérieures portant sur l'évolution de la composition moléculaire des sédiments de rivière le long de la Moselle ont notamment souligné l'impact particulier de petits bassins versants fortement industrialisés sur la qualité des sédiments du milieu récepteur.

Au cours de ce doctorat, la méthodologie multimoléculaire quantitative a été appliquée au bassin versant de la Fensch, choisi comme site d'étude, afin (1) d'étudier l'évolution du

degré d'anthropisation le long de cette rivière en déterminant les sources majeures de contamination et (2) d'évaluer les conséquences de la contribution des eaux de cette rivière fortement contaminée sur un hydrosystème plus important, la Moselle. En effet l'histoire et la forte densité urbaine et industrielle de la vallée de la Fensch rendent ce bassin versant représentatif des petites vallées industrielles fortement contaminées pendant de grandes périodes de temps qui sont des sources importantes de pollutions organiques. Le site de la Fensch a permis de travailler en collaboration avec Emmanuelle Montarges-Pelletier du Laboratoire Environnement et Métallurgie (UMR 7569 LEM), Laure Giamberini et Jean-François Masfarau du Laboratoire Interactions Ecotoxicologie Biodiversité Écosystèmes (UMR 7146 LIEBE) dans le cadre du Programme National ACI FNS Ecosphère Continentale (ECCO): Processus et Modélisation. Le projet intitulé «Conséquences écotoxicologiques de la confluence de la Fensch avec la Moselle et étude intégrée de l'écodynamique de la pollution métallique et organique» a été initié en 2003 pour une durée de 2 ans et est porté par Laure Giamberini et Jean-François Masfarau. Ce projet a mis en relation les recherches en géochimie organique, géochimie minérale et écotoxicologie permettant de corrélérer les degrés d'anthropisation avec le comportement d'organismes vivants.

Ce mémoire s'articule autour de quatre parties :

- 1) La première partie est une **synthèse bibliographique** sur le cycle du carbone organique et son anthropisation. La présentation de ce cycle est l'occasion de décrire les molécules et macromolécules organiques associées aux processus naturels et anthropiques.
- 2) La seconde partie correspond à une **description des bassins versants** de la Moselle et de la Fensch en terme d'histoire, de géologie, d'hydrologie et d'occupation des sols, de manière à appréhender les conséquences de leur anthropisation.
- 3) La troisième partie présente les **échantillons** analysés lors de ce doctorat ainsi que les **méthodes analytiques** utilisées.
- 4) La quatrième partie est subdivisée en quatre chapitres et correspond à la présentation des résultats obtenus à l'issue de ce travail de thèse. Le premier chapitre présente l'**approche multimoléculaire quantitative** développée dans le cadre de ce doctorat. Le deuxième chapitre correspond à la description de la composition moléculaire des **sources**

principales de MO dans la vallée de la Fensch. La constitution de cette base de données est indispensable pour pouvoir comparer les signatures moléculaires retrouvées dans les sédiments aux distributions des sources pures. Les deux derniers chapitres s'attachent à la présentation des résultats obtenus dans les bassins versants de la Fensch et de la Moselle. Le troisième chapitre est dédié à la description de l'**anthropisation de la vallée de la Fensch**. Une attention particulière a été apportée à la quantification des sources de MO pétrogénétique ainsi qu'à l'étude du risque toxicologique lié à la mobilisation de sédiments hautement contaminés. Le quatrième chapitre porte, quant à lui, sur l'**influence des micropolluants organiques** provenant de la Fensch sur le compartiment sédimentaire et les matières en suspension de la Moselle. Cette partie est articulée autour de quatre manuscrits en anglais (1 publié, 2 acceptés et 1 soumis) et de parties rédigées en français permettant de présenter les résultats qui ne figurent pas dans les articles et de faire le lien entre les parties. Son architecture est dictée par un souci de logique dans l'enchaînement des résultats présentés.

« L'eau est une ressource fragile, et la plupart des réseaux hydrographiques européens sont menacés par la pollution et la surexploitation. La Directive Cadre sur l'Eau est l'un des textes législatifs les plus ambitieux au monde dans le domaine de l'eau. Elle améliorera la qualité des eaux européennes et les protégera, à condition toutefois d'être mise en œuvre correctement. » Margot Wallström, commissaire responsable de l'environnement.

Première partie : Le cycle du carbone organique et son anthropisation.

I. Cycle du carbone organique.

La matière organique est principalement composée de carbone C, d'hydrogène H comme élément d'ossature des molécules et d'oxygène O, d'azote N et de soufre S permettant de différencier les molécules selon leur fonctionnalité chimique. La combinaison de ces atomes a entraîné la création d'une multitude de molécules organiques, de tailles, de natures électroniques, de structures et de fonctionnalités diverses. Leurs interactions avec les autres éléments présents sur la Terre, tels que l'eau, les gaz atmosphériques, les minéraux et les métaux, ont engendré l'apparition et permis le développement de la vie sur notre planète.

Type de réservoir	Masse (10^{18} g C)	Référence
Roche sédimentaire		
<i>Inorganique</i>		
Roches carbonatées	60 000	Berner (1989)
<i>Organique</i>		
Kérogène, charbon, etc.	15 000	Berner (1989)
Biosphère		
<i>Inorganique</i>		
CID ¹ marin	38	Olson et al. (1985)
Roches carbonatées	1.1	Olson et al. (1985)
CO ₂ atmosphérique	0.66	Olson et al. (1985)
<i>Organique</i>		
Matière humique des sols	1.6	Olson et al. (1985)
Tissus des végétaux	0.95	Olson et al. (1985)
COD ² marin	0.60	Williams and Druffel (1987)
Sédiments de surface marins	0.15	Emerson and Hedges (1988)

¹CID : Carbone Inorganique Dissout

²COD : Carbone Organique Dissout

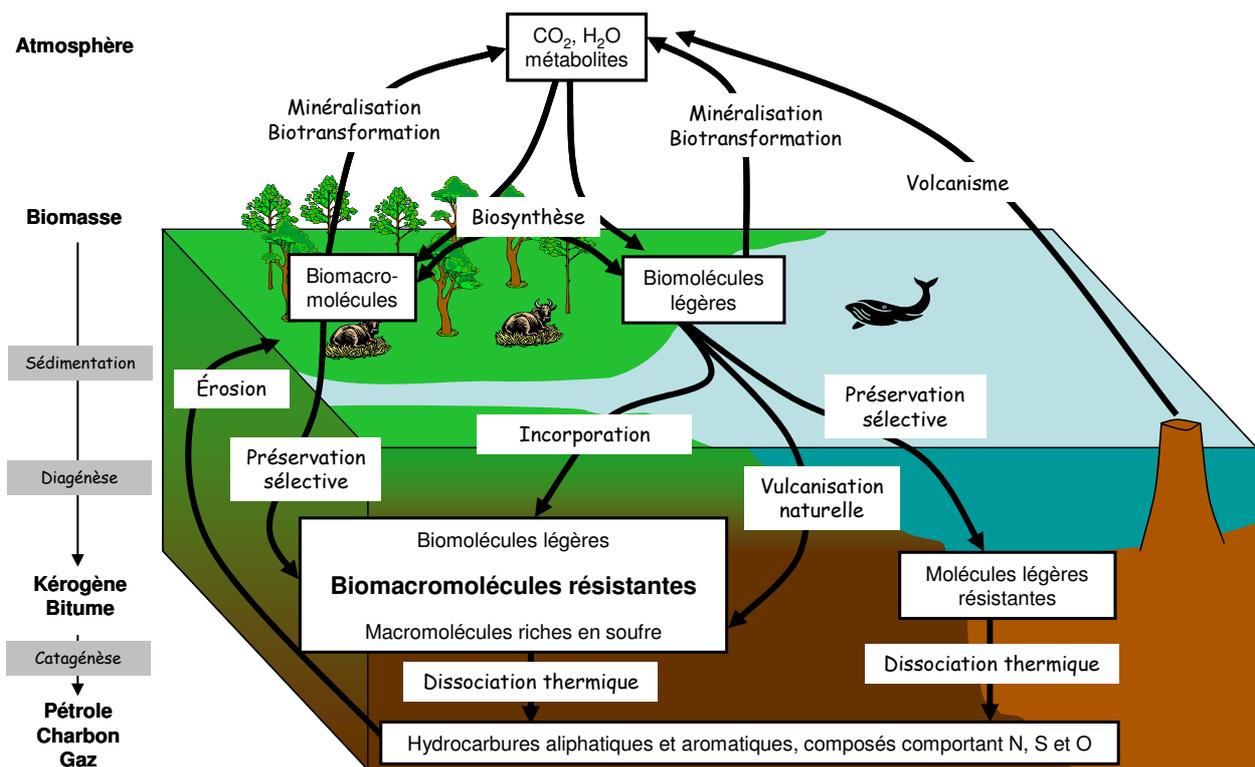
Table adaptée de Hedges et Keil (1989)

Table I. 1 : Répartition du carbone entre les cycles biologiques et géologiques.

Le carbone entre dans le cycle du carbone organique via la photosynthèse. Ce processus biologique permet la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie chimique et son stockage via le métabolisme de l'organisme photosynthétique sous la forme de molécules et de macromolécules (Figure I.1). La consommation de ces organismes photosynthétiques distribue l'énergie stockée aux organismes non photosynthétiques. Le carbone organique circulant ainsi dans le cycle biologique représente 0,007 % de la totalité du carbone présent sur la planète (Table I.1), ce qui représente une masse de 3300 gigatonnes de carbone (Hedges

et Keil, 1995). Lors de la mort d'un organisme vivant, la MO dont il est composé se trouve libérée dans l'environnement, interagissant avec les phases organiques et minérales présentes. Une partie de cette MO est rapidement dégradée par les microorganismes et le reste évolue lors des processus d'humification. Ce processus entraîne la formation d'acides humiques et fulviques préservant les molécules lipidiques dans leurs structures. L'érosion des sols et le lessivage des surfaces continentales provoquent le transport de la MO via les rivières vers des zones de sédimentation que sont les lacs, les mers intérieures et les océans. Les rivières transportent ainsi vers les océans environ 1 % de la matière organique produite sur les surfaces continentales. Ce transport de carbone représente un flux de 0,4 gigatonne de carbone par an (Hedges, 1992). Au fur et à mesure de son accumulation, la MO subit tout d'abord l'action des microorganismes (diagénèse précoce) puis l'action de l'élévation de la pression et de la température (diagénèse et catagénèse). La matière organique évolue peu à peu vers la formation de kérogène. Ce nouvel état de la matière organique correspond au stockage, dans des couches géologiques, de l'énergie chimique obtenue à partir de l'énergie solaire par les organismes photosynthétiques. La masse de carbone organique ainsi stocké dans les roches sédimentaires est estimée à 15 millions de gigatonnes de carbone (Berner, 1989).

Cette énergie est utilisée par l'espèce humaine sous ses différentes formes : gaz, pétrole, charbon. Cette utilisation correspond à la remise en circulation de matière organique dans le cycle court du carbone. La récupération de l'énergie stockée dans les molécules se fait par la combustion. Ce phénomène provoque la formation de dioxyde de carbone, ainsi que la formation d'imbrûlés disséminés dans l'atmosphère. En fonction de leur masse moléculaire, ces molécules sont entraînées vers les surfaces continentales et océaniques sous l'effet soit de la gravité, soit des précipitations (pluie, neige). Elles rejoignent alors la MO circulant dans l'hydrosphère et sur les surfaces continentales avec laquelle elles s'associent, entraînant leur stockage dans les sols et les sédiments. De part leur structure chimique, ces molécules anthropiques entraînent des modifications biologiques, chimiques et physiques dans les différentes matrices où elles sont présentes. Cette anthropisation au niveau moléculaire se traduit par des changements des conditions physico-chimiques des écosystèmes, provoquant un stress pour les espèces adaptées à ces niches écologiques.



D'après Tegelaar, 1989

Figure I. 1 : Evolution de la matière organique au cours des cycles biologique et géologique du carbone.

I.1. Du dioxyde de carbone au carbone organique : la photosynthèse.

La photosynthèse est une série de processus dans lesquels l'énergie électromagnétique est convertie en énergie chimique utilisée pour la biosynthèse du matériel cellulaire (Gest, 2002).

L'ensemble des phases de la photosynthèse se situe dans un organite spécifique localisé dans le cytoplasme des cellules végétales: le chloroplaste (Figure I.2). Il est composé de deux membranes contenant le liquide intra-chloroplastique dans lequel baignent les thylakoïdes. Ces organites sont composés de chlorophylle-*a* et -*b*, de caroténoïdes et d'un consortium protéique lui permettant de capturer et de transformer l'énergie électromagnétique disponible sous forme de protons en énergie chimique disponible sous forme d'électrons.

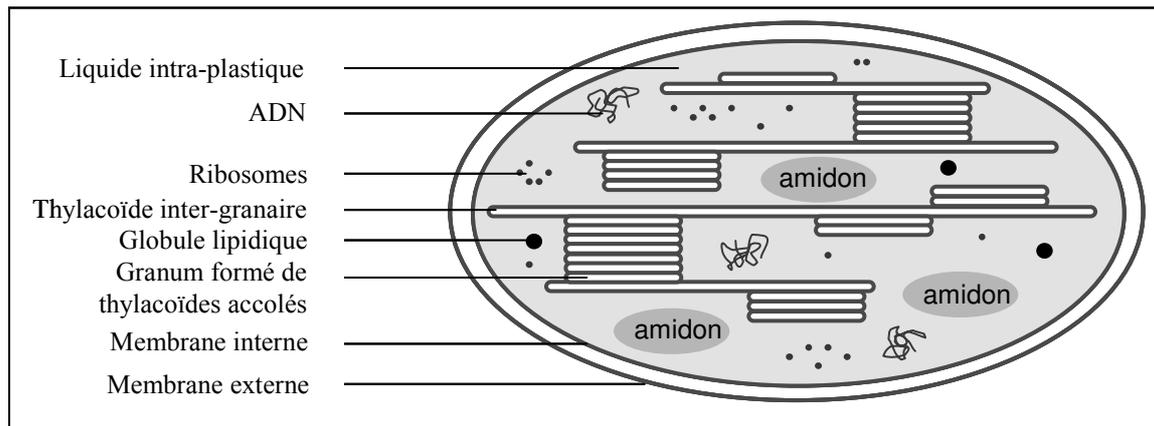


Figure I. 2 : Représentation schématique du chloroplaste.

I.1.1. La photosynthèse : un processus en deux étapes.

Le processus de photosynthèse se décline en deux phases. La première permet la capture du rayonnement électromagnétique par un ensemble de réactions photochimiques. Cette phase est appelée phase claire. La deuxième phase est par opposition appelée phase sombre. Il s'agit de l'étape de fixation du carbone atmosphérique décrit par le cycle de Calvin.

I.1.1.a. Les réactions photochimiques.

Le rayonnement électromagnétique est transféré par résonance de la chlorophylle-*a* à la chlorophylle-*b* puis à la chlorophylle « piège » qui cède un électron à la phéophytine. Il s'agit d'une molécule de chlorophylle dans laquelle l'atome de magnésium est remplacé par des protons. A ce niveau l'énergie n'est plus transférée sous forme de protons mais sous forme d'électrons. L'électron cédé par la molécule de chlorophylle dite « piège » est récupéré par l'oxydation de l'eau assurée au sein des thylakoïdes par un consortium protéique.

Les électrons ainsi libérés sont transférés sur différents transporteurs d'électrons via des réactions de transfert jusqu'à l'accepteur final : le NADP⁺ (Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate) conduisant à la formation de NADPH-H⁺. A ce transfert d'électrons est couplé un mécanisme de conservation de l'énergie qui conduit à la synthèse d'ATP (Adénosine TriPhosphate).

I.1.1.b. Le cycle de Calvin.

La fixation du carbone atmosphérique lors de la photosynthèse est décrite par le cycle de Calvin. Ce cycle se divise en trois étapes (Figure I.3).

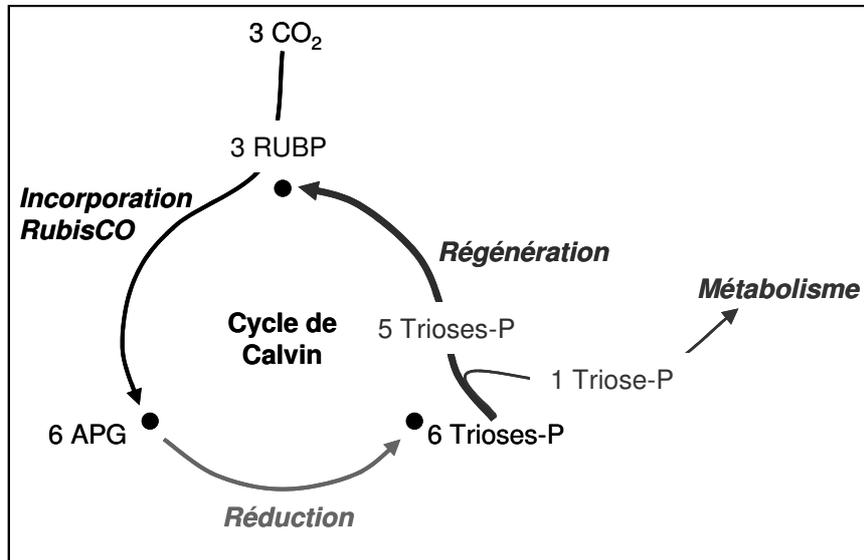


Figure I. 3 : Représentation schématique du cycle de Calvin : du carbone inorganique au carbone organique.

La première étape correspond à la fixation du carbone atmosphérique. Cette étape est catalysée par la RubisCO (Ribulose bis Phosphate Carboxylase Oxygénase). La RubisCO incorpore une molécule de dioxyde de carbone dans le ribulose bis phosphate (RUBP), molécule en C₅, pour donner deux molécules d'acide phosphoglycérique (APG), molécule en C₃ (Figure I.4).

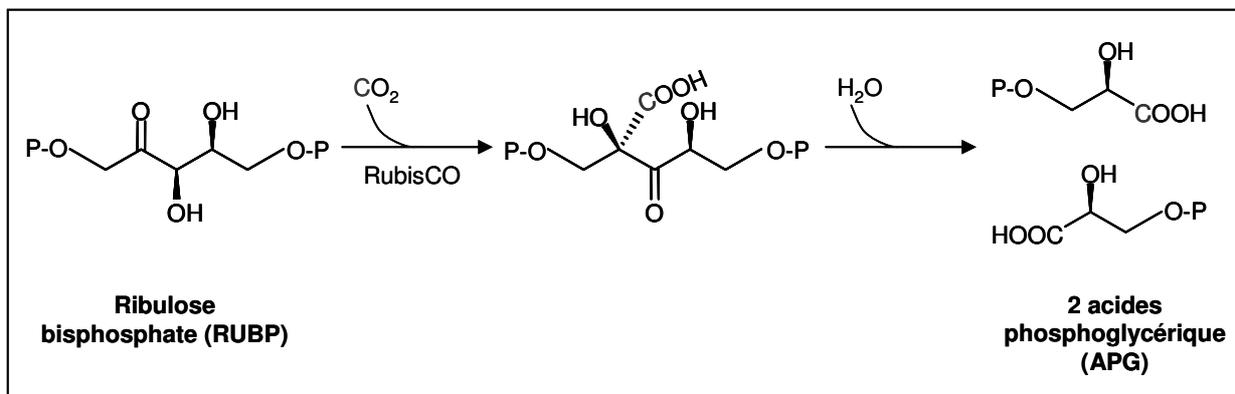


Figure I. 4 : Etape de fixation du dioxyde de carbone atmosphérique.

La deuxième étape permet de réduire l'APG en triose. C'est lors de cette étape que deux molécules d'ATP et deux molécules de NADPH-H^+ , formées lors de la phase claire de la photosynthèse, sont consommées par molécule de CO_2 fixée. La fonction acide de l'APG est réduite en aldéhyde via la fixation d'une unité phosphate sur la fonction acide (Figure I.5). L'aldéhyde phosphoglycérique ainsi formé peut être isomérisé en dihydroxyacétone phosphate, ces deux molécules intervenant dans le métabolisme.

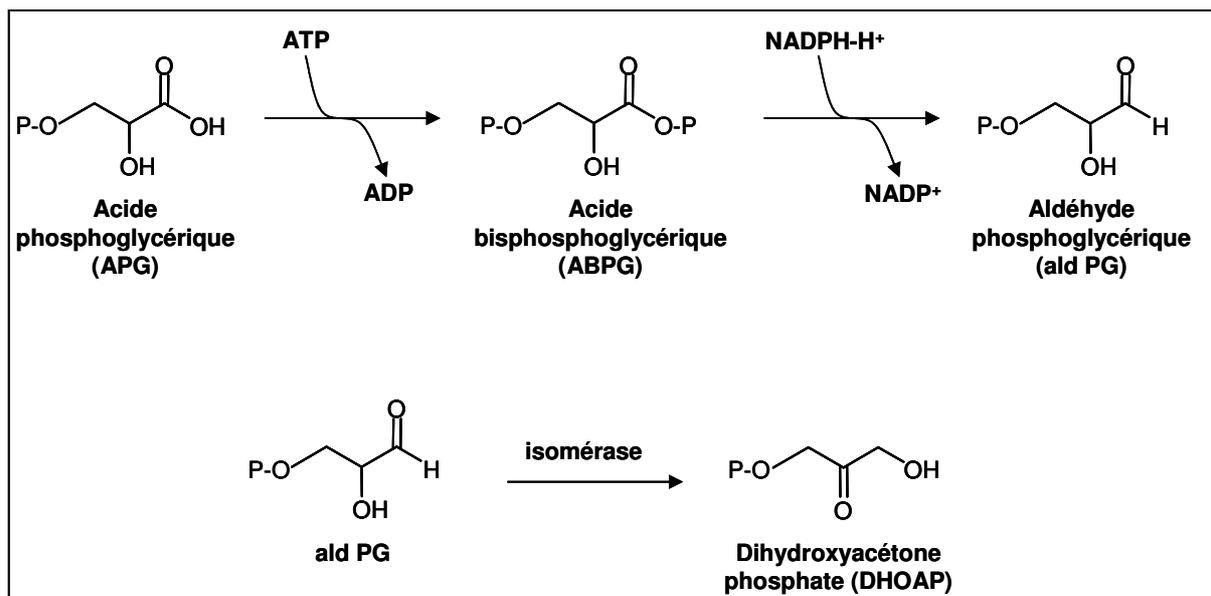


Figure I. 5 : Deuxième étape du cycle de Calvin : de l'APG à la DHOAP.

La troisième étape permet de régénérer le fixateur à carbone atmosphérique (RUBP) à partir d'une fraction des trioses formés. Il s'agit du fondement même du cycle. Cette étape est la condition nécessaire permettant d'incorporer de nouvelles molécules de CO_2 . La fixation de trois CO_2 conduit à la formation de 6 trioses. Parmi ceux là, un servira au métabolisme tandis que les cinq (5 molécules en C_3) autres serviront à régénérer les 3 molécules de RUBP (3 molécules en C_5) par un ensemble de réactions faisant intervenir des molécules en C_6 , C_4 et C_7 .

I.1.2. Les différents types de photosynthèse.

Les végétaux présentent différents mécanismes lors de l'étape de fixation du dioxyde de carbone au cours de la photosynthèse. Ces trois mécanismes diffèrent par l'efficacité de cette

étape. Le type de photosynthèse de la plante est déterminé par le nombre d'atomes de carbone de la molécule organique formée en premier lors de la fixation du dioxyde de carbone.

1.1.2.a. Les plantes en C₃.

Les plantes suivant le cycle de Calvin produisent de l'acide phosphoglycérique comme première molécule. Il s'agit d'un composé contenant trois atomes de carbone. Lors de ce cycle l'enzyme RubisCO fixe le dioxyde de carbone sur le RUBP après sa diffusion à travers les stomates des feuilles jusqu'aux chloroplastes. Les plantes en C₃ sont les plus abondantes sur Terre, elles regroupent la majorité des plantes telles que les arbres, les herbacées, le blé et le colza. Cependant la RubisCO possède l'équipement enzymatique nécessaire pour catalyser une seconde réaction qui correspond à la fixation de l'oxygène de l'air à la place du dioxyde de carbone, donnant lieu au phénomène de photorespiration.

1.1.2.b. Les plantes en C₄.

La fixation du dioxygène de l'air par la RubisCO diminue le rendement photosynthétique de la plante. La photorespiration semble cependant avoir un rôle pour tamponner la concentration en dioxygène dans la cellule, évitant les oxydations, ou encore lors de la synthèse d'acides aminés dans les mitochondries de ces plantes. Les plantes ont pu diminuer l'impact de la photorespiration sur le rendement photosynthétique en augmentant la pression partielle de dioxyde de carbone autour de la RubisCO. Le dioxyde de carbone atmosphérique est fixé par une première enzyme : la phospho-énol-pyruvate-carboxylase (PEP-carboxylase) formant un acide dicarboxylique à quatre atomes de carbone comme premier intermédiaire. Cet acide est ensuite transporté vers les chloroplastes où le dioxyde de carbone est relargué et le transporteur recyclé. La fixation du carbone est ainsi séparée dans l'espace, puisque plusieurs protéines agissent à différents endroits de la plante. Le CO₂ est ainsi concentré autour de la RubisCO, augmentant le rendement de carboxylation de cette enzyme selon le même schéma que les plantes en C₃ ce qui augmente donc le rendement photosynthétique. Ce type de plante est principalement retrouvé dans les régions désertiques et tropicales. Le maïs et la canne à sucre font partie de cette famille.

I.1.2.c. Les plantes CAM (Crassulacean Acid Metabolism).

Tout comme les plantes en C₄, ces plantes possèdent les deux types d'enzymes carboxylantes. La différence entre ces deux types de plantes vient du fait que pour les plantes CAM l'action de ces deux enzymes est séparée dans le temps mais pas dans l'espace. En phase nocturne, les stomates sont ouverts, l'action de la PEP-carboxylase permet de stocker le dioxyde de carbone sous forme de l'intermédiaire en C₄ dans les vacuoles des cellules photosynthétiques. En phase diurne, les stomates restent fermés pour éviter l'évapotranspiration. Le stock d'intermédiaire en C₄ est retransformé en dioxyde de carbone qui peut ainsi suivre le cycle de Calvin et former les molécules nécessaires au métabolisme de la plante.

I.1.3. Les pigments : capteurs de l'énergie électromagnétique.

La structure chimique des pigments, composée d'électrons π délocalisés, leur permet de récupérer l'énergie électromagnétique véhiculée par les photons. Cette énergie permet aux électrons π de passer à un niveau énergétique supérieur. Leur retour à l'état fondamental de l'électron libère un photon dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre niveau excité et niveau fondamental. Le transfert d'énergie sous forme de photon est ainsi assuré entre les différents pigments dans le sens des énergies décroissantes, donc des longueurs d'onde croissantes jusqu'à transformation en énergie chimique par le système protéique responsable de l'oxydation de l'eau. Les pigments sont ainsi de véritables capteurs photoniques. Les molécules responsables de la capture d'énergie électromagnétique sont les chlorophylles et les caroténoïdes.

I.1.3.a. Les chlorophylles.

Les chlorophylles sont formées d'un noyau porphyrrique composé de quatre noyaux pyrroles reliés entre eux par des ponts méthyléniques. Les quatre atomes d'azote de cette structure cyclique interagissent via leur doublet non liant avec le cation Mg^{2+} via deux liaisons ioniques et deux liaisons de coordination. Le type de chlorophylle change en fonction des groupements présents sur la structure porphyrrique (Figure I.6). La chlorophylle-*a* est la plus fréquente dans l'écosystème terrestre. Elle est présente dans toutes les espèces d'algues, de végétaux supérieurs et de cyanobactéries. Cette forme est le pigment photosynthétique

primaire, les autres pigments servent de pigments « accessoires » permettant la capture et le transfert de photons vers la chlorophylle-*a*.

Chlorophylle	Structure	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Chlorophylle-a	I		-Me		phytyle
Chlorophylle-b	I				phytyle
Chlorophylle-a2	I		-Me		phytyle
Chlorophylle-b2	I				phytyle
Chlorophylle-c1	II		-Me		H
Chlorophylle-c2	II		-Me		H
Chlorophylle-d	I		-Me		phytyle
Bacteriochlorophylle-a	III		-Me		{ phytyle, farnesyle, géranylgéranyl
Bacteriochlorophylle-b	III		-Me		
Bacteriochlorophylle-e	IV			{ 	farnesyle

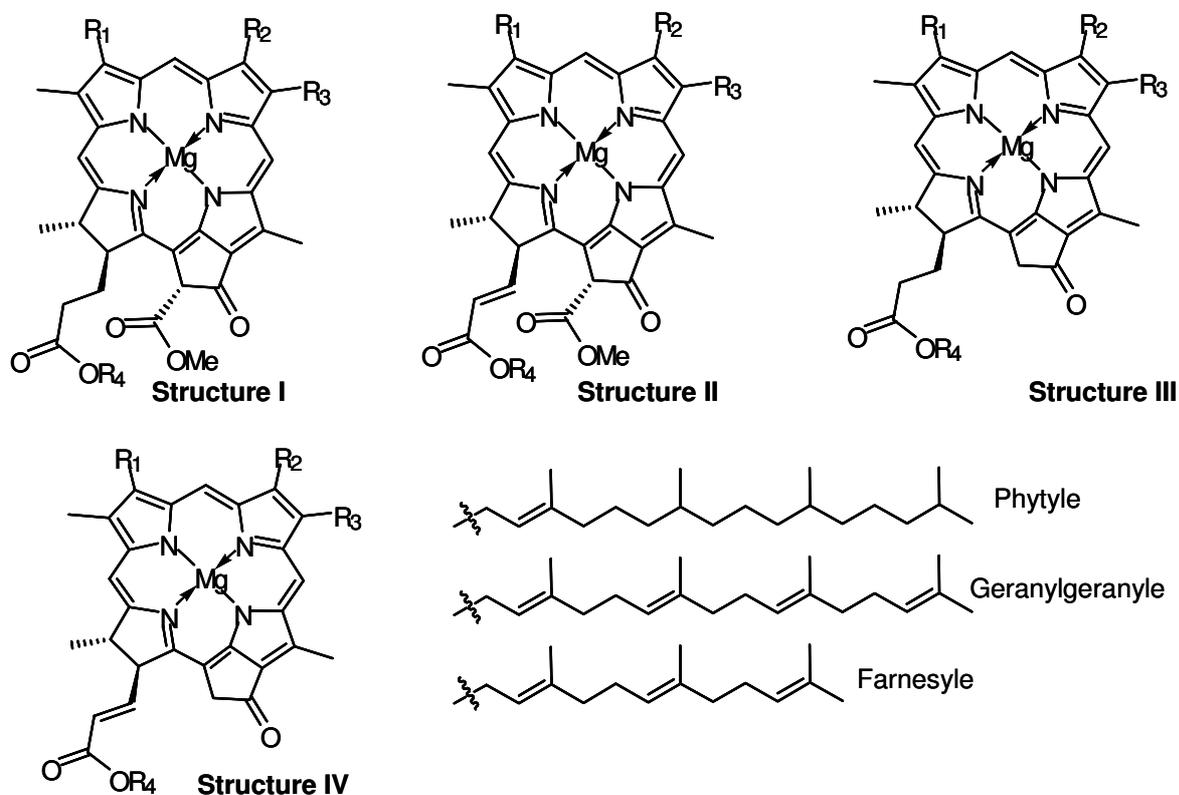


Figure I. 6 : Structure chimique des différents types de chlorophylle.

La chlorophylle-*a* n'absorbe pas tout le rayonnement visible (400 – 700 nm) de manière uniforme. Les maximums d'absorption sont localisés dans les zones rouge et bleue qui sont les extrêmes du spectre de la lumière visible (Figure I.7). Ces maximums d'absorption sont responsables de la couleur verte des espèces photosynthétiques. Les autres pigments tels que les autres formes de chlorophylle et les caroténoïdes permettent d'absorber d'autres longueurs d'onde de la lumière. Cette énergie est ensuite transférée vers la chlorophylle-*a*, permettant d'augmenter le rendement photosynthétique à de plus faibles expositions lumineuses.

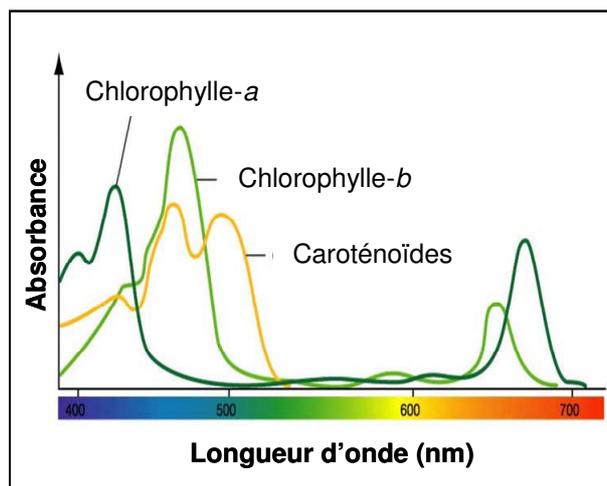


Figure I. 7 : Spectre d'absorption de la lumière visible des chlorophylle-*a* et -*b* et de caroténoïdes.

1.1.3.b. Les caroténoïdes.

Les caroténoïdes sont des tetraterpénoïdes. Il s'agit de molécules formées par la condensation de huit unités isoprènes. Cette catégorie de pigments se compose des carotènes qui sont des molécules purement hydrocarbonées et des xanthophylles qui correspondent aux produits d'hydroxylation des carotènes (Figure I.8). Ces molécules comportent plusieurs doubles liaisons C=C. Leur conjugaison permet aux caroténoïdes d'absorber l'énergie électromagnétique entre 400 et 570 nm ce qui est à l'origine de leur coloration allant du jaune au rouge. Cette classe de molécule est très abondante chez les organismes photosynthétiques. Elles servent principalement de pigments « accessoires » permettant la capture et l'utilisation d'énergie électromagnétique pour laquelle la chlorophylle n'est pas active. La lutéine est un des caroténoïdes les plus courants, contribuant à hauteur de 30 à 60 % de la totalité des xanthophylles chez les végétaux supérieurs (Bungard et al., 1999).

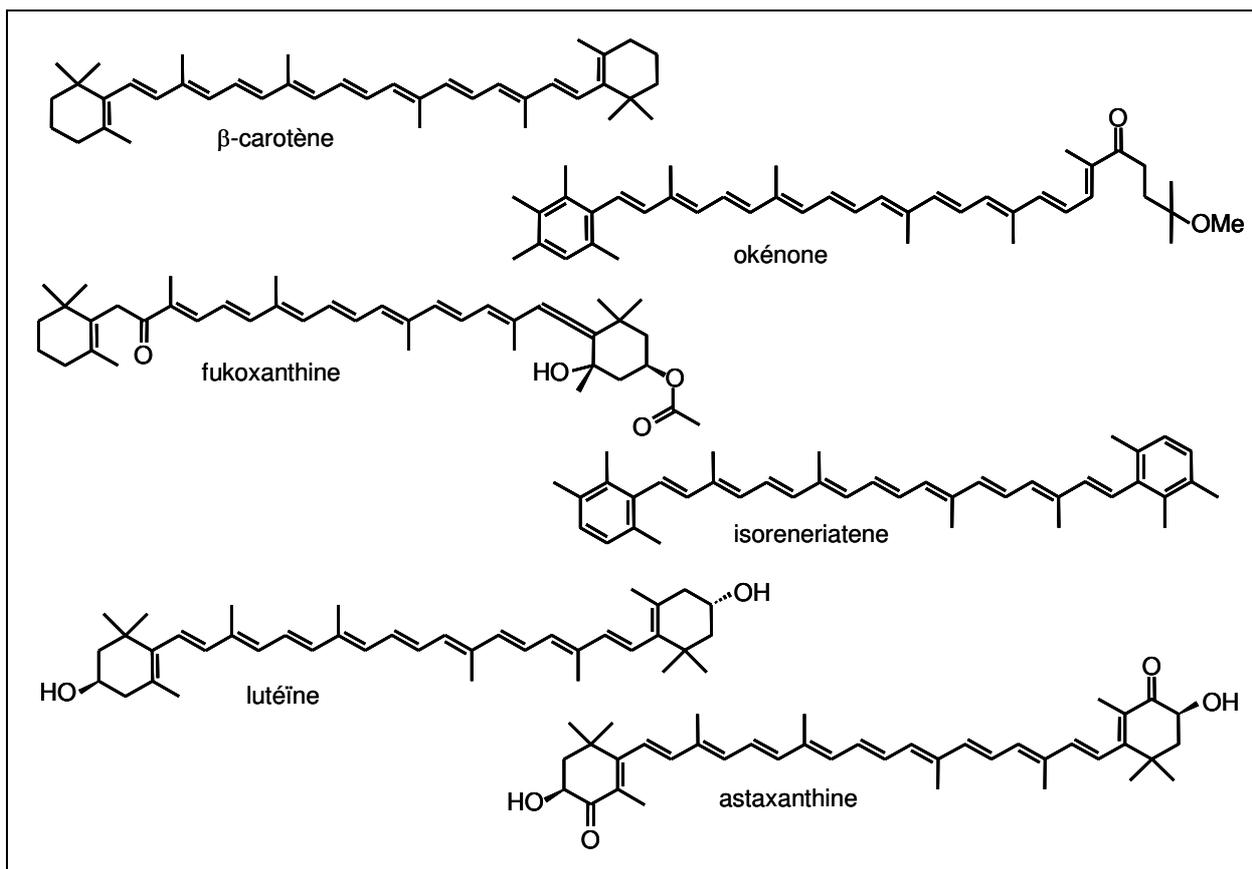


Figure I. 8 : Structure chimique de différents caroténoïdes.

I.2. Les molécules de la biomasse.

La photosynthèse permet de fixer le dioxyde de carbone et de stocker l'énergie solaire sous la forme d'énergie chimique contenue dans les molécules organiques. Le métabolisme des espèces photosynthétiques induit la biosynthèse de différentes molécules et macromolécules organiques dont la structure est liée à leurs rôles dans le fonctionnement de l'organisme.

Au fur et à mesure des relations trophiques, les molécules sont catabolisées par les espèces prédatrices pour récupérer de l'énergie puis utilisées par le métabolisme de ces espèces pour produire les molécules dont elles ont besoin. Le couplage des relations trophiques et du métabolisme propre à chaque espèce provoque ainsi une grande diversité de biomolécules et de biomacromolécules synthétisées par la biomasse.

I.2.1. La notion de biomarqueurs moléculaires.

Chacun des organismes vivants de notre planète est composé de matière organique, comprenant des biomolécules et des biomacromolécules synthétisées via son propre métabolisme ou bien incorporées via les relations trophiques. Lorsque l'organisme meurt, ses molécules organiques sont libérées dans la nature, recyclées ou stockées en fonction des conditions physico-chimiques et de la structure de la molécule.

Depuis l'observation de pétroporphyrines dans des huiles brutes en 1934 (Treibs, 1934), les géochimistes organiciens ont découvert de nombreux composés organiques qui ont une structure qui peut être reliée à une source biologique spécifique (Peters et Moldowan, 1993). Ces marqueurs moléculaires sont communément appelés "biomarqueurs". Ceux-ci sont utilisés dans de nombreuses disciplines (paléoclimatologie, pétrochimie, chimie environnementale...) et trois types principaux peuvent être considérés : les marqueurs biogéniques contemporains, les biomarqueurs fossiles et les marqueurs anthropiques. Les premiers sont synthétisés par les végétaux supérieurs et/ou les micro-organismes comme des constituants des cellules. Parmi ces molécules figurent la lignine, les stérols en C₂₉, la chlorophylle, les terpenoïdes, certains acides gras, les alcools, les acides, les phospholipides... Ces molécules sont utilisées pour identifier des sources biogéniques (Hedges et Prahl, 1993), pour différencier les apports autochtones des apports allochtones dans les contextes sédimentaires (Brassel et Eglinton, 1986) et pour caractériser la structure et l'activité des communautés bactériennes. Les biomarqueurs fossiles sont des composés trouvés dans les fuels fossiles qui sont produits comme résidus persistants de matières organiques biogéniques et de leurs produits diagénétiques. Ces composés incluent des composés comme les *n*-alcanes, les triterpanes, les isoprénoïdes acycliques et les stéranes qui peuvent être utilisés pour identifier une contamination pétrolière. Ces biomarqueurs sont également utiles pour évaluer les processus environnementaux qui affectent la distribution et le devenir des hydrocarbures (biodégradation, évaporation et dissolution). Les marqueurs anthropiques sont des composés introduits dans les environnements récents par l'activité humaine (linear alkyl benzenes, coprostanol...). L'information qui dérive de ces marqueurs est plus étroitement liée à une contamination environnementale. Certains marqueurs organiques moléculaires sont spécifiques à une source donnée de pollution (tels que les détergents synthétiques...), alors que d'autres peuvent dériver de plusieurs sources potentielles tels que les hydrocarbures pétroliers, les hydrocarbures polycycliques

aromatiques (HAP), les hydrocarbures polychlorobiphényles (PCB) et sont utilisés comme des indicateurs généraux d'une activité humaine.

Une molécule organique est considérée comme un marqueur moléculaire idéal si elle est spécifique d'une source donnée, et si elle résistante aux dégradations dans l'environnement. La première condition est remplie s'il existe un lien direct entre la molécule et sa source. Dans le cas idéal ce lien est unique. En réalité, cette condition est plus ou moins remplie dépendant de la voie de synthèse ou de biosynthèse et du lieu de production. Un marqueur moléculaire idéal doit être résistant aux dégradations. Dans le cas idéal, cela signifie que la molécule organique est totalement réfractaire sur l'échelle de temps des processus naturels étudiés. Cette condition n'est jamais remplie car une fois dans l'environnement les molécules organiques interagissent avec les différents éléments du milieu (rayonnement solaire, dioxygène, microorganismes, phases minérales...) ce qui induit des modifications chimiques de leurs structures. Une molécule donnée peut être utilisée en tant que marqueur moléculaire pour quantifier une source donnée que si tous les aspects de son comportement physico-chimique dans l'environnement sont connus (Eganhouse, 1997).

I.2.2. Les biomolécules.

Les biomolécules sont des molécules dont la masse moléculaire n'excède pas 600 g/mol. Certaines de ces molécules sont utilisées comme monomères dans la biosynthèse de biomacromolécules. C'est le cas des monosaccharides qui servent de briques élémentaires pour la biosynthèse de polysaccharides, des acides aminés qui servent à l'élaboration des protéines ainsi que de certains lipides qui entrent dans la composition des graisses et des cires cuticulaires.

I.2.2.a. Les monosaccharides.

Les monosaccharides sont des composés carbonylés, ils comportent un groupement cétone ou aldéhyde, polyhydroxylés, la majorité des atomes de carbone de la molécule portent une fonction hydroxyle. La plupart des monosaccharides naturels comportent 5 (pentose) ou 6 (hexose) atomes de carbone (Figure I.9). La réaction entre une fonction hydroxyle et la fonction carbonyle confère une structure cyclique aux monosaccharides. En fonction du monosaccharide, il peut s'agir d'un cycle à cinq chaînons (furanose) ou à six chaînons

(pyranose). Lors de cette cyclisation, la fonction hydroxyle formée à partir de la fonction carbonyle peut être au-dessus du plan de la molécule (position β) ou en dessous du plan de la molécule (position α).

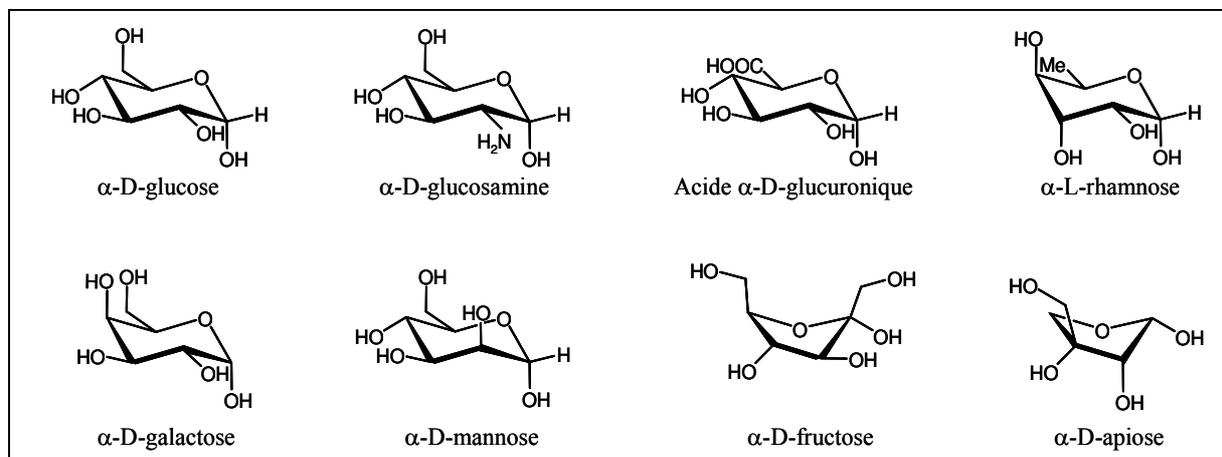


Figure I. 9 : Structure chimique de quelques monosaccharides.

Les monosaccharides peuvent être modifiés par voie enzymatique pour greffer une fonction amine (D-galactosamine, D-glucosamine) ou un groupement acide carboxylique donnant alors des acides uroniques tels que l'acide D-glucuronique et l'acide D-galacturonique (Figure I.9).

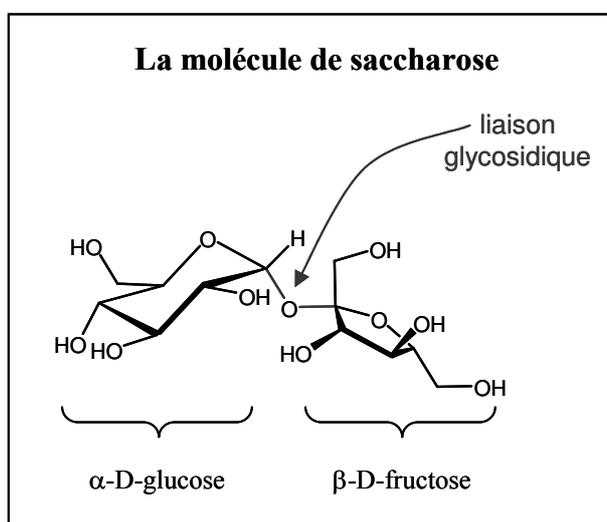


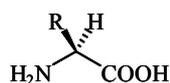
Figure I. 10 : La liaison glycosidique : illustration par la molécule de saccharose.

Les monosaccharides peuvent réagir entre eux via une réaction de condensation. Cette liaison est nommée la liaison glycosidique. Elle fait intervenir la fonction hydroxyle positionnée sur le C_1 d'un premier monosaccharide et une autre fonction hydroxyle, souvent en C_4 pour des raisons d'encombrement stérique, d'un deuxième monosaccharide. Cette

condensation conduit à la formation d'un disaccharide tel que le saccharose, ou α -D-glucopyranosyl(1->2) β -D-fructofuranoside, qui correspond à la condensation d'une molécule de α -D-glucose sur une molécule de β -D-fructose (Figure I.10).

I.2.2.b. Les acides aminés.

Les acides aminés sont les molécules de base entrant dans la biosynthèse des protéines. Il s'agit d' α -amino-acides ce qui signifie que ces molécules contiennent une fonction amine et un groupement acide carboxylique portés par le même atome de carbone. Cet atome de C central est un centre stéréogénique (sauf pour la glycine), dont la configuration est le plus souvent L. Les 20 acides aminés les plus présents dans la biosphère sont représentés à la figure I.11. La nature chimique du groupement porté par cet atome de carbone central définit les caractéristiques chimiques de chaque acide aminé.



Structure de base des L- α -acides aminés

R	Nom	R	Nom
	glycine		thréonine
	alanine		tyrosine
	valine		acide aspartique
	leucine		acide glutamique
	isoleucine		asparagine
	phénylalanine		glutamine
	serine		lysine
			arginine
			tryptophane
			histidine
			cystéine
			méthionine

Figure I. 11 : Représentation des 20 acides aminés les plus présents sur la biosphère.

La fonction amine d'un acide aminé (a) peut se condenser sur le groupement acide carboxylique d'un acide aminé (b) pour donner un dipeptide dont la cohésion est assurée par

une fonction amide. Cette condensation est nommée la liaison peptidique. Cette liaison est à la base de la formation des protéines dans le monde vivant.

1.2.2.c. Les lipides.

Cette classe de composés se définit par son caractère hydrophobe. Les lipides sont des molécules non extractibles à l'eau et extractibles aux solvants organiques tels que le dichlorométhane, l'hexane, le toluène ou le chloroforme. Cette définition basée sur le caractère hydrophobe induit une large diversité de structures et de fonctionnalités au sein de cette classe de molécules.

(1) Les acides gras.

Les acides gras sont des molécules amphiphiles possédant un corps hydrophobe composé d'une chaîne d'hydrocarbure et une tête hydrophile qui est le groupement acide carboxylique. La chaîne hydrocarbonée peut contenir de 12 à 36 atomes de carbone. Elle est saturée dans le cas des acides gras d'origine animale (acide *n*-alcanoïque) et peut porter une ou plusieurs insaturations, double liaison carbone - carbone (acide *n*-alcénoïque) dans le cas des acides gras d'origine végétale (Killops et Killops, 2005). Comme ces molécules possèdent à la fois un nom en nomenclature systématique et un nom en nomenclature usuelle, une notation particulière a été mise en place. L'acide gras est ainsi reconnu par son nombre d'atomes de carbone, suivi du signe « : » et du nombre d'insaturation qu'il comporte. Le degré d'insaturation est suivi de la notation ωx où x est la position de l'insaturation par rapport au carbone aliphatique terminal. Les préfixes « a » et « i » indiquent la présence d'un substituant méthyle en position *anteiso* (troisième carbone à partir du carbone aliphatique terminal) et *iso* (deuxième carbone à partir du carbone aliphatique terminal). Les principaux acides gras sont regroupés à la table I.2.

Chez les animaux, les acides gras majoritaires sont les acides *n*-alcanoïques en C₁₆ et en C₁₈ alors que chez les végétaux la distribution des acides gras est dominée par le C₁₈ portant une, deux ou trois insaturations. La distribution des acides *n*-alcanoïques chez les végétaux supérieurs est caractérisée par une forte abondance du C₁₆ et par une prédominance des acides

gras à chaînes comportant un nombre de carbone pair entre le C₂₀ et le C₃₀ (Rieley et al., 1991).

Les acides gras portant plusieurs insaturations, ou polyinsaturés, sont plus fréquemment rencontrés chez les espèces végétales marines que terrestres et plus particulièrement chez les algues microscopiques (Volkman et Johns, 1977). Cette distribution est liée à la diminution de la température d'ébullition des acides gras avec l'augmentation du nombre d'insaturations. La présence d'acides gras polyinsaturés dans les membranes cellulaires des algues leur permet de garder de la fluidité membranaire aux basses températures rencontrées dans les océans.

Symbole	Formule	Nom systématique	Nom usuel
C _{12:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	acide dodécanoïque	acide laurique
C _{13:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH	acide tridécanoïque	
C _{14:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	acide tétradécanoïque	acide myristique
C _{15:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	acide pentadécanoïque	
C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	acide hexadécanoïque	acide palmitique
<i>i</i> -C _{15:0}	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₁₁ COOH	acide 14-méthylpentadécanoïque	
C _{16:1ω7}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	acide hexadéc-9-énoïque	acide palmitoléique
C _{17:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	acide heptadécanoïque	acide margarique
C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	acide octadécanoïque	acide stéarique
C _{18:1ω9}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	acide octadéc-9-énoïque	acide oléique
C _{19:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH	acide nonadécanoïque	
C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	acide eicosanoïque	acide arachidique
C _{21:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ COOH	acide heneicosanoïque	
C _{22:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	acide docosanoïque	acide béhénique
C _{23:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ COOH	acide tricosanoïque	
C _{24:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	acide tetracosanoïque	acide lignocérique
C _{25:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₃ COOH	acide pentacosanoïque	

Table I. 2 : Symbole, formule, nom systématique et nom usuel de quelques acides *n*-alcanoïques et *n*-alcénoïques.

La partie hydrophobe des acides gras n'est pas toujours une chaîne linéaire, elle peut être ramifiée ou cyclique. Dans les environnements sédimentaires, de tels acides gras sont considérés comme étant des indicateurs de l'activité bactérienne (Leo et Parker, 1966 ; Cranwell, 1973 ; 1974). Les acides carboxyliques *a*-C_{15:0} et *i*-C_{15:0} sont caractéristiques des bactéries gram-positives (Kates, 1964) et l'acide 10-méthylhexadécanoïque est lui caractéristique des actinomycètes et des groupes d'organismes associés (Perry et al., 1979). Les acides gras peuvent porter une fonction hydroxyle sur le carbone voisin du groupement acide carboxylique, il s'agit alors d'acides gras β -hydroxylés. Ils peuvent aussi porter un deuxième groupement acide carboxylique sur le carbone aliphatique terminal, devenant ainsi

des acides dicarboxyliques. Ces molécules sont caractéristiques d'un apport de matière organique d'origine microbienne (Johns et Onder, 1975 ; Jeffe et al., 1995).

(2) *Les alcanols.*

Les alcanols sont eux aussi des composés amphiphiles, la tête hydrophile étant constituée d'un groupement hydroxyle. La chaîne hydrocarbonée peut contenir de 12 à 32 atomes de carbone. Les alcanols sont biosynthétisés par réduction enzymatique des acides gras, ce qui conduit à une prédominance des composés pairs sur les composés impairs comme dans le cas des acides gras (Killops et Killops, 2005).

La taille de la chaîne hydrocarbonée change en fonction de l'espèce productrice. La cire des spores est composée d'alcanols ayant entre 18 et 20 atomes de carbone (Albro, 1976). Les alcanols contenus dans la cire des organismes aquatiques sont de faible masse moléculaire, contenant moins de 22 atomes de carbone (Weete, 1976; Bradshaw et Eglinton, 1993). Parmi les alcanols présents dans les algues, ceux comportant 16 et 18 atomes de carbone sont majoritaires (Bradshaw et al., 1989). La cire cuticulaire des végétaux supérieurs contient des alcanols ayant entre 22 et 32 atomes de carbone (Rieley et al., 1991 ; Rommerskirchen et al., 2006).

A l'instar des acides gras, les chaînes aliphatiques des alcanols peuvent porter des ramifications. La dégradation des apports terrestres et aquatiques par les microorganismes sédimentaires entraîne la formation de composés *iso* et *anteiso* à nombre de carbone impair (Cranwell, 1980).

(3) *Les alcanes linéaires.*

La cire cuticulaire des végétaux contient aussi des hydrocarbures, et principalement des *n*-alcanes. Ces molécules proviennent de la décarboxylation enzymatique des acides gras. Cette biosynthèse provoque la perte de l'atome de carbone portant le groupement acide carboxylique. La conséquence est que les *n*-alcanes présents dans les végétaux ont un nombre de carbone impair (Killops et Killops, 2005). Cette prédominance peut être mise en avant en calculant le *Carbon Preference Index* (CPI). Il s'agit du rapport des *n*-alcanes lourds ayant un

nombre de carbone impair sur les *n*-alcane lourds ayant un nombre de carbone pair (Bray et Evans, 1961). La formule de calcul du CPI est la suivante :

$$CPI = \frac{1}{2} * \left[\left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right) + \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \right]$$

Cette formule de calcul a été appliquée à différentes espèces de végétaux supérieurs (Nott et al., 2000). Sur 19 espèces, la valeur du CPI s'étend de 6,4 à 36,8 avec une moyenne située à 18,7 avec une nette prédominance des chaînes à 27, 29 et 31 atomes de carbone. Différents organismes, allant des bactéries photosynthétiques aux végétaux supérieurs en passant par les champignons et les algues, synthétisent des *n*-alcane pour créer une couche hydrophobe à leur surface et ainsi contrôler leurs échanges d'eau avec le milieu extérieur. En fonction des organismes, la distribution des *n*-alcane est différente. Ces distributions sont synthétisées à la table I.3.

Organismes	Environnement	<i>n</i> -alcane dominant	CPI	Nombre de carbone	Modalité	Références
bactéries photosynthétiques	aquatique (pélagique)	C ₁₇ , C ₂₆	faible	C ₁₄ -C ₂₉	bimodal	Han, 1970
bactéries non photosynthétiques	aquatique (benthique)	C ₁₇ -C ₂₀	faible	C ₁₅ -C ₂₈	unimodal	Han, 1970
champignons		C ₂₉		C ₂₅ -C ₂₉	unimodal	Yen, 1975
cyanobactéries	aquatique (pélagique)	C ₁₇	fort	C ₁₄ -C ₁₉	unimodal	Blumer et al., 1971
algues	aquatique (pélagique)	C ₁₇	fort	C ₁₅ -C ₂₁	unimodal	Gelpi et al, 1970
algues brunes	aquatique (benthique)	C ₁₅	faible	C ₁₃ -C ₂₆	unimodal	Youngblood et al., 1973
algues rouges	aquatique (benthique)	C ₁₇	faible	C ₁₅ -C ₂₄	unimodal	Youngblood et al., 1971
zooplancton	aquatique (pélagique)	C ₁₈ et C ₂₄	faible	C ₁₈ -C ₂₄ ou C ₂₀ -C ₂₈	bimodal	Giger and Schaffner, 1977
végétaux supérieurs	terrestre	C ₂₇ , C ₂₉ ou C ₃₁	fort	C ₁₅ -C ₃₇	unimodal	Caldicott and Eglinton, 1973

d'après Brassell et al., 1978.

Table I. 3 : Distribution des *n*-alcane parmi les principaux organismes producteurs.

(4) Les terpénoïdes.

Les terpénoïdes forment une classe de lipides présentant une grande diversité de structures (linéaire ou cyclique), de fonctionnalités chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique) et de fonctions biologiques allant des phéromones à la structuration de la sève. Ces molécules proviennent de l'assemblage d'unités isoprène et sont classées selon le nombre d'unité qu'elles contiennent (Figure I.12a).

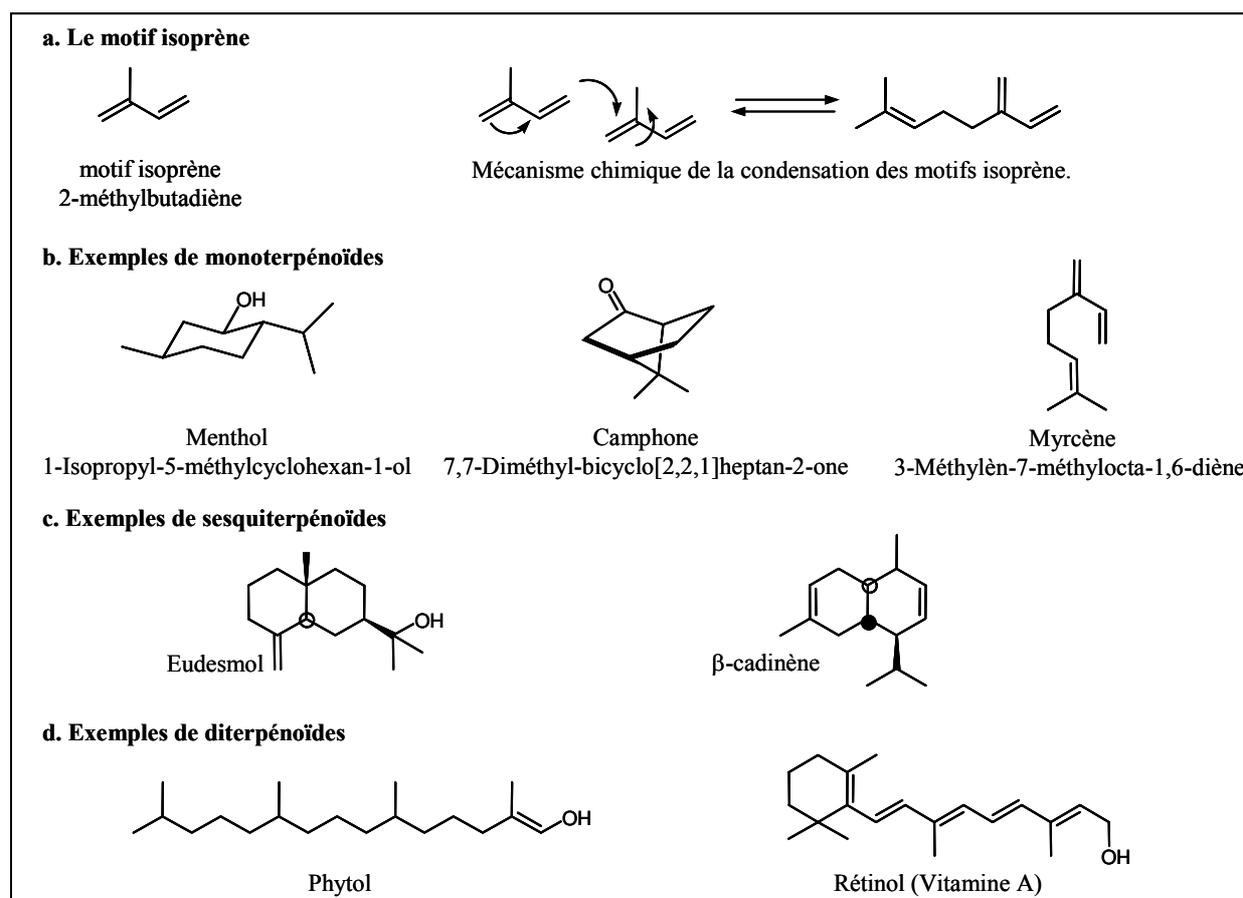


Figure I. 12 : Condensation du motif isoprène et exemples de mono, sesqui et diterpénoïdes.

(4.a) Les monoterpénoïdes.

Ils contiennent deux unités isoprène et sont particulièrement abondants dans les végétaux supérieurs et les algues. Ce sont des molécules volatiles bien connues de l'industrie des parfums en tant que composants des huiles essentielles (Figure I.12b).

(4.b) Les sesquiterpénoïdes.

Composées de trois unités isoprène, ces molécules entrent dans la composition des huiles essentielles et certaines peuvent agir en tant qu'antibiotiques fongiques. Les molécules comportant deux et trois cycles sont des composés fréquemment retrouvés dans les plantes (Figure I.12c).

(4.c) Les diterpénoïdes.

La plupart de ces molécules sont di- ou tri-cycliques et sont fréquentes chez les plantes dans lesquelles elles servent d'agents protecteurs, cicatrisant les plaies et décourageant les attaques des insectes et des animaux (Figure I.12d). Le plus important des diterpénoïdes est le phytol qui entre dans la composition de certaines molécules de chlorophylle.

(4.d) Les sesterterpénoïdes.

Ces molécules sont très faiblement représentées dans la nature. Elles sont trouvées chez les diatomées planctoniques et benthoniques sous la forme d'alcènes branchés acycliques contenant entre trois et cinq doubles liaisons.

(4.e) Les triterpénoïdes.

Ces terpénoïdes semblent dériver du squalène qui est un isoprénoïde acyclique. Les triterpénoïdes sont des molécules penta- ou tétracycliques, ces dernières appartenant à la classe des stéroïdes. Les molécules ayant un cycle E (Figure I.13) composé de 6 chaînons sont majoritairement originaire des végétaux supérieurs. Les molécules ayant un cycle E comportant 5 chaînons sont des hopanoïdes. Ces molécules sont fréquemment retrouvées dans les membranes cellulaires des eubactéries où elles rendent la membrane rigide. Les C₃₅-bactériohopanepolyols (Figure I.13) sont les hopanoïdes majoritaires (Rohmer et Ourisson, 1976 ; Ourisson et al., 1979).

(4.f) Les stéroïdes.

Les stéroïdes proviennent de l'oxydation du squalène suivi d'une réaction de cyclisation donnant du cycloarténol, précurseur des stéroïdes végétaux, ou du lanostérol, précurseur des stéroïdes animaux et fongiques ainsi que de certains stéroïdes végétaux. Le lanostérol peut être oxydé puis décarboxylé pour donner du cholestérol (cholest-5-en-3 β -ol) qui est le précurseur de tous les stéroïdes du règne animal. Les stéroïdes se retrouvent dans pratiquement toutes les cellules eucaryotes où ils jouent le même rôle que les hopanoïdes chez les eubactéries (Killops et Killops, 2005).

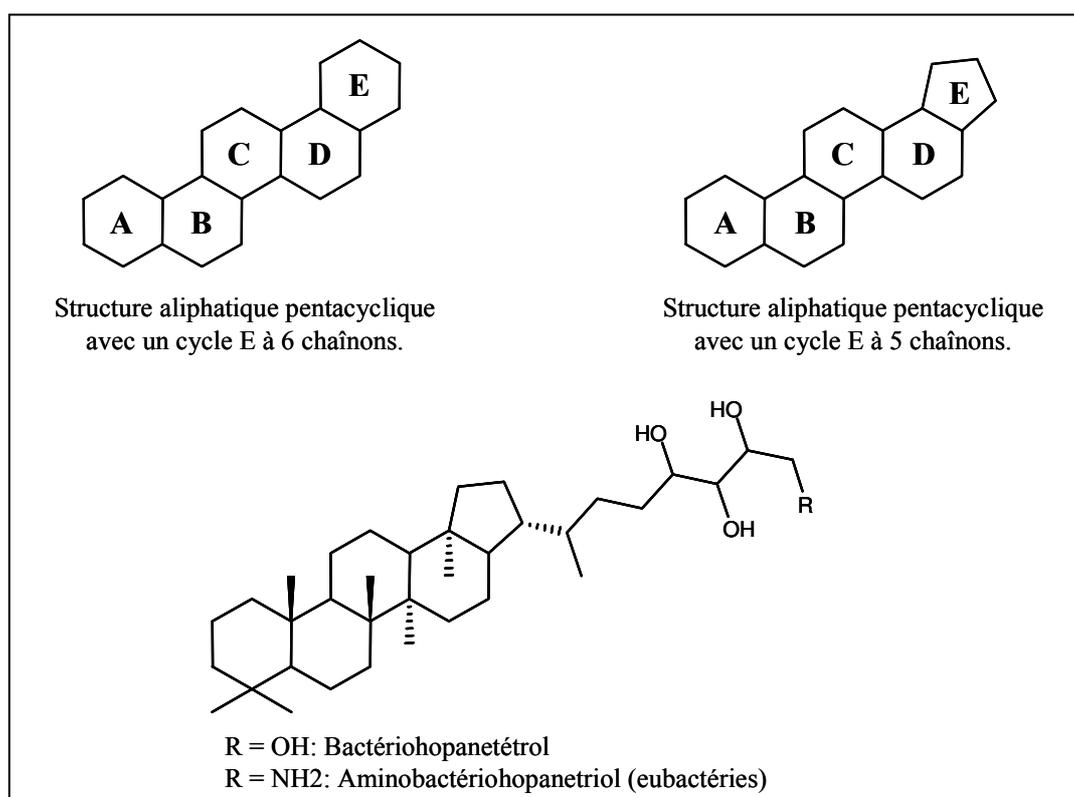


Figure I. 13 : Structure aliphatique pentacyclique comportant un cycle E à 6 ou à 5 chaînons. Représentation de la structure chimique des C₃₅-bactériohopanepolyols.

Les stéroïdes les plus représentés dans le cycle géochimique du carbone contiennent entre 27 et 30 atomes de carbone, sont β -hydroxylés en C₃ et possèdent une chaîne aliphatique branchée sur le cycle D (Figure I.14). Ces molécules sont communément appelées stérols. Elles peuvent être différenciées par la présence ou non d'une fonction hydroxylée insaturée sur le carbone C₃. Si la molécule a une insaturation intracyclique, il s'agit d'un sténol et si elle n'en a pas, il s'agit d'un stanol.

Les stérols synthétisés par les organismes photosynthétiques sont nommés phytostérols. Les plus fréquemment rencontrés sont le stigmastérol (24 β -éthylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) et le β -sitostérol (24 β -éthylcholesta-5-en-3 β -ol) chez les végétaux supérieurs (Weil, 1994) et l'épi brassicastérol (24 α -méthylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) chez les phytoplanctons. Dans le règne animal, le cholestérol est le stérol le plus fréquent. Ce stérol est en partie dégradé par l'appareil digestif de certains animaux supérieurs, notamment les êtres humains, en coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) selon une réaction d'hydrogénation (Figure I.15) localisée dans le petit intestin (Walker et al., 1982).

(4.g) Les tetraterpénoïdes.

Ces molécules sont formées de huit unités isoprène. La majorité des molécules rencontrées dans cette classe sont des caroténoïdes, regroupant la famille des carotènes et la famille des xanthophylles. Ces molécules ont été décrites au § 1.3.b. de cette partie.

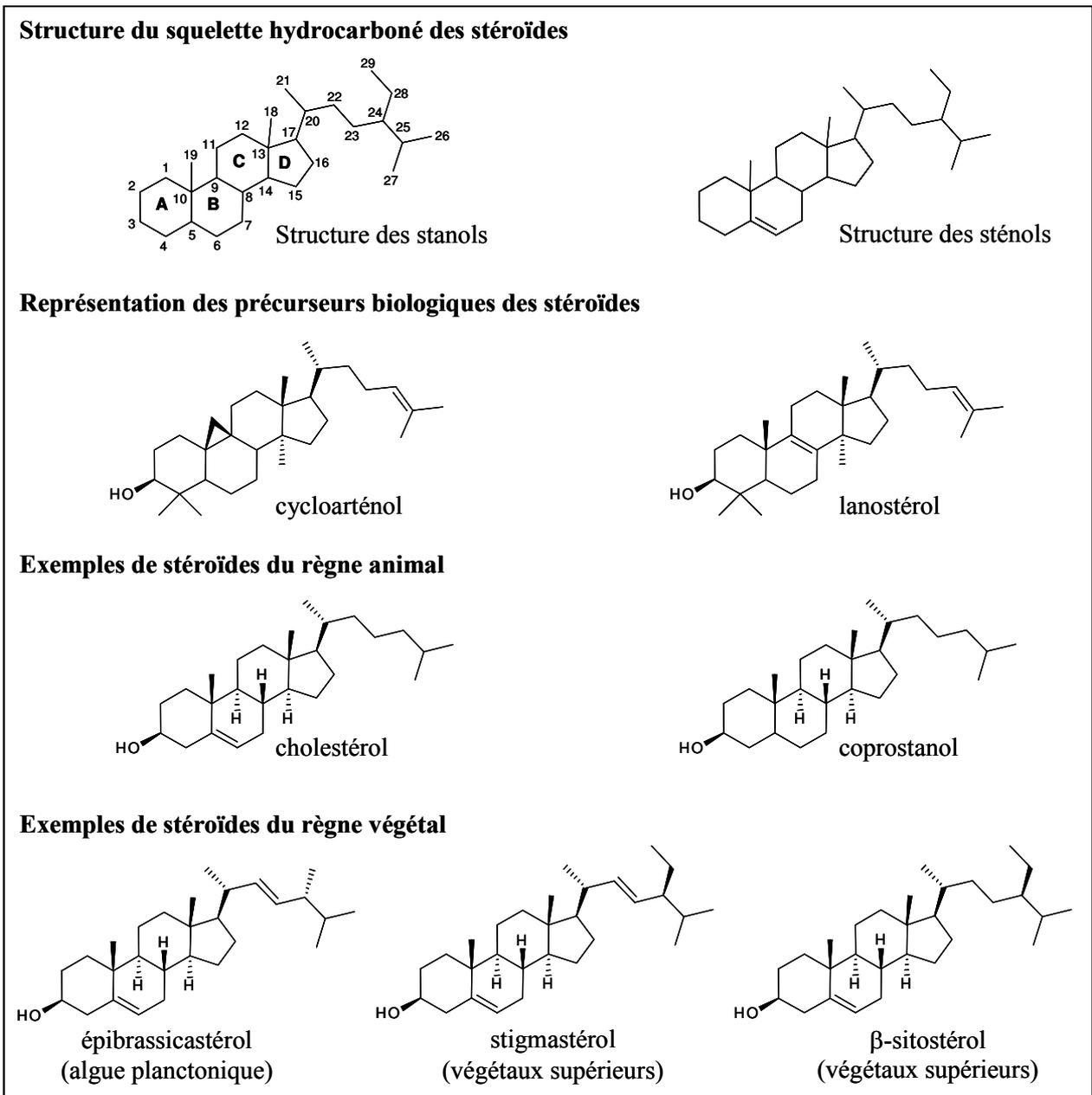


Figure I. 14 : Représentation du squelette hydrocarboné des stéroïdes et exemples de stéroïdes naturels.

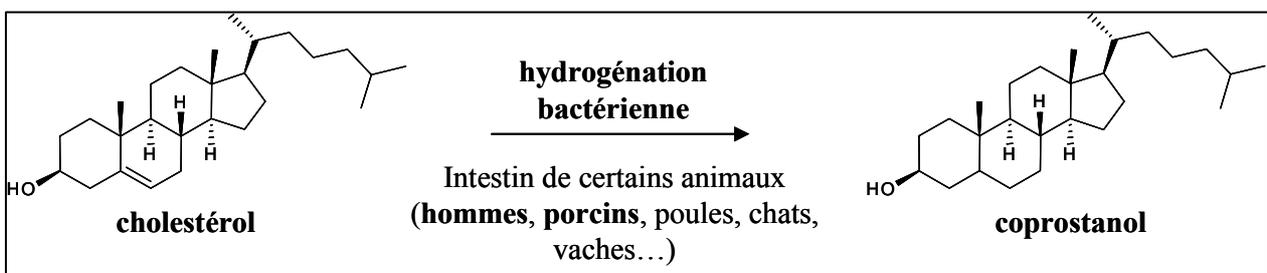


Figure I. 15 : Hydrogénation du cholestérol en coprostanol par la flore bactérienne intestinale de différentes espèces animales.

(4.h) Les polyterpénoïdes.

Les polyterpénoïdes sont composés de plus de huit unités isoprène. Ces molécules servent d'agent protecteur chez les végétaux. Les plus connues parmi ces molécules sont le caoutchouc composé d'unités isoprène liées en conformation *cis* et le gutta-percha (Figure I.16) dont les unités isoprène sont liées en conformation *trans* (Schaeffer, 1972).

La chaîne hydrocarbonée peut être hydroxylée donnant alors des polyprénols. Ces molécules sont fortement représentées dans le règne végétal et sont aussi présentes chez les champignons, les bactéries et les animaux.

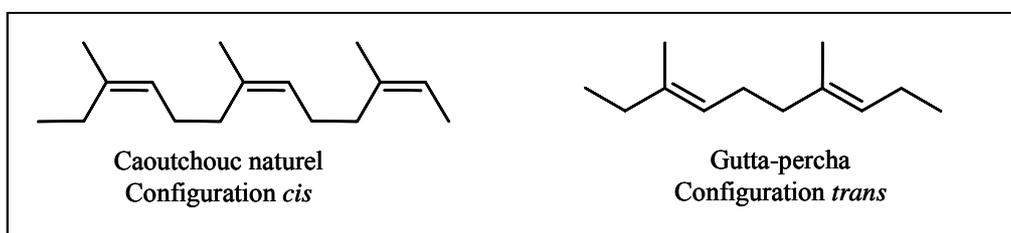


Figure I. 16 : Représentation des polyterpénoïdes naturels : le caoutchouc et le gutta-percha.

I.2.3. Les biomacromolécules.

Les biomolécules décrites précédemment peuvent s'associer par polymérisation enzymatique pour donner des biopolymères ou biomacromolécules.

I.2.3.a. Les polysaccharides.

Les polysaccharides sont formés par la condensation des monosaccharides via la liaison glycosidique. La condensation du même type de monosaccharide donne des homopolysaccharides tels que la cellulose qui est un biopolymère de β -D-glucopyranose et l'amylose qui est un biopolymère de α -D-glucopyranose (Figure I.17). Ce biopolymère est le polysaccharide le plus important, en masse, chez les végétaux. Les polysaccharides formés par la condensation de différents monosaccharides sont des hétéropolysaccharides.

Ces molécules sont des composants essentiels des membranes cellulaires, permettant de rigidifier la structure des membranes chez les plantes, les bactéries et les champignons. Elles

servent aussi de réserve d'énergie, permettant de stocker les monosaccharides qui libèreront leur énergie via le cycle de Krebs en fonction des besoins de l'organisme. Chez les plantes, ce biopolymère est l'amidon contenant de l'amylose et de l'amylopectine qui correspond à de l'amylose réticulé (existence de lien entre les chaînes). Chez les animaux, la réserve énergétique est le glycogène qui est un polymère de α -D-glucopyranose dont la structure est proche de l'amylopectine avec un degré de réticulation plus important.

Les polysaccharides retrouvés dans le milieu intercellulaire sont les pectines qui sont un mélange complexe d'hétéropolysaccharides majoritairement composés d'acide D-galacturonique, de D-galactose et de L-arabinose.

Chez la majorité des champignons, chez quelques algues, chez les arthropodes et les mollusques, la cellulose est remplacée par la chitine en tant que biopolymère structurant (Figure I.17). Cette macromolécule est un homopolysaccharide de β -D-glucosamine pouvant être N-acétylé ou non (Pangburn et al., 1988). Les eubactéries contiennent de la muréine qui est un copolymère de N-acétyl-D-glucosamine et d'acide N-acétylmuramique réticulé par des acides aminés (Park, 1996).

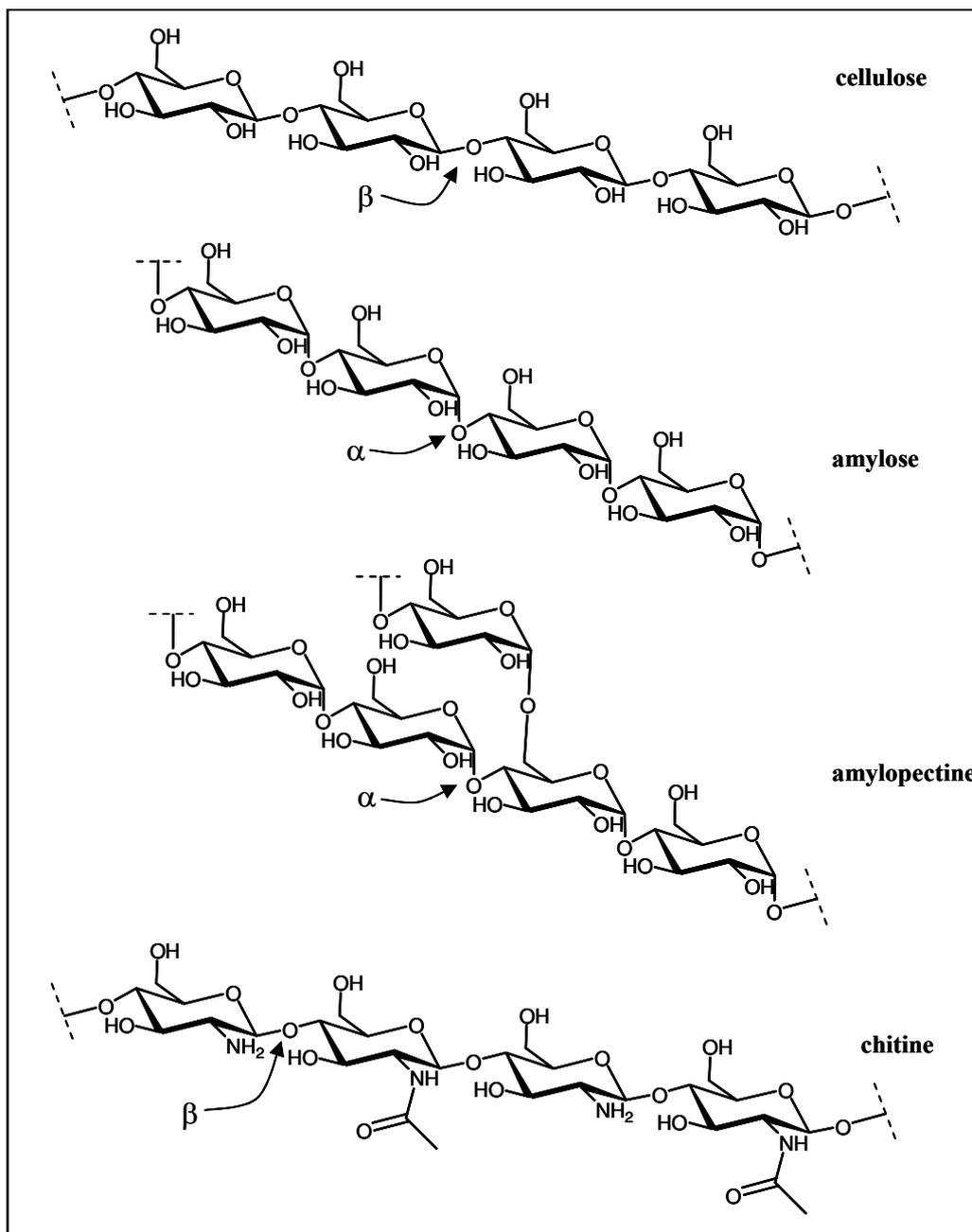


Figure I. 17 : Représentation des principaux polysaccharides naturels.

1.2.3.b. Les protéines.

Les protéines sont formées par la condensation des acides aminés via la liaison peptidique. Ces biomacromolécules sont des constituants extrêmement importants des cellules vivantes, tant d'un point de vue quantitatif (elles représentent en général plus de la moitié du poids sec des cellules), que d'un point de vue qualitatif, avec par exemple le rôle biologique

capital des enzymes, véritables catalyseurs biologiques indispensables au déroulement des réactions dans les cellules vivantes.

1.2.3.c. Les glycérides.

Les glycérides sont des esters ou des éthers du glycérol. Cet alcool porte trois fonctions hydroxyles sur lesquelles viennent se greffer des molécules amphiphiles possédant une partie hydrophyle et une partie hydrophobe. Si les molécules qui viennent se greffer sont des acides gras, la biomacromolécule appartient à la famille des graisses. Si une des fonctions hydroxyle du glycérol porte un acide phosphorique, la macromolécule devient un phospholipide, si elle porte un mono ou un polysaccharide, elle devient un glycolipide. Enfin, les fonctions hydroxyles du glycérol peuvent se lier à des alcanols via des liaisons éther, donnant ainsi des éther-lipides.

1.2.3.d. Les biopolymères protecteurs.

(1) Les cires.

Les cires servent principalement d'agent de surface, protégeant l'organisme du milieu extérieur. Il s'agit de mélange de plusieurs molécules ayant des points d'ébullition élevés, dont des acides gras et des alcanols estérifiés dont les chaînes aliphatiques contiennent 24, 26 ou 28 atomes de carbone. Les cires contiennent aussi des *n*-alcanes à nombre de carbone impair, avec des chaînes hydrocarbonées allant de 23 à 35 atomes de carbone.

(2) Cutine, subérine et biopolymères associés.

La polymérisation des acides gras hydroxylés conduit à la formation de biopolymères hautement réticulés résistant à l'oxydation et aux attaques microbiennes et enzymatiques. Ces biopolymères, par leur nature hydrophobe, permettent de limiter l'évapotranspiration des plantes.

La cutine est formée par la polymérisation d'acide gras souvent dihydroxylés. Elle est retrouvée au niveau des parties aériennes des végétaux. Elle correspond à la matrice de la cire cuticulaire.

La subérine correspond à un biopolymère de α,ω -diacides (un groupement acide carboxylique à chaque extrémité de la chaîne aliphatique). Ce biopolymère est retrouvé au niveau de la surface des parties souterraines des végétaux.

La polymérisation enzymatique d'alcanols à longue chaîne hydrocarbonée conduit à la formation de biomacromolécules dont la structure est majoritairement aliphatique réticulée par des liaisons éther. Ces biopolymères sont des agents protecteurs et se retrouvent au niveau des parties aériennes des végétaux, cutane, à la surface des parties souterraines, subérane, ainsi que chez les algues, algaenane.

1.2.3.e. La lignine.

La lignine est la deuxième biomacromolécule par ordre d'importance sur la biosphère, après la cellulose. Principalement rencontrée chez les végétaux supérieurs, elle s'associe aux hémicelluloses permettant de structurer et de solidifier les tissus végétaux. Ce biopolymère a une structure polyphénolique formée par la condensation de trois alcools : coumaryle, coniféryle et sinapyle (Adler, 1977).

L'alcool coumaryle est le précurseur des unités p-hydroxyphényle, l'alcool coniféryle est le précurseur des unités vanillyle ou guaïacyle et l'alcool sinapyle est le précurseur des unités syringyle. Chaque type de plantes synthétise des lignines différentes en jouant sur la proportion et l'enchaînement de ces trois unités.

Différentes structures tridimensionnelles ont été proposées pour la lignine. La première correspond à une structure aléatoire, une représentation est proposée figure I.18. Cependant, basée sur les préservations morphologiques observées dans le bois lors des premiers stades de l'obtention du charbon (Hatcher et Clifford, 1997), une structure de conformation hélicoïdale a été proposée. Cette structure est assurée par la stéréosélectivité des liaisons en β -O-4. Les autres liaisons observées dans la structure de la lignine serviraient à réticuler le biopolymère en joignant les chaînes hélicoïdales entre elles (Faulon et al., 1994).

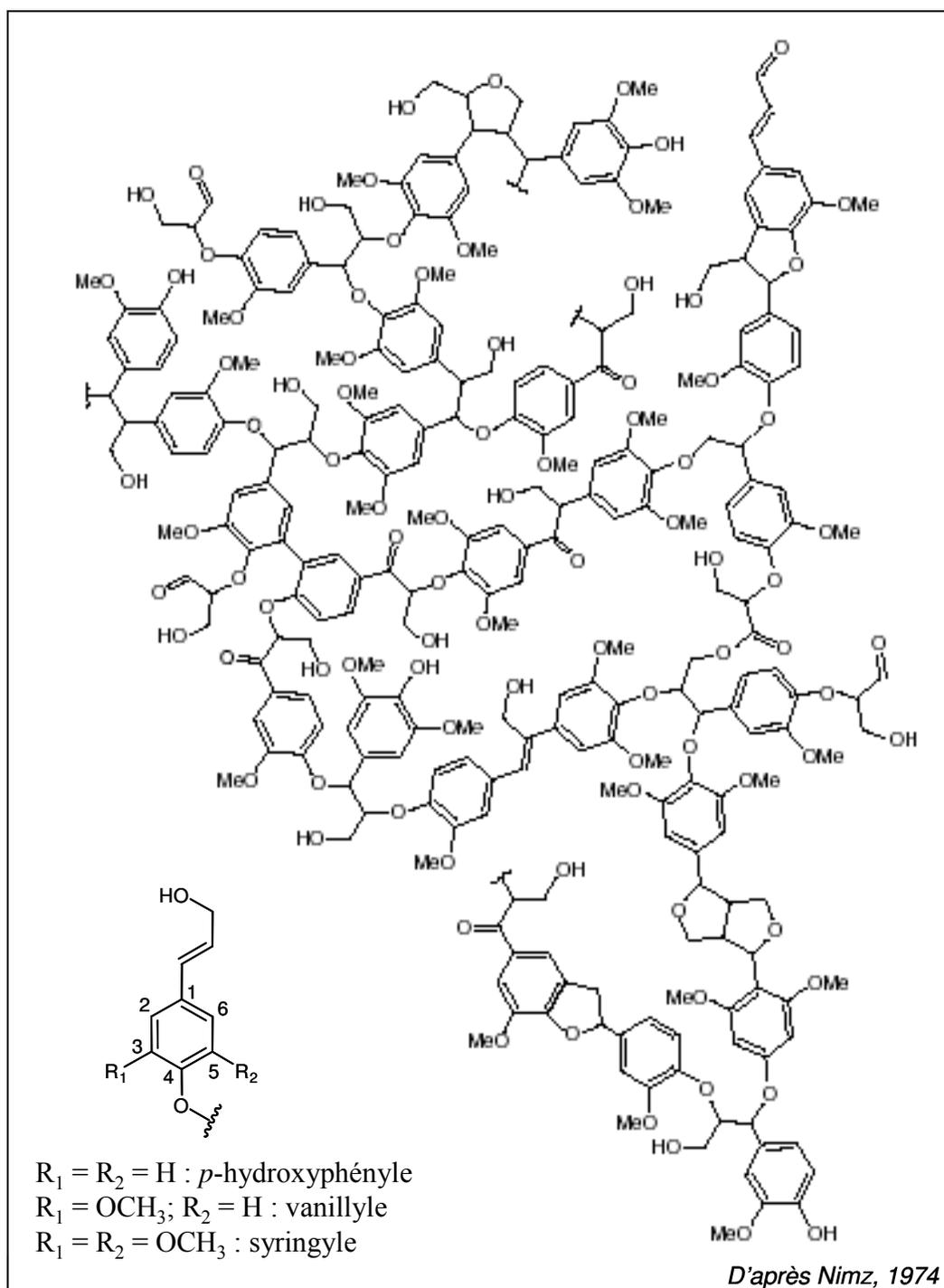


Figure I. 18 : Représentation de la structure aléatoire de la lignine.

1.2.3.f. Les acides nucléiques.

Les acides nucléiques sont des biomacromolécules présentes dans toutes les cellules vivantes. Elles peuvent être libres ou combinées à des protéines pour former des

nucléoprotéines. Les acides nucléiques ont une importance primordiale dans le monde vivant jouant le rôle à la fois de support et de vecteur de l'information génétique.

Les unités de base de ces biopolymères sont les nucléotides, formés de trois constituants : une base hétérocyclique azotée, un pentose et un acide phosphorique. Selon que le pentose est le désoxyribose ou le ribose, on distingue deux grands types d'acides nucléiques, les acides désoxyribonucléiques (ADN) trouvés principalement dans le noyau des cellules (animales ou végétales) au niveau des chromosomes, porteurs de l'information, et les acides ribonucléiques (ARN) trouvés essentiellement dans le cytoplasme des cellules, vecteurs de l'information (Figure I.19). Les bases azotées formant les nucléotides dérivent toutes de deux bases hétérocycliques : la purine et la pyrimidine. Les principales bases puriques sont l'adénine et la guanine et celles dérivant de la pyrimidine sont la cytosine et la thymine.

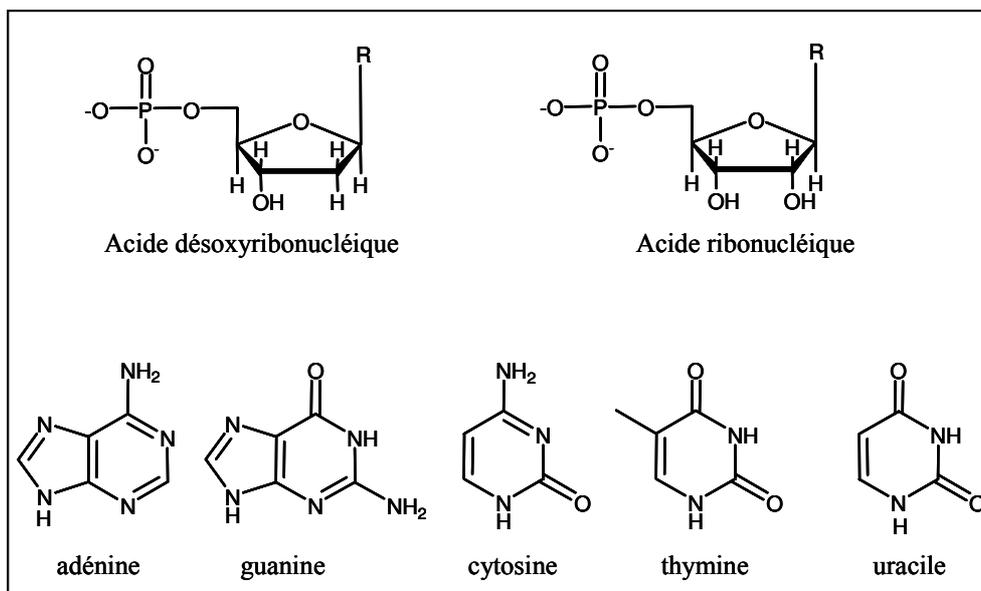


Figure I. 19 : Bases azotées des acides nucléiques et représentation des nucléotides.

I.3. Du cycle du carbone biologique au cycle géologique.

Lorsque les organismes vivants meurent, la matière organique dont ils sont composés est majoritairement recyclée via la chaîne trophique. Elle est dégradée par des réactions de respiration et de fermentation en fonction de l'équipement enzymatique de l'organisme prédateur. En fonction de sa zone de dépôt, la matière organique peut être transférée via les hydrosystèmes jusqu'à des zones de sédimentation, telles que les lacs, les mers intérieures et

les océans. Pendant ce transfert la MO s'associe avec les phases minérales, formant des ensembles supramoléculaires maintenus par des liaisons chimiques faibles ou agrégats. Lors de leur sédimentation, la grande majorité de la MO dont ils sont composés est recyclée et une faible quantité de cette MO échappe à la dégradation et est exportée vers les sédiments (Tissot et Welte, 1978 ; Wakeham et Lee, 1989).

Biomacromolécules	Origine naturelle	Probabilité de préservation
Amidon	Végétaux supérieurs, quelques algues, bactéries	-
Glycogène	Animaux	-
Fructanes	Végétaux supérieurs, algues, bactéries	-
Laminaranes	Principalement chez les algues brunes	-
Cellulose	Végétaux supérieurs, quelques champignons	-/+
Xylanes	Végétaux supérieurs, quelques algues	-/+
Pectines	Végétaux supérieurs	-/+
Galactanes	Végétaux supérieurs, algues	-/+
Mucilages	Graines des végétaux supérieurs	+
Acides alginiques	Algues brunes	-/+
Dextranes	Eubactéries, champignons	+
Xanthanes	Eubactéries	+
Chitine	Arthropodes, crustacés, algues, champignons	+
Acides mucopolysaccha.	Mammifères, quelques poissons, eubactéries	-/+
Protéines	Tous les organismes vivants	-/+
Extensine	Végétaux supérieurs, algues	-/+
Mureine	Eubactéries	+
Acides teichoïques	Eubactéries grampositives	+
Acides lipoteichoïques	Eubactéries grampositives	+
Lipopolysaccharides	Eubactéries gramnégatives	++
ADN, ARN	Tous les organismes vivants	-
Glycolipides	Plantes, algues, eubactéries	+/++
Caoutchouc, Gutta-percha	Végétaux supérieurs, animaux	+
Résines et ambres	Végétaux supérieurs	+/++
Cutines, subérines	Végétaux supérieurs	+/++
Lignines	Végétaux supérieurs	++++
Tannins	Végétaux supérieurs, algues	+++ /++++
Sporopollenine	Végétaux supérieurs	+++
Algaenane	algues	++++
Cutane	Végétaux supérieurs	++++
Subérane	Végétaux supérieurs	++++

La probabilité de préservation s'étend de - (dégradation quasi-totale quelque soit l'environnement de dépôt) à ++++ (aucune dégradation quelque soit l'environnement de dépôt).

D'après Tegelaar et al., 1989.

Table I. 4 : Origine et probabilité de préservation des principales macromolécules naturelles.

I.3.1. La diagénèse.

Dans les couches supérieures des sédiments, la matière organique est rapidement dégradée par les microorganismes. Cette dégradation qui a lieu lors des premières étapes de la sédimentation est la diagénèse biologique (Poltz, 1972 ; Farrington et Quinn, 1973). Ces modifications chimiques de la matière organique se décompose en deux voies : une dégradation biologique assurée par les microorganismes et une dégradation chimique due aux conditions physico-chimiques créées par l'activité bactérienne (Eglinton, 1973). Les microorganismes sédimentaires sont les acteurs de la décomposition des lignines, des polysaccharides et des protéines (Kuznetsov, 1975) ainsi que des lipides comme source primaire d'énergie pour les bactéries hétérotrophes sédimentaires (Ayers, 1961).

La MO résiduelle est un mélange de produits de dégradation des divers organismes précurseurs. Cette MO sort du cycle court du carbone, entrant dans le cycle géologique au fur et à mesure de son incorporation au sédiment. Les molécules organiques subissent différentes modifications lors de ce phénomène de diagénèse: perte d'une partie de leurs fonctions oxygénées et condensation pour former des géomacromolécules qui forment le kérogène (Tissot et Welte, 1978). La table I.4 décrit les biomacromolécules et leur probabilité de préservation lors de la sédimentation et de la diagénèse.

I.3.1.a. Dégradation - recondensation.

Le premier mécanisme proposé pour la formation des kérogènes fut la dégradation - recondensation localisée dans les premiers mètres de sédiment (Tissot et Welte, 1978, Larter et Douglas, 1980). Les biomacromolécules, tels que les protéines et les polysaccharides, sont dégradés par les bactéries en monomères. Une partie de ces monomères échappe à la dégradation bactérienne et se condense de façon aléatoire, selon des réactions dites de Maillard, entre les acides aminés et les monosaccharides pour former des macromolécules résistantes à la dégradation appelées mélanoidines (Maillard, 1913). Les lipides ne sont pas concernés par ce processus, mais certains peuvent être incorporés dans la structure macromoléculaire (Tissot et Welte, 1978, Larter et Douglas, 1980).

1.3.1.b. La préservation sélective.

Le principe de préservation sélective a été développé afin d'expliquer la résistance de certaines macromolécules organiques durant les processus de sédimentation. Il semblerait que ce processus joue un rôle majeur dans la formation des kérogènes (Tegelaar et al., 1989). Certaines structures ayant survécues à des échelles de temps géologiques présentent une structure chimique bien particulière constituée de chaînes polyméthyléniques liées par des liaisons éthers. Ces structures, nommées algaenanes, ont pu être isolées par des hydrolyses drastiques à partir de biomasse algale. Par la suite d'autres structures aliphatiques hautement résistantes ont été mise en évidence par des méthodes d'isolement similaires dans les cuticules de plantes (Nip et al., 1986a; McKinney et al., 1996) et de tissus subérisés (Tegelaar et al., 1995). Ces molécules présentent une grande similitude de structure, ce qui a permis d'envisager une corrélation entre structure et stabilité. Ainsi l'hypothèse d'un lien entre résistance chimique et résistance à la biodégradation a été émise. Il a été envisagé que certaines macromolécules naturelles pouvaient persister dans l'environnement (De Leeuw et Largeau, 1993). Bien que ces macromolécules ne représentent qu'une faible part des biomacromolécules, leur enrichissement lors de la diagénèse est clairement possible (Abelson, 1978) du fait de la grande biodégradabilité des principales biomacromolécules que sont les polysaccharides et les protéines (Given et al., 1984 ; Hedges et al., 1985). Ce phénomène de préservation sélective concerne aussi les macromolécules solubles non hydrolysables qui peuvent être rendues insolubles puis incorporées dans le kérogène par des réactions de condensation avec les algaenanes (Tegelaar et al., 1989).

1.3.1.c. La vulcanisation naturelle.

Dans le cas d'un environnement de dépôt anoxique avec une prolifération de bactéries sulfato-réductrices, le soufre inorganique peut réagir avec les lipides fonctionnalisés de faible masse moléculaire. Cette réaction de vulcanisation naturelle peut se faire de deux manières. L'incorporation intramoléculaire va conduire à la formation de molécules cycliques soufrées telles que les thiophènes ou les benzothiophènes (Sinninghe-Damsté et al., 1989), tandis que l'incorporation intermoléculaire donne lieu à la formation de macromolécules de hauts poids moléculaires qui deviennent très résistantes à la biodégradation (Sinninghe Damsté et al., 1988).

1.3.1.d. L'adsorption minérale.

Le quatrième processus permettant la préservation de la matière organique et son passage du cycle du carbone biologique au cycle géologique est l'adsorption minérale (Hedges et Keil, 1995). Les molécules présentes dans la matière organique sédimentaire interagissent avec les argiles (Tissot et Welte, 1978), entraînant leur préservation. La structure des argiles, caractérisée par une grande surface spécifique et la présence de mésopores entraîne l'adsorption des molécules organiques, les protégeant ainsi des dégradations biologiques (Mayer, 1994a, 1994b). Les propriétés catalytiques des argiles (Degens et Ittekkot, 1984) provoquent des réactions de cyclisation, de déshydrogénation et de condensation des molécules adsorbées.

1.3.2. Les kérogènes.

La fin de la diagénèse est marquée par l'arrêt des dégradations par les microorganismes. A ce stade, la matière organique est à l'état de géomacromolécule insoluble hautement résistante nommée kérogène. Certains lipides sont encore présents, piégés dans la structure macromoléculaire, protégés de l'action des microorganismes. La nature chimique des kérogènes est étroitement liée à l'environnement de dépôt et à la nature de la matière organique de départ.

1.3.2.a. Les différents types de kérogènes.

Les kérogènes sont constitués, tout comme la MO vivante, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. La proportion de ces différents éléments évolue en fonction de l'origine et du degré d'évolution des kérogènes. Les trois principaux types de kérogènes sont ainsi distingués selon leur composition élémentaire par le diagramme de Van Krevelen qui trace l'évolution du rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C (Figure I.20).

Les kérogènes de type I immatures sont caractérisés par des rapports H/C élevés, de l'ordre de 1,5 et des teneurs en oxygène faibles (rapport O/C d'environ 0,1). La structure chimique de ces kérogènes est basée sur une abondance de longues chaînes hydrocarbonées linéaires et une proportion assez faible de structures cycliques ; leur origine est supposée

algair ou bactérienne. Ils sont principalement issus de milieux de dépôts très confinés de type lacustre, où les conditions de préservation sont très bonnes (Tissot et Welte, 1978 ; Ungerer et Durand, 1987).

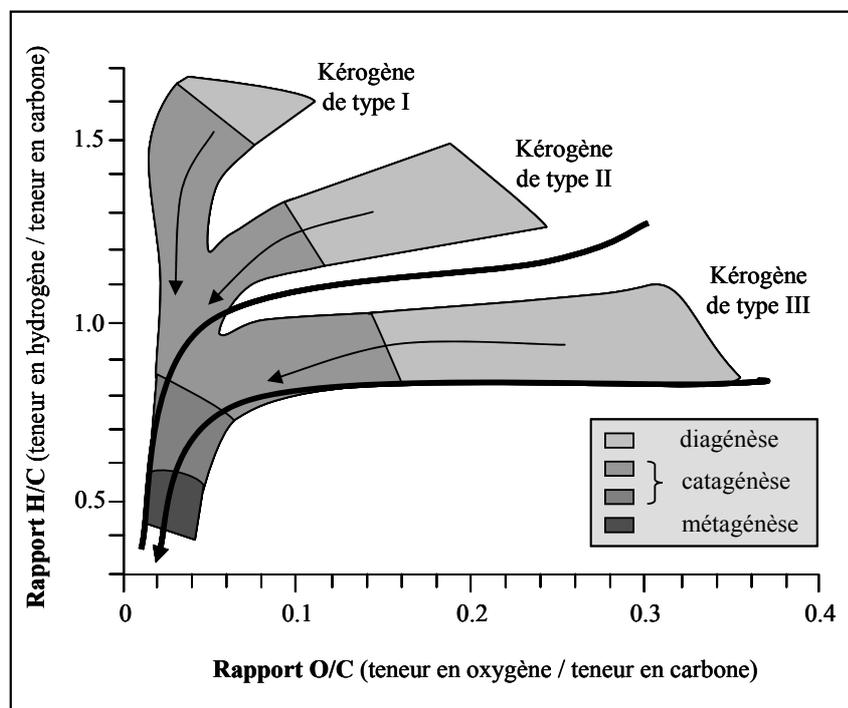


Figure I. 20 : Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogène au début de la diagenèse et leurs évolutions jusqu'au stade de la métagenèse (d'après Durand et Espitalié, 1973).

Les milieux de sédimentation de type marin sont à l'origine des kérogènes de type II. Ces kérogènes se caractérisent par des rapports H/C moins élevés (environ 1,3) et des rapports O/C plus grands (environ 0,15) que ceux du type I. Leur structure est peu différente des kérogènes de type I, toutefois les chaînes hydrocarbonées linéaires sont en général moins longues et ils possèdent plus de structures cycliques. Ils sont issus de matériel dérivé du phytoplancton, du zooplancton et des bactéries.

La MO d'origine continentale, en particulier la cellulose et la lignine contenues dans les végétaux supérieurs, est à l'origine des kérogènes de type III. Dans ce cas, le rapport H/C est inférieur à 1 et le rapport O/C est de l'ordre de 0,3 à 0,4. Ces kérogènes sont riches en structures cycliques (aromatiques) et portent de nombreuses fonctions oxygénées, en revanche ils possèdent peu de chaînes aliphatiques.

Dans certains cas, les kérogènes présentent une teneur en soufre organique (S_{org}) très importante, ils sont caractérisés par un rapport atomique $S_{org}/C \geq 0,04$. Ils ont été différenciés en type I-S (Sinninghe Damsté et al., 1993), type II-S (Orr, 1986) et type III-S (Sinninghe Damsté et al., 1992).

1.3.2.b. Préservation des biomarqueurs.

Une partie des lipides est conservée lors de la diagénèse. De part leur structure chimique, une partie de ces lipides peut directement être reliée à leurs précurseurs biologiques. Ces molécules sont des biomarqueurs. Bien que leurs structures soient conservées pendant la diagénèse, les biomarqueurs interagissent avec leur milieu extérieur. Ils évoluent chimiquement par des réactions de défonctionnalisation, perte des fonctions oxygénées, d'hydrogénation des doubles liaisons $C=C$, d'aromatisation dans le cas de structure cyclique. Une partie de ces molécules se retrouve liée à la structure des géomacromolécules alors que le reste se retrouve préservé au sein des macromolécules résistantes.

1.3.2.c. Structure moléculaire des biomarqueurs associés au kérogène.

L'évolution chimique des biomarqueurs conduit essentiellement à la formation de molécules hydrocarbonées. Les molécules linéaires évoluent vers des structures acycliques aliphatiques et les structures cycliques évoluent vers des structures cycliques aromatiques ou aliphatiques.

(1) Les n -alcanes.

Les n -alcanes sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire sans aucune ramification (Figure I.21). Ils sont des constituants majeurs de la matière organique non biodégradée et ne sont pas de véritables biomarqueurs car ils peuvent être synthétisés de manière abiotique. Ils proviennent soit de l'enfouissement des n -alcanes biogéniques soit de la diagénèse de composés fonctionnalisés linéaires tels que les acides gras et les alcanols.

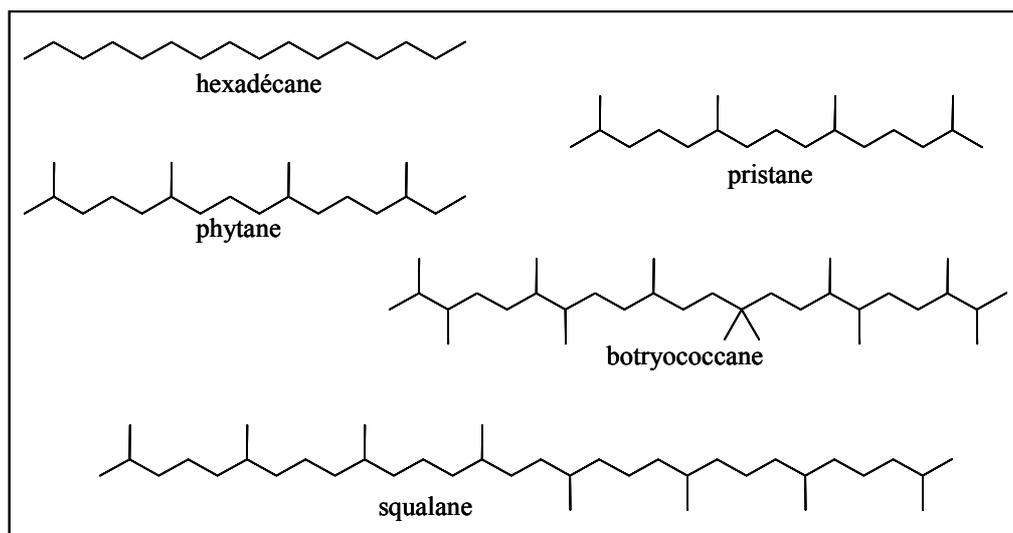


Figure I. 21 : Structures de *n*-alcanes et d'iso-alcanes associés aux kérogènes.

(2) *Les iso- et cyclo-alcanes.*

Les isoalcanes présentent un ou plusieurs groupements alkyles le long de la chaîne hydrocarbonée. Ces molécules sont majoritairement des isoprénoïdes acycliques. Certaines de ces molécules sont des biomarqueurs très spécifiques tels que le squalane, marqueur d'archaebactéries (Brassel et al., 1981), le botryococcane, marqueur de l'algue lacustre *Botryococcus braunii* (Maxwell et al., 1968) et le lycopane, marqueur de bactéries ou d'organismes marins (Sinninghe Damsté et al., 2003).

Les isoprénoïdes acycliques les plus étudiés sont sans aucun doute le pristane et le phytane (Figure I.21). Ces diterpénoïdes acycliques dérivent essentiellement de la chaîne phytol (C₂₀) qui est soit associée à la chlorophylle-*a* soit présente à l'état libre dans le phytoplancton. Si le milieu est oxydant au cours de cette dégradation, le phytol s'oxyde en acide phyténique puis est décarboxylé en pristane (C₁₉) alors que si le milieu est réducteur/anoxique, le phytol est réduit en phytane (C₂₀) (Blumer, 1965; Volkman et Maxwell, 1986). Ces deux hydrocarbures (pristane et phytane) sont ainsi utilisés pour déterminer les environnements de dépôts des fluides pétroliers.

(3) Les terpénoïdes cycliques.

Les terpénoïdes cycliques regroupent la plupart des biomarqueurs couramment décrits dans la géosphère. D'une manière générale, ces biomarqueurs proviennent de la diagenèse de bioterpénoïdes. Au cours de la diagenèse, les groupements fonctionnels sont progressivement perdus et les cycles sont soit aromatisés soit hydrogénés. Les biomarqueurs sont donc généralement des hydrocarbures aromatiques (terpénoïdes aromatiques) ou saturés (terpanes). Leur classification est similaire à celle des bioterpénoïdes et est basée sur le nombre de bases isoprène qui les constitue.

(3.a) Les sesquiterpénoïdes.

Seules quelques classes structurales de sesquiterpénoïdes sont communément observées dans les sédiments et roches sédimentaires. Parmi elles, les drimanes, les eudesmanes, les bisabolanes et surtout les cadinanes sont les plus fréquentes (Figure I.22). Ces molécules proviennent de l'évolution de biomolécules issues des végétaux supérieurs, de bactéries ou d'organismes marins (Philp et al., 1981).

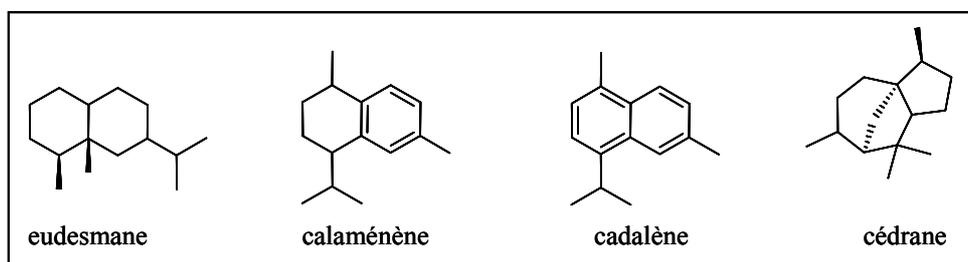


Figure I. 22 : Structure chimique de sesquiterpénoïdes associés aux kérogènes.

(3.b) Les diterpénoïdes.

Les classes les plus abondantes dans la géosphère sont les labdanes, les podocarpanes, les abiétanes, les pimaranes, les bényranes, les phyllocladanes et les kauranes (Simoneit, 1986). Leurs précurseurs sont essentiellement synthétisés par les conifères. Les différentes classes de diterpénoïdes ne sont pas réparties de manière homogène entre les différentes familles de conifères (Figure I.23).

(3.c) Les sesterterpénoïdes.

Les précurseurs biologiques de ces molécules étant très peu synthétisés, elles sont peu représentées parmi les molécules des kérogènes.

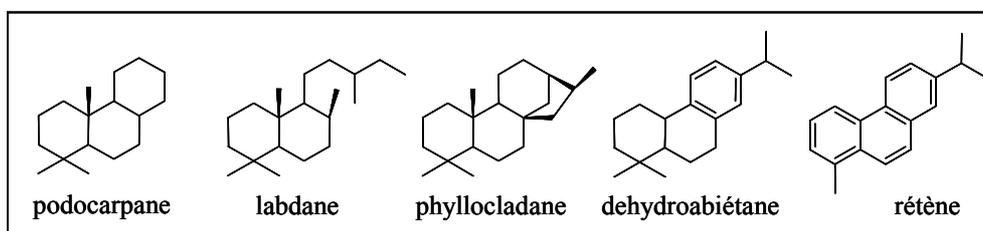


Figure I. 23 : Structure chimique de diterpénoïdes associés aux kérogènes.

(3.d) Les triterpénoïdes.

Tout comme leur précurseur biologique, les triterpénoïdes géologiques sont essentiellement pentacycliques et leur cycle E peut être constitué de 5 ou 6 chaînons. Les classes les plus communes sont les hopanoïdes, les oléanoïdes, les ursanoïdes et les lupanoïdes (Figure I.24).

Les hopanoïdes sont les molécules les plus abondantes dans les kérogènes (Ourisson et Albrecht, 1992). Différentes transformations modifient leur structure au cours de la diagénèse. Ces modifications sont fonction de l'environnement de dépôt. Les groupements fonctionnels sont perdus au cours de la diagenèse précoce et ne laissent que la structure pentacyclique et la chaîne latérale qui peut être plus ou moins réduite au cours de la diagenèse. Il semblerait que les conditions réductrices du milieu interstitiel favoriseraient la bonne préservation de la chaîne latérale. C'est pour cette raison que la prédominance des C₃₅-homohopanes sur les C₃₄-homohopanes est considérée comme un indicateur d'un milieu interstitiel réducteur (Peters et Moldowan, 1993). A l'opposé, la décroissance exponentielle de la proportion d'homohopanes en fonction du nombre d'atomes de carbone est typique des milieux interstitiels oxydants (Philp et Mansuy, 1997).

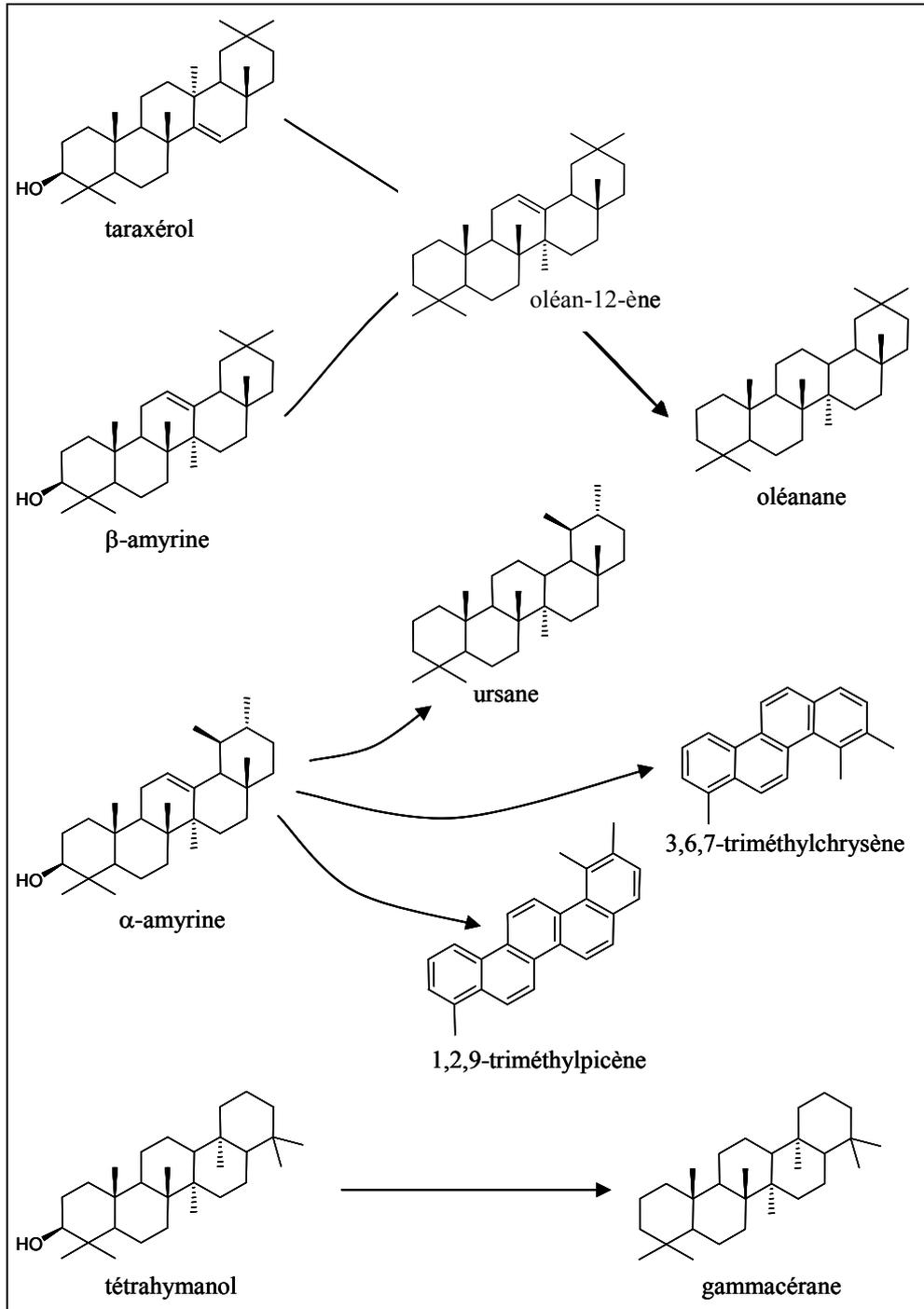


Figure I. 24 : Evolution des hopanoïdes au cours de la diagénèse et de la catagénèse.

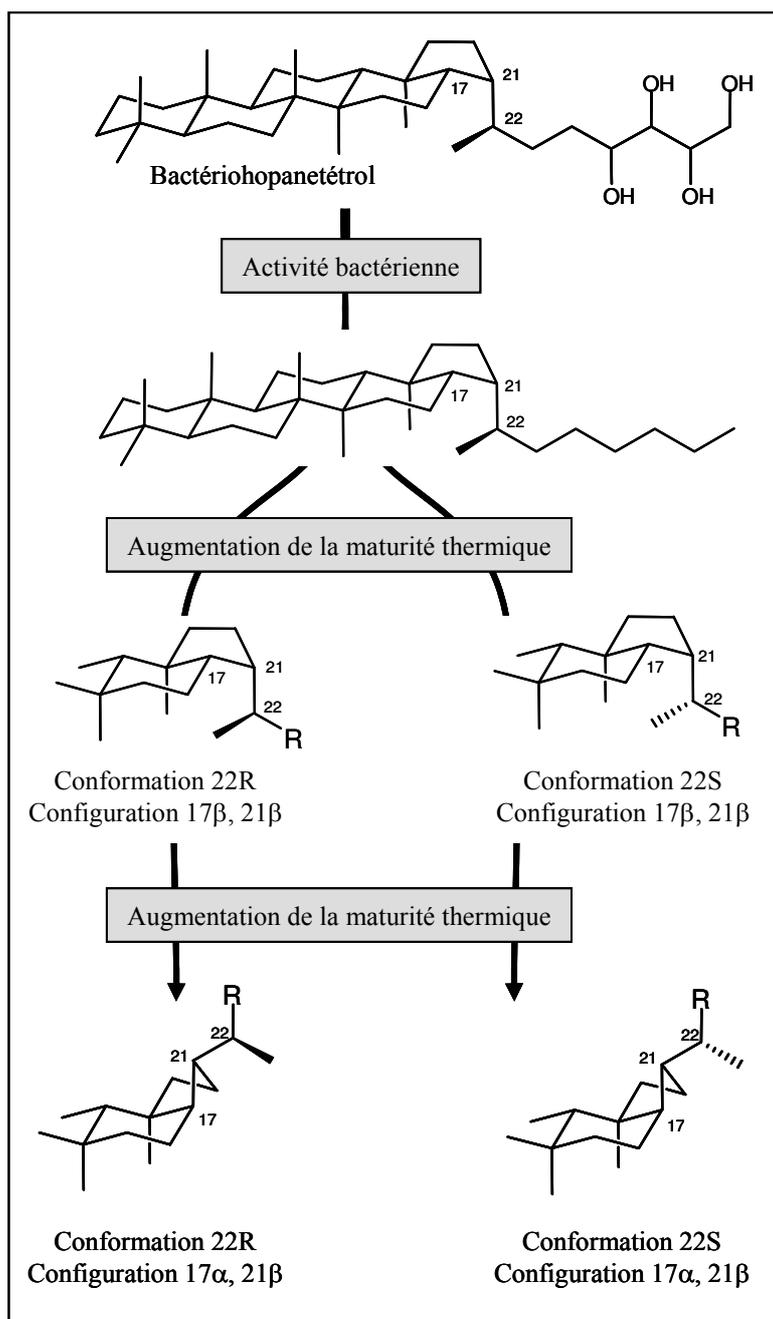


Figure I. 25 : Evolution de la configuration des carbones 17 et 21 et de la conformation du carbone 22.

Immédiatement après le dépôt, les hopanoïdes présentent une configuration dite "configuration biologique" notée 22R-17 β (H), 21 β (H). Cette configuration qui donne une structure tabulaire à ces molécules afin qu'elles s'insèrent de manière adéquate dans les parois cellulaires des bactéries est thermodynamiquement instable et est convertie en une autre configuration au cours de la diagenèse thermique. Cette dernière configuration est dite "configuration géologique" et est notée 22R-17 α (H), 21 β (H) avec une configuration intermédiaire possible, 22R-17 β (H), 21 α (H). De plus, la thermicité provoque également

l'apparition de l'isomère 22S au détriment de l'isomère 22R (Figure I.25). Une matière organique thermiquement mature contient ces deux isomères en proportions identiques (Seifert et Moldowan, 1981).

Le gammacérane est également un biomarqueur couramment utilisé. Il dérive du tétrahymanol qui est synthétisé par certains ciliés (Protozoaires) lorsqu'ils se nourrissent de bactéries telles que les *Chlorobiaceae* (ten Haven et al., 1989; Harvey et McManus, 1991). Il est donc utilisé comme indicateur d'anoxie de la zone photique et de la stratification des eaux (Sinninghe Damsté et al., 1995b). Il est également souvent présent dans les sédiments ou roches sédimentaires déposés en milieu hypersalin (Peters et Moldowan, 1993).

(4) Les stéroïdes.

Ces molécules sont très diversifiées, pouvant être constituées de 26 à 30 atomes de carbone et présentant une grande diversité de structures liées aux différentes réactions ayant lieu lors de la diagénèse. De plus cette diversité reflète la diversité de leurs précurseurs biologiques : les stéroïdes biogéniques. De manière générale, au cours de la diagénèse, les stéroïdes perdent rapidement leur fonction oxygénée pour donner des structures aliphatiques ou aromatiques dont le nombre de carbone est souvent conservé (Figure I.26). Les C₂₆-stéranes dérivent de la déshydroxylation des C₂₆-stérols qui sont largement répandus chez les micro-organismes et algues marines (Moldowan et al., 1991). Les C₂₇-stéroïdes dérivent essentiellement des cholestérols et il est admis que leur origine est essentiellement marine étant donné que la contribution animale est faible par rapport à la contribution des algues et des planctons. Les C₂₈-stéroïdes peuvent avoir des origines diverses (champignons, plancton, algues, etc.) et semblent surtout présents dans les milieux lacustres. Les C₂₉-stéroïdes ont essentiellement pour origine les plantes supérieures et semblent surtout présents dans les milieux terrestres (Huang et Meinschein, 1976, 1979). Les 24-*n*-propylcholestane et 24-*iso*-propylcholestane (C₃₀-stéranes) sont des marqueurs spécifiques de certaines algues marines et de certaines éponges (McCaffrey et al., 1994). Le dinostérane ainsi que les C₂₈, C₂₉ et C₃₀ 4-méthylstéranes sont typiques des dinoflagellés (Robinson et al., 1984; Summons et al., 1987).

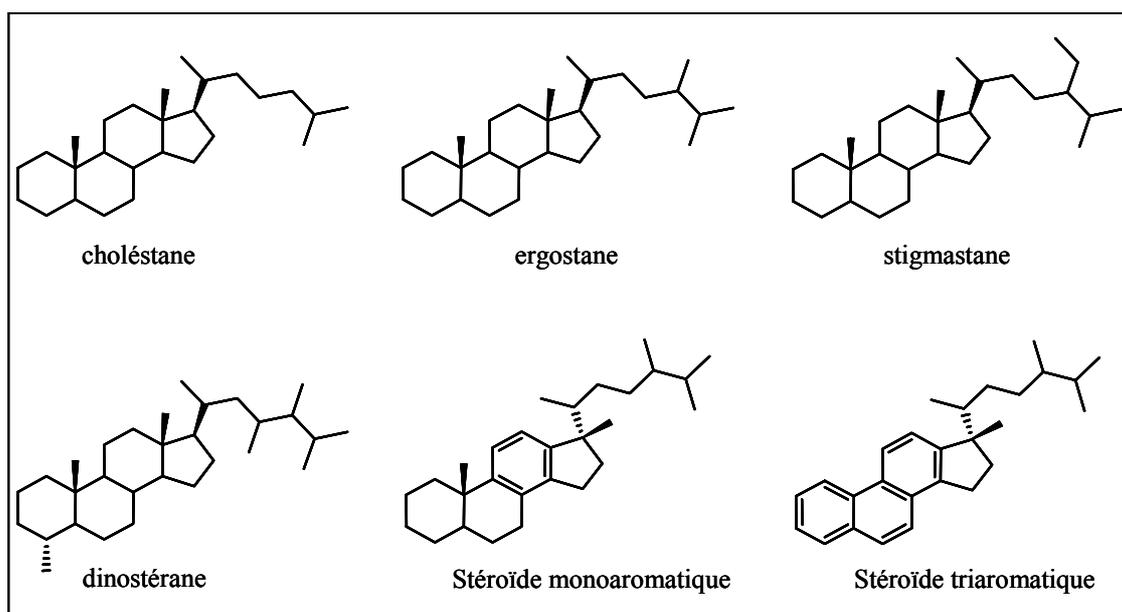


Figure I. 26 : Structure chimique de quelques molécules issues de l'évolution des stéroïdes pendant la diagénèse et la catagénèse.

(5) Les hydrocarbures aromatiques.

En fonction de la présence de groupement alkyle, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) peuvent avoir diverses origines. La présence de groupement alkyle sur les noyaux aromatiques indique un précurseur biologique ayant subi une réaction d'aromatisation lors de la diagénèse. Les HAP non alkylés proviennent de la combustion de biomasse végétale (Youngblood et Blumer, 1975). Parmi ces molécules, le pérylène est un HAP penta-aromatique, supposé dériver de pérylènequinones qui sont synthétisés par certaines plantes (Britton, 1983) et champignons. Les pérylènequinones sont des composés généralement très fonctionnalisés qui ont donc tendance à s'incorporer au kérogène au cours de la diagénèse, excepté dans des conditions réductrices dans lesquelles les pérylènequinones sont réduits en pérylène (Silliman et al., 1998).

I.3.3. La catagénèse.

A ce stade, la matière organique évolue sous l'effet des conditions physico-chimiques. L'augmentation de la pression et de la température provoque la rupture de liaisons carbone – carbone au sein du kérogène et de la fraction lipidique. Ce craquage thermique génère des

composés de faible masse moléculaire enrichis en hydrogène et en hétéroatomes. Inversement le kérogène s'enrichit en carbone (Figure I.27).

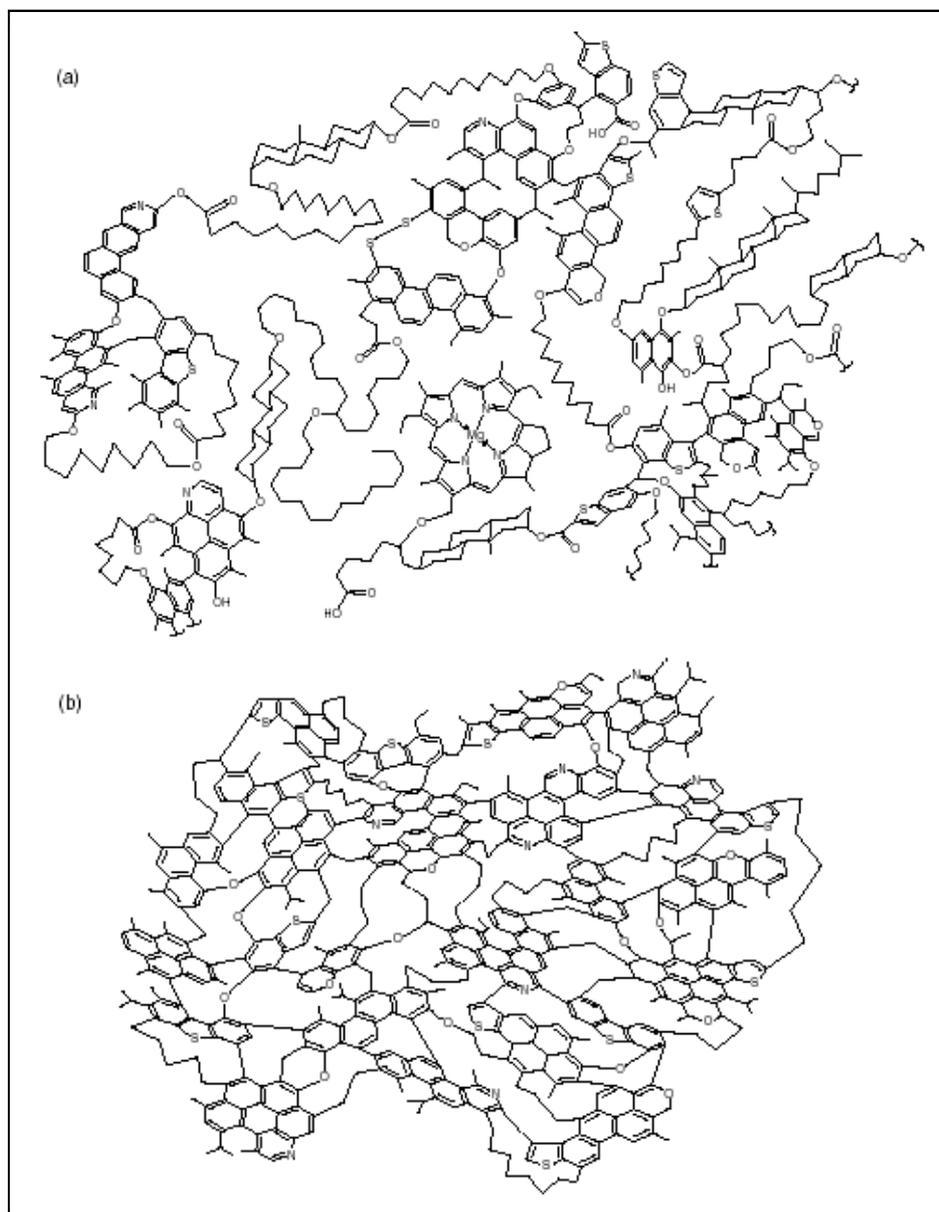


Figure I. 27 : (a) Modèle structural d'un kérogène de type II (origine marine) au début de la diagénèse et (b) à la fin de la catagénèse (d'après Béhar et Vandembroucke, 1986).

Le craquage thermique continue en cascade, résultant en une accumulation de composés de faible masse moléculaire qui forment le pétrole. La fenêtre à huile correspond aux conditions géologiques générant le maximum de pétrole. Plus l'enfouissement augmente, plus la température augmente, provoquant le craquage thermique de l'huile (Figure I.28). Ce

processus génère des molécules de plus en plus légères qui sont les gaz humides. La fenêtre à gaz correspond aux conditions géologiques entraînant le maximum de gaz naturel.

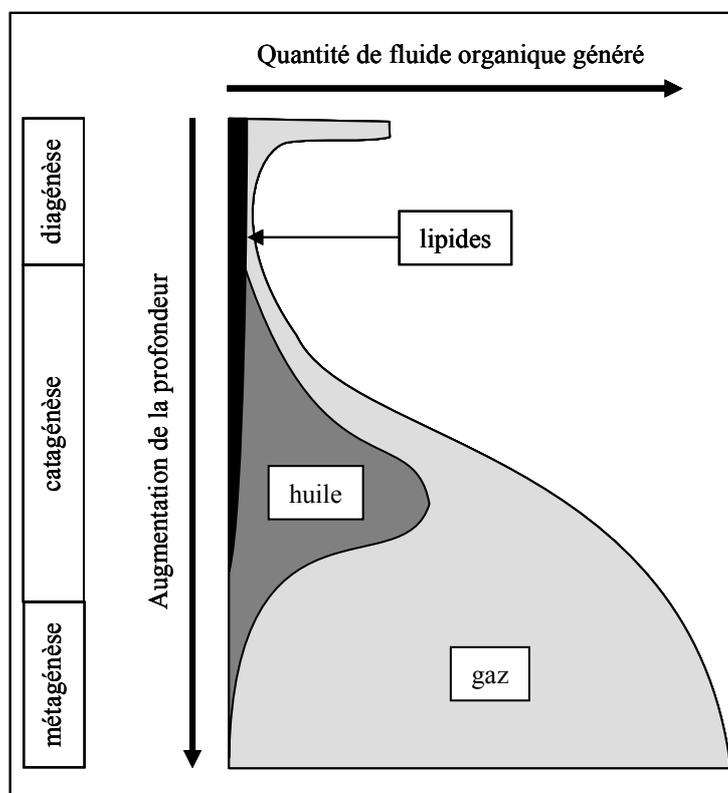


Figure I. 28 : Schéma illustrant l'évolution de la proportion d'hydrocarbures libres générés au cours de la diagenèse, de la catagenèse et de la métagénèse (d'après Tissot et Welte, 1984).

I.3.4. La métagénèse.

A ce stade, les transformations se produisent sous l'effet du métamorphisme. Le craquage du kérogène résiduel et principalement du pétrole et du gaz naturel aboutit à la formation de gaz secs composés d'alcane ayant entre 1 et 4 atomes de carbone. Le kérogène résiduel continue à s'enrichir en carbone jusqu'à tendre vers la structure chimique du graphite alors que la composition des gaz formés s'enrichit en méthane.

II. Anthropisation du cycle du carbone.

L'érosion naturelle des sols ainsi que la remontée des hydrocarbures formés lors de la catagénèse au travers des roches perméables sont responsables de sources naturelles de matière organique fossile au niveau des enveloppes superficielles de notre planète. Ce processus est naturel, il a sa propre cinétique, et il correspond à la mise en place de niches écologiques permettant le développement d'espèces capables d'utiliser les hydrocarbures comme source d'énergie. L'exploitation de la matière organique fossile ne correspond pas à la cinétique de ce phénomène naturel. La matière organique stockée dans les roches sédimentaires sous forme de pétrole, de charbon et de gaz naturel est extraite et utilisée afin de satisfaire la demande énergétique mondiale. Cette exploitation se traduit par la remobilisation de matière organique au niveau du cycle court du carbone. Cette remobilisation induit des changements dans le statut du carbone et dans les flux de cet élément entre les différents compartiments des surfaces superficielles. Ce changement dans la nature chimique des molécules et macromolécules organiques rencontrées dans les compartiments correspond à un stress chimique pour les écosystèmes en place. La rapidité de ces changements limite la capacité d'adaptation des espèces végétales et animales entraînant des troubles de la biodiversité.

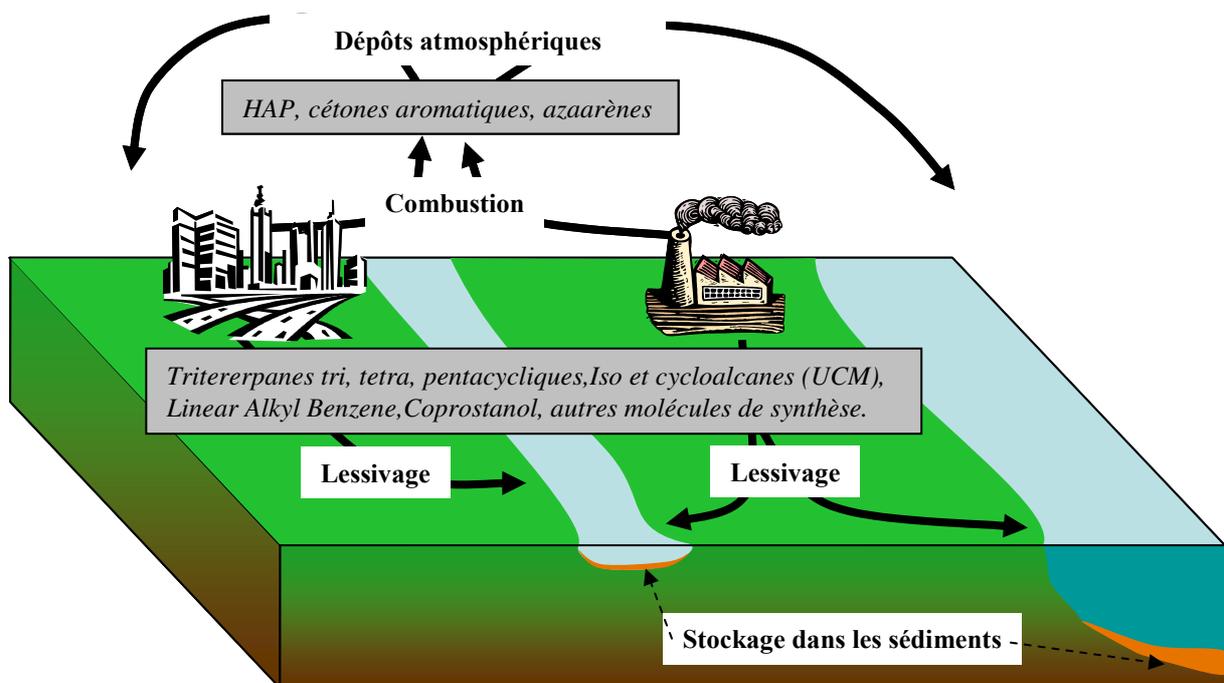


Figure I. 29 : Impact de l'anthropisation du cycle du carbone sur les enveloppes superficielles.

Les activités d'extraction, de raffinage et d'utilisation de la MO sont géographiquement éloignées, ce qui induit le transport des fluides hydrocarbonés sur de grandes distances. Ce transport est assuré via des gazoducs, des oléoducs et par le transport maritime. Ces activités sont sujettes à des accidents, entraînant la dissémination de grandes quantités d'hydrocarbures en peu de temps, sur des surfaces limitées.

La MO fossile est principalement utilisée comme source d'énergie dans des procédés de combustion. Cette application induit la formation de gaz ce qui se traduit par l'anthropisation de l'atmosphère. La combustion produit aussi des imbrûlés qui contaminent les couches continentales, l'hydrosphère et la biosphère (Figure I.29). Le reste de la MO fossile est utilisé par l'industrie chimique en tant que matière première pour la conception de matières plastiques et pour la synthèse organique de molécules à intérêt pharmaceutique, phytosanitaire, cosmétique et agro-alimentaire. Ces molécules, une fois utilisées, sont relâchées dans l'environnement où elles peuvent être biodégradées ou s'accumuler dans les sols et les sédiments. Ces processus correspondent à une anthropisation des couches continentales, de l'hydrosphère et de la biosphère (Figure I.29).

Parmi les produits phytosanitaires (Figure I.30), les pesticides sont une classe de molécules largement utilisée par nos sociétés, permettant de se débarrasser des différents organismes nuisibles (insectes, champignons...). Ces molécules présentent des caractéristiques toxicologiques importantes allant des troubles dermatologiques à l'atteinte des systèmes neurologiques, respiratoires ou reproductifs, justifiant leur présence dans la liste des produits figurant dans la circulaire R.E.A.C.H. Or 90% des quantités de pesticide utilisées n'atteignent pas les nuisibles cibles et aboutissent dans les sols et les sédiments. Les risques liés à leur toxicité sont d'autant plus grands que ces molécules sont utilisées sur de grandes surfaces, à des doses et des fréquences élevées et que ces molécules sont persistantes et mobiles. L'anthropisation rencontrée dans le bassin versant étudié lors de cette thèse est majoritairement due aux activités industrielles et aux zones urbaines très concentrées dans cette vallée, ces molécules ne sont ainsi pas traitées en détail.

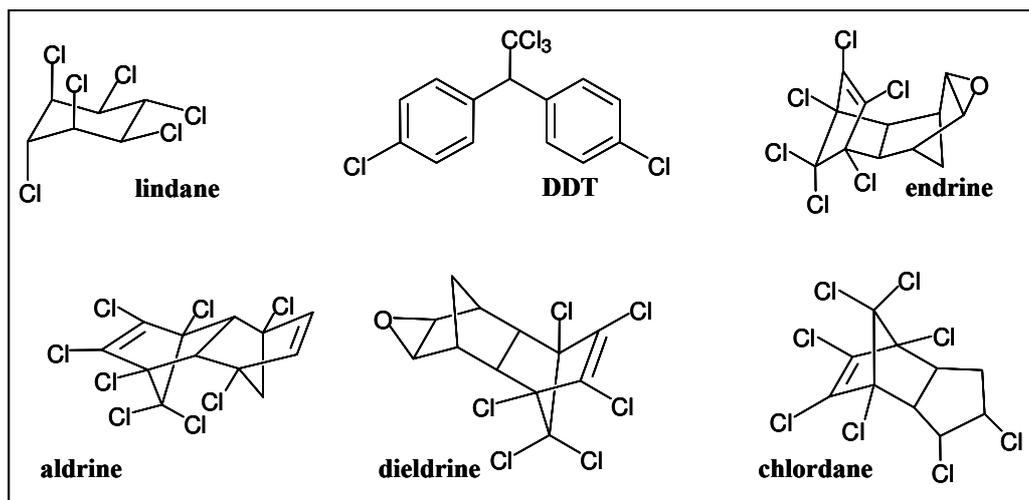


Figure I. 30 : Exemple de molécules employées en tant que phytosanitaires.

II.1. La MO fossile en tant que source d'énergie.

Le charbon, le pétrole et les gaz naturels sont à la base de la révolution industrielle. L'énergie stockée sous la forme de liaison carbone – carbone et carbone – hydrogène (dans le cas du méthane) permet de répondre aux besoins toujours croissants en énergie. En 2004, la MO fossile représentait 85 % de la consommation d'énergie mondiale (Figure I.31). La récupération de l'énergie stockée dans la matière organique se fait par combustion. Cette réaction produit principalement du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau mais aussi des imbrûlés. Ces différentes molécules induisent l'anthropisation des quatre enveloppes superficielles de notre planète : l'atmosphère, l'hydrosphère, les couches continentales et la biosphère.

II.1.1. Anthropisation de l'atmosphère.

Le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau sont les produits majoritaires de la combustion de la MO. Ces deux molécules, émises à l'état gazeux, rejoignent l'atmosphère s'additionnant aux gaz à effet de serre naturellement présents. En 1896, Svante Arrhénius, prix Nobel de chimie en 1903, décrivait la relation entre la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et la température du sol (Arrhénius, 1896). Aujourd'hui, la quantité toujours croissante de MO fossile brûlée induit une augmentation de la teneur en gaz à effet de serre dans notre atmosphère. Cet apport anthropique a été estimé à 5,4 gigatonnes de carbone (Sarmiento et

Gruber, 2002). L'effet de serre naturel est ainsi augmenté par l'apport anthropique, induisant très probablement des modifications climatiques à l'échelle régionale et globale (rapport du GIEC, groupe de travail II, 2007).

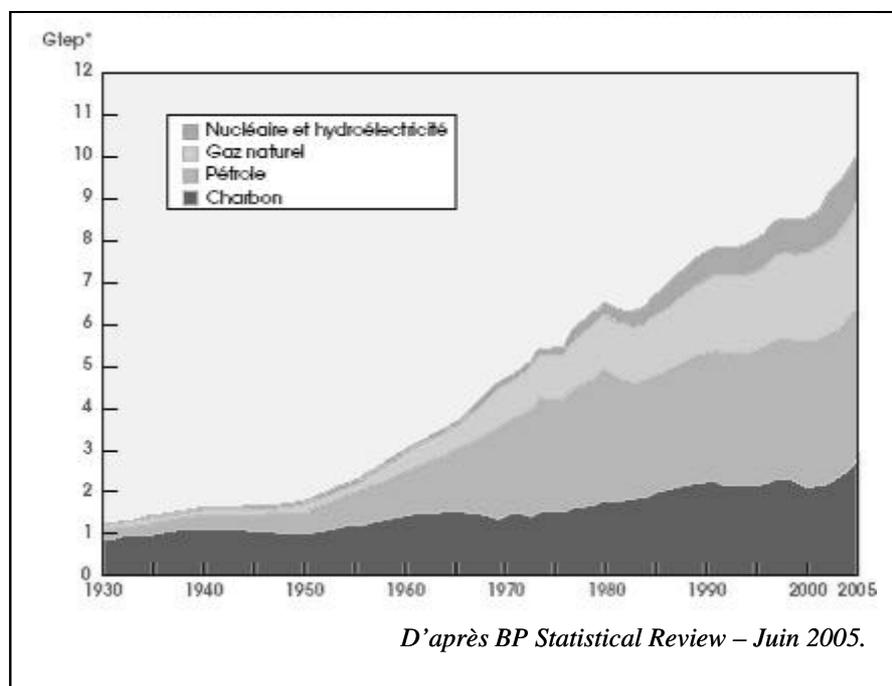


Figure I. 31 : Consommation mondiale d'énergie primaire commerciale.

II.1.2. Production d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

La combustion de matière organique produit des molécules aromatiques polycycliques. Ces molécules sont des hydrocarbures formés par la condensation d'au moins deux cycles benzéniques. Le plus petit de ces hydrocarbures de formule $C_{10}H_8$ est le naphthalène (Figure I.32). Ces molécules proviennent de la décomposition de la matière organique lors de la réaction de combustion. Cette décomposition produit des espèces comportant entre 2 et 4 atomes de carbone et portant des triples liaisons carbone – carbone. Ces molécules réagissent entre elles via des réactions de cyclisation produisant du benzène ou des radicaux phényle (Wang et Frenklach, 1997 ; McEnally et al., 2006). Les réactions d'addition – cyclisation se continuent à partir de ces noyaux aromatiques pour former des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP. Ces molécules continuent à interagir, provoquant une augmentation de la surface du plan graphitique. Ce phénomène est à la base de la formation des suies (cheminées, pots d'échappement...). L'interaction entre l'acétylène et les hydrocarbures aromatiques semblent suivre le modèle: abstraction d'hydrogène, addition d'acétylène C_2H_2 (Ruiz et al., 2007). Cette addition formerait des molécules comportant des cycles aromatiques

à 5 chaînons (Figure I.33). Ces cycles seraient susceptibles de se condenser pour évoluer vers des cycles aromatiques à 6 chaînons, formant ainsi un plan graphitique (Frenklach et al., 2005).

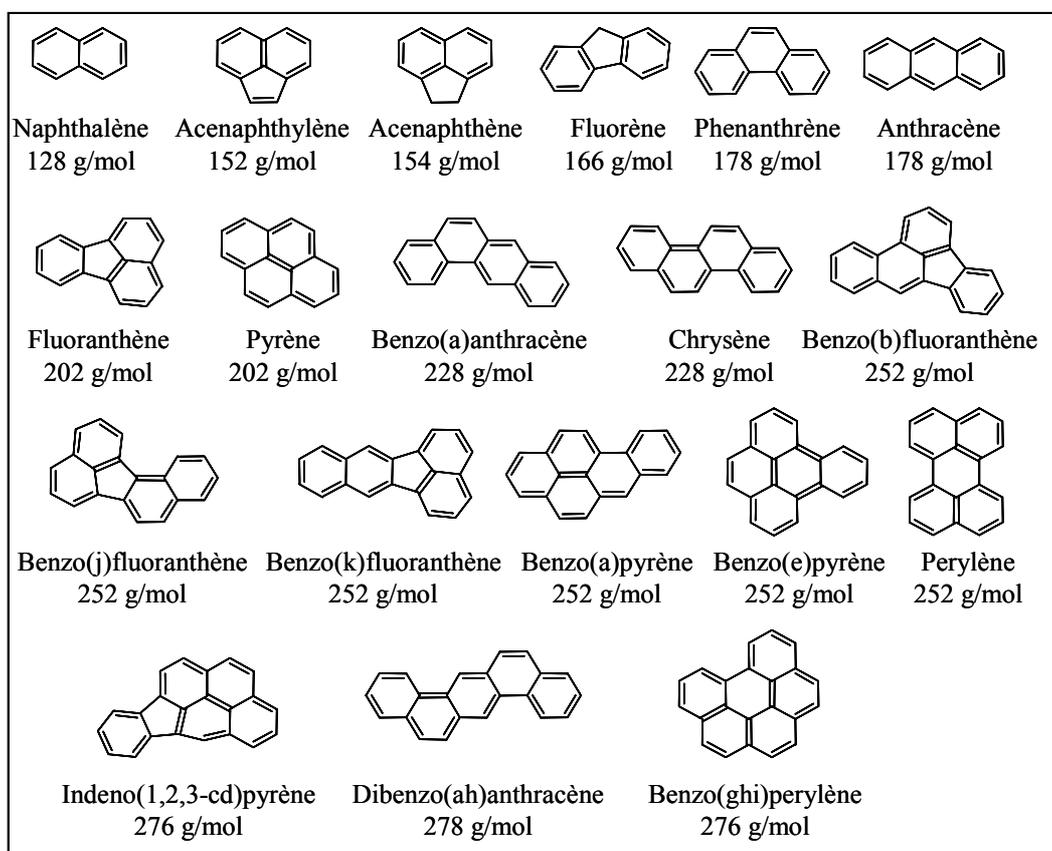


Figure I. 32 : Formule développée, nom et masse moléculaire des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) figurant sur la liste de l'Agence américaine pour l'environnement (US-EPA).

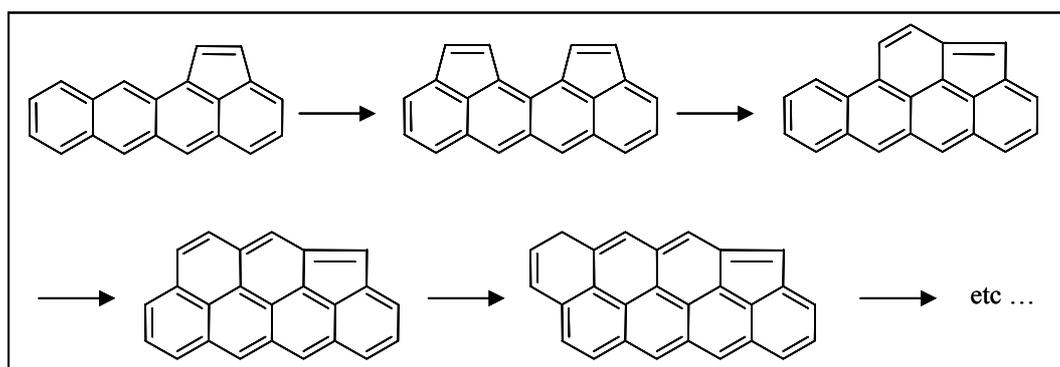


Figure I. 33 : Proposition de mécanisme pour la formation des HAP et des particules de suies (d'après Frenklach et al., 2005).

Ces molécules étant formées par les réactions de combustion, elles sont ubiquistes dans les sédiments déposés après le début de la révolution industrielle ce qui caractérise l'importance de l'impact de notre société industrialisée sur son environnement (Killops et Killops, 2005). En raison de leur toxicité, les HAP figurent sur les listes de polluants prioritaires de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis d'Amérique, de l'Organisation Mondiale de la Santé et de l'Union Européenne. Leur répartition ubiquiste et leur forte toxicité ont fait de ces molécules les principaux marqueurs organiques de l'anthropisation des écosystèmes (Laflamme et Hites, 1978; Bouloubassi et Saliot, 1993; Yunker et al., 1993, 1999; Budzinski et al., 1997; Fernandes et Sicre, 1999).

II.1.3. Formation de HAP comportant un hétéroatome.

II.1.3.a. Les azaarènes.

Les azaarènes sont les analogues azotés des HAP (Figure I.34). Ces molécules peuvent être formées lors de l'enfouissement de la matière organique. Des dérivés du carbazole (Dorbon et al., 1984) et plusieurs isomères d'azaarènes tétracycliques alkylés (Grimmer et al., 1983 ; Schmitter et al., 1984) ont été retrouvés dans les fluides pétroliers. Ces analogues azotés des HAP rentrent aussi dans la composition des bitumes (Yamamoto et al., 1991) et des goudrons de houille (Das et al., 1985 ; Granda et al., 1993). Tout comme les HAP, les azaarènes peuvent aussi être formés lors des procédés de combustion. L'origine de l'atome d'azote entrant dans la formation de ces molécules est encore incertaine, cependant il semble qu'il provienne du comburant (Steinheimer et Ondrus, 1986). Plusieurs isomères contenant de deux à cinq cycles aromatiques ont été retrouvés dans les particules issues de la combustion d'essence et de tabac (Wynder et Hoffman, 1967).

Comme elles sont issues des procédés de combustion et qu'elles rentrent dans la composition des fluides pétroliers, ces molécules ont été retrouvées dans plusieurs matrices environnementales telles que les effluents industriels (Bark et al., 1972), les poussières urbaines (Cautreels et Van Cauwenberghe, 1976), les sédiments de rivières et marins (Blumer et al., 1977 ; Furlong et Carpenter, 1982 ; Wakeham, 1979), des particules atmosphériques (Chen et Preston, 2004), dans des matières en suspension de rivière (Dong et al., 1977) ainsi que dans des fumées d'incinérateur (Nito et Ishizaki, 1997).

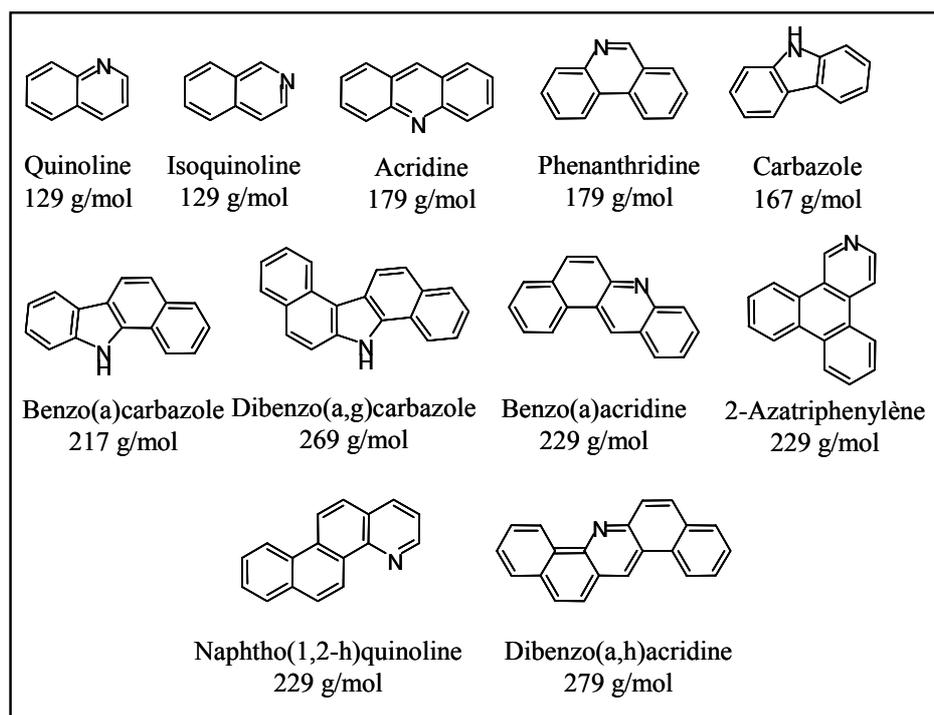


Figure I. 34 : Formule développée, nom et masse moléculaire de différents azaarènes.

Ces molécules n'entrent dans aucune réglementation nationale ou internationale, pourtant certains azaarènes sont plus cancérigènes que les HAP (Lacassagne, 1956). Ces molécules semblent être des contributeurs importants à la toxicité des produits issus de la combustion de la matière organique fossile (Santodonato et Howard, 1981). De plus la présence de l'atome d'azote sur la structure aromatique augmente l'affinité de ces structures pour les phases aqueuses, facilitant leur solubilisation ce qui les rend plus facilement biodisponible (Table I.5).

II.1.3.b. Les cétones aromatiques.

Les cétones aromatiques sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques portant un ou deux groupements cétone sur leur structure (Figure I.35). Ces molécules correspondent à l'oxydation des HAP soit par voie chimique, soit par voie biologique. Le groupement cétone rend les structures aromatiques plus polaires, facilitant le passage de ces molécules au travers des barrières des organismes vivants. Bien que la toxicité de cette classe de molécules soit encore peu connue, certaines d'entre elles sont fortement mutagène (Salamone et al., 1979 ; Rappaport et al., 1980).

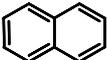
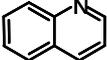
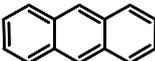
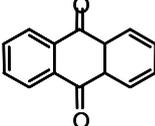
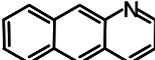
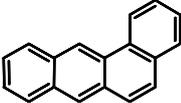
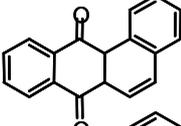
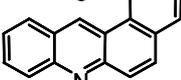
Nom	N° CAS	Molécule	Log K _{ow}	Référence
Naphtalène	91-20-3		3.30	Hansch et al., 1995
Quinoline	91-22-5		2.03	Hansch et al., 1995
Anthracène	120-12-7		4.45	Hansch et al., 1995
Anthraquinone	84-65-1		3.39	Hansch et al., 1995
Acridine	260-94-6		3.40	Hansch et al., 1995
Benzo(a)anthracène	56-55-3		5.61	Baughman et Paris, 1981
Benzo(a)anthracène-7,12-dione	2498-66-0		4.40	Helweg et al., 1997
Benzo(a)acridine	225-11-6		4.48	Chem Inspect Test Inst, 1992

Table I. 5 : Comparaison du log K_{ow} d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs azaarènes et cétones aromatiques correspondants.

(1) *Formation par voie chimique.*

Les cétones aromatiques peuvent provenir de l'oxydation des HAP contenant un atome de carbone intracyclique hybridé sp³ (groupement méthylène). C'est le cas du fluorène et des benzofluorènes qui sont rapidement oxydés en leurs cétones respectives (Korfmacher et al., 1980). Plusieurs HAP avec un groupement méthylène sur un cycle à 5 chaînons ont été décrit dans des matrices environnementales. Au contraire aucun HAP avec un groupement méthylène sur un cycle à 6 chaînons n'ont été décrits ce qui semble indiquer qu'ils soient plus rapidement oxydés (Ramdahl, 1983).

La formation de ces molécules par voie chimique peut s'expliquer par deux chemins réactionnels. Le premier chemin envisage une oxydation directe du groupement méthylène

lors du processus de combustion. Ce chemin réactionnel est privilégié par Choudhury et al., 1982, qui retrouve une large variété de cétones aromatiques dans des particules atmosphériques prélevées et analysées juste après émission. Le deuxième chemin réactionnel envisage l'oxydation des HAP contenant un groupement méthylène intracyclique par le dioxygène de l'air dans les matrices environnementales.

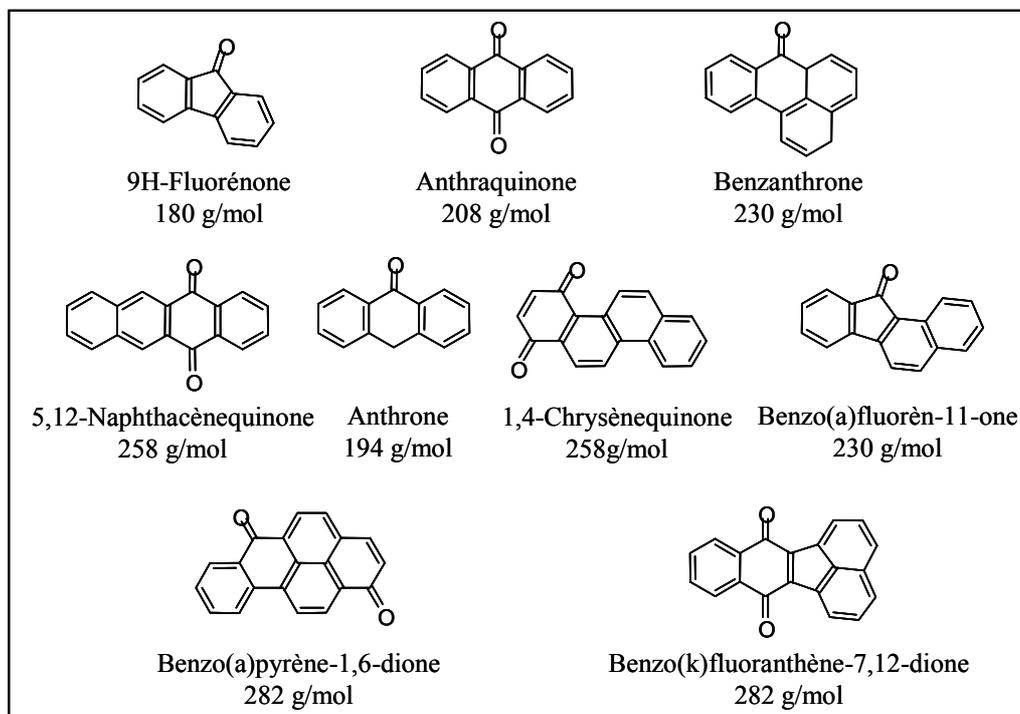


Figure I. 35 : Formule développée, nom et masse moléculaire de différentes cétones et quinones aromatiques.

Plusieurs cétones aromatiques allant de la fluorénone à la benzo(a)anthracene-7,12-dione ont été retrouvées parmi les produits d'oxydation des HAP dans les sols (Wischmann et Steinhart, 1997). Ces molécules sont aussi des constituants des particules issues de la combustion d'essence, de gasoil, de charbon, de bois et de déchets ménagers (Alsberg et Stenberg, 1979 ; Strandell et al., 1994 ; Spitzer et Takeuchi, 1995)

(2) Biodégradation des HAP.

Les HAP peuvent être utilisés comme source de carbone et d'énergie par des microorganismes tels que des bactéries et des champignons. Les bactéries possédant l'équipement enzymatique nécessaire à la dégradation des noyaux aromatiques peuvent biodégrader totalement ou partiellement les HAP. La biodégradation totale permet d'utiliser la

totalité des atomes de carbone pour former des composés simples tels que des pyruvates et des succinates utilisables par l'organisme. La dégradation partielle induit la formation de métabolites. C'est le cas de la dégradation du fluoranthène par *Rhodococcus* qui forme de l'acide 9-fluorénone-1-carboxylique (Dean-Ross et al., 2002).

Les champignons lignolytiques ont la capacité de dégrader les HAP via leurs enzymes extracellulaires capables de décomposer la lignine dans le bois. Ces enzymes n'étant pas spécifiques, elles peuvent également dégrader des polluants organiques comme les HAP. Dans ce processus, les HAP sont transformés en quinones. Certains de ces champignons peuvent alors ouvrir les noyaux aromatiques et continuer la dégradation pour obtenir finalement de l'eau et du CO₂ alors que pour d'autres champignons la quinone sera le produit final de la transformation. C'est le cas lors de la biodégradation de l'anthracène par *Pleurotus* et par *Phanerochaete* qui convertissent totalement ce HAP en 9,10-anthracènedione (Andersson et Henrysson, 1996) ainsi que lors de la dégradation bactérienne du fluorène qui produit de la fluorénone et du 9-fluorénol (Garon et al., 2000).

II.2. La MO fossile en tant que matière première.

La grande majorité de la MO fossile extraite de nos jours est utilisée par les secteurs de l'énergie que ce soit pour produire de l'électricité, de la chaleur ou pour faire fonctionner les moteurs des différents moyens de transport mis à notre disposition. La MO fossile qui n'est pas brûlée pour satisfaire nos besoins énergétiques sert de matière première pour l'industrie chimique, rendant possible la fabrication de lubrifiants, de bitumes routiers, de matières plastiques et de molécules organiques aux champs d'application variés. Cette matière première provient de différentes coupes pétrolières obtenues par distillation.

II.2.1. Contamination par les produits dérivés des coupes lourdes du pétrole.

Les coupes lourdes du pétrole correspondent aux fractions obtenues à haute température par distillation sous pression atmosphérique et par distillation sous vide des pétroles. Ce deuxième procédé permet de récupérer des hydrocarbures de très forte masse moléculaire qui seraient craqués du fait de la chaleur s'ils étaient distillés à pression atmosphérique.

Les molécules qui entrent dans la composition de ces fractions sont insolubles dans l'eau et présente une volatilité très faible. En fonction des marchés lors de la distillation des bruts pétroliers, ces molécules sont soit utilisées en temps que matière première, soit craquées chimiquement pour obtenir des molécules à forte valeur ajoutée qui serviront soit de matière première, soit de vecteurs d'énergie.

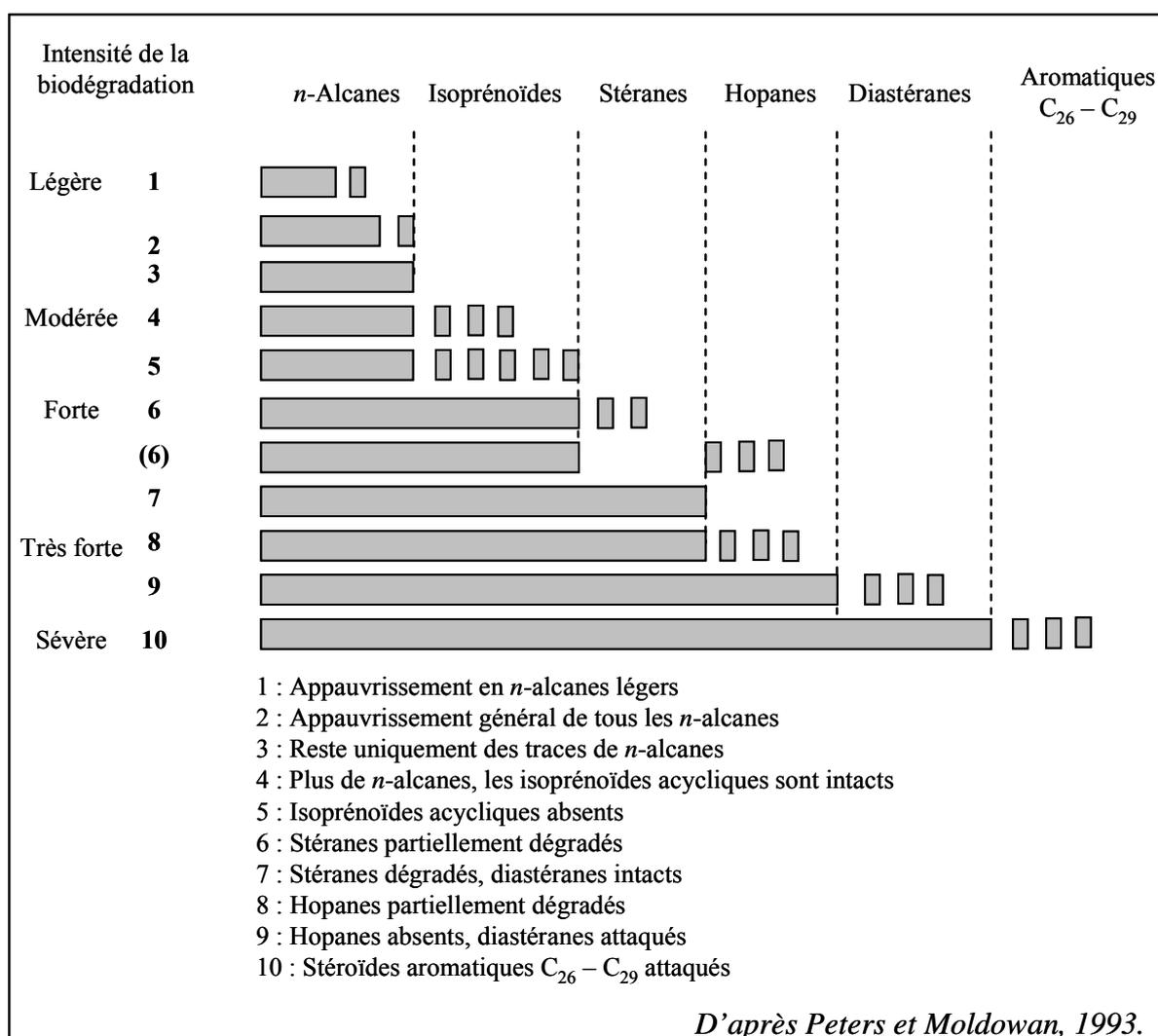


Figure I. 36 : Comparaison de la biodégradabilité des différentes molécules entrant dans la composition des bruts pétroliers.

Si elles ne sont pas craquées, les fractions pétrolières sont utilisées pour leurs caractéristiques physico-chimiques. Elles servent de matière première pour la fabrication des lubrifiants industriels, marins et domestiques, pour la fabrication de cires, d'agent de protection de surface et pour la fabrication des bitumes routiers. Une fois appliqués, ces produits sont érodés, lessivés par l'eau et se retrouvent dans les boues des stations d'épuration

municipales et industrielles, ainsi que dans les sédiments de rivières et les sédiments marins (Faure et al., 2000). La moitié de l'huile utilisée pour la lubrification des moteurs se retrouve ainsi dans l'environnement via les gaz d'échappements et les déversements accidentels ou ponctuels de produits pétroliers d'origine industrielle ou domestique (Canada Environnement, 1991).

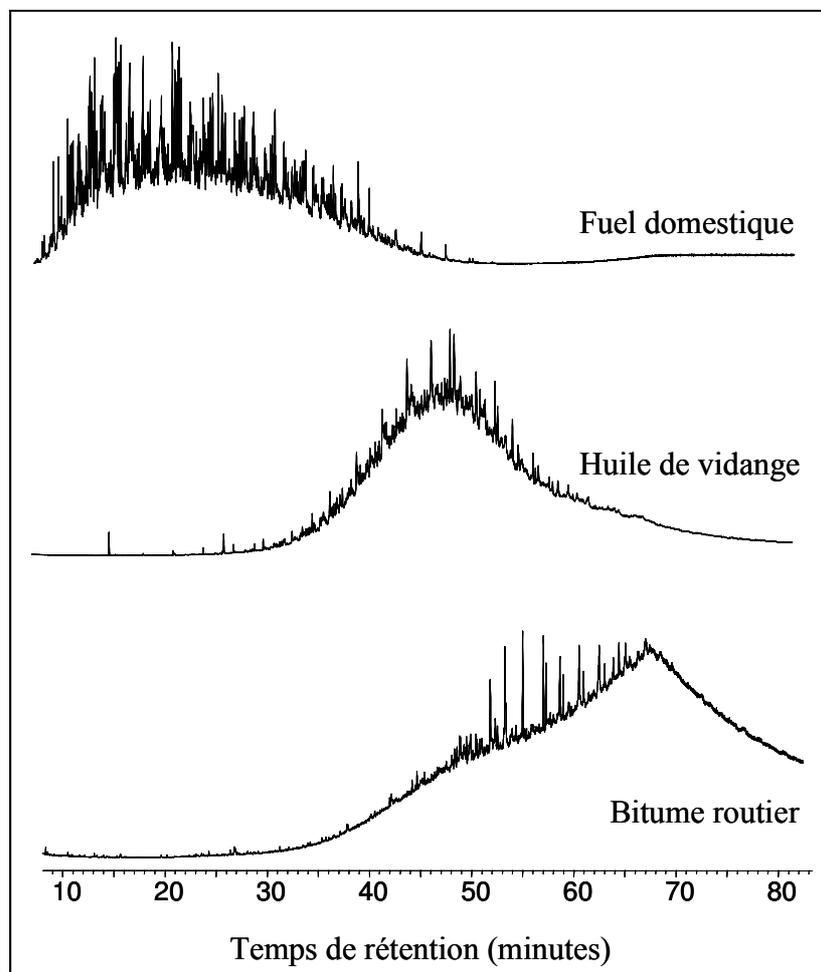


Figure I. 37 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques d'un fioul domestique, d'huile de vidange de voiture et de bitume routier caractérisés par une forte déformation de la ligne de base correspondant à des unresolved complex mixture (UCM).

Les hydrocarbures ainsi dispersés servent alors de source d'énergie pour les populations bactériennes qui consomment principalement les *n*-alcanes et les hydrocarbures légers. Cette consommation sélective résulte en un changement dans la composition moléculaire des produits concernés (Chaîneau et al., 1995). Les molécules restantes sont celles capables de résister aux dégradations bactériennes (Figure I.36), ce sont les biomarqueurs pétroliers qui sont les triterpanes tri-, tetra- et pentacycliques (Bieger et al., 1995) ainsi que les iso et cycloalcanes. Bien qu'elles ne représentent qu'une faible part des molécules composant le

brut pétrolier, ces molécules deviennent les dernières preuves d'une contamination par de la MO fossile. Les iso- et les cycloalcanes ne sont pas résolus par la colonne chromatographique, résultant en une bosse ou *unresolved complex mixture* (UCM) sur le chromatogramme (Blumer et al., 1970). La forme et le temps d'élution de l'UCM sont caractéristiques de la coupe pétrolière qui a servi de matière première (Wang et al., 2004). Ainsi les essences, les huiles de vidange, les fuels, les bitumes routiers et les lubrifiants ne présentent pas la même forme d'UCM (Figure I.37). Cependant, la composition en biomarqueurs pétroliers et la forme de l'UCM retrouvée dans des sédiments correspondent au mélange complexe de toutes les sources possibles de MO fossile, et la détermination de leur contribution respective reste problématique (Frysiner et al., 2003).

II.2.2. Les molécules organiques de synthèse.

Les molécules de synthèse, ou xénobiotiques, sont des composés qui ne sont pas présents dans le cycle naturel de la matière organique et pour la grande majorité d'entre elles le pétrole est la matière première. Certaines d'entre elles présentent des caractéristiques de résistance à l'action bactérienne, résultant en leur accumulation dans les sédiments et dans les graisses des êtres vivants. Il ne s'agit pas dans ce paragraphe de traiter de toutes les molécules de synthèse fournies par l'industrie chimique mondiale, juste de présenter les molécules les plus importantes en terme de quantité.

II.2.2.a. Les polychloro-biphényles (PCB).

Ce sont des composés obtenus par chlorination des biphényles. Il y a à peu près 200 composés différenciés par leur niveau de chlorination (Figure I.38). Ils trouvent leur origine dans les produits de la vie quotidienne, comme le papier ou l'alimentation, mais aussi de vieux appareils électriques (Rahman et al., 1998), ils ont notamment été utilisés dans les transformateurs électriques et les appareils hydrauliques industriels pour leurs propriétés remarquables d'isolation électrique et de stabilité thermique. De ce fait, ces composés sont très stables physiquement, chimiquement et biologiquement ce qui explique leur accumulation dans l'environnement. Ils sont lipophiles et ont tendance à se concentrer dans les sédiments et plus généralement dans le matériel organique des sols. Ils peuvent être potentiellement dangereux pour les organismes vivants en raison de la grande toxicité de

certaines congénères et de la possibilité d'accumulation dans les tissus adipeux (Sulkowski et Rosinka, 1999).

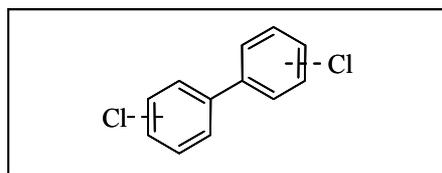


Figure I. 38 : Structure chimique des polychloro-biphényles (PCB).

II.2.2.b. Polychlorodibenzo-*p*-dioxines PCDD et furanes F.

Les dioxines et les furanes sont chimiquement proches. Ce sont des composés constitués de deux noyaux benzéniques chlorés liés par un cycle dioxine (2 oxygènes) ou furanne (1 oxygène). Les PCDDs/Fs sont générés durant la combustion de produits contenant de la matière organique et du chlore (Figure I.39). Une des sources de dioxine et de furane est l'incinération des déchets. Lorsqu'ils sont présents dans les sédiments, ces composés ont trois origines principales : sous-produits de l'industrie, lessivage des routes et utilisation d'insecticides.

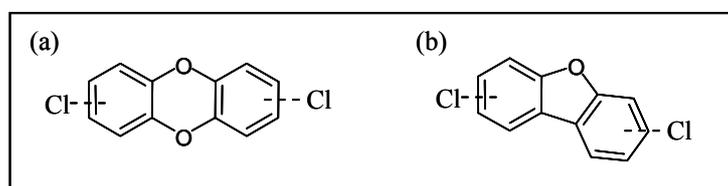


Figure I. 39 : Structure chimique des polychloro (a) dibenzo-*p*-dioxines et (b) furanes.

Tout comme les PCB, ils sont biologiquement, chimiquement et physiquement stables, et sont lipophiles. Ils ont tendance à se concentrer dans les sédiments et dans le matériel organique des sols. Les dioxines et les furanes, même en faibles concentrations, représentent des risques significatifs (Webber et al., 1996).

II.2.2.c. Les Alkyl Benzène linéaire (ABL).

Les ABL ont pour formule chimique globale $n-C_m$ où m est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle et n la position du groupement phényle sur cette chaîne (Figure I.40). Les isomères dont le noyau benzénique est positionné près de la fin de la chaîne alkyle

sont référencés comme isomères externes ($n = 2-$, $3-$ et $4-$) tandis que ceux dont le noyau benzénique est positionné au milieu de la chaîne alkyle sont appelés isomères internes ($n = 5-$, $6-$, $7-$) (Ishiwatari et al., 1983).

Les ABL sont utilisés pour la synthèse des SAL (sulfonate d'alkylbenzène linéaire), les surfactants anioniques les plus utilisés dans le monde (Takada et Eganhouse, 1998). Les SAL sont apparus dans les années 60 comme substituants aux surfactants moins biodégradables qu'étaient les sulfonates d'alkylbenzène (SAB) (Jensen, 1999). La réaction de formation des SAL est incomplète, ainsi les détergents manufacturés peuvent contenir en plus des SAL, une certaine quantité de ABL. Cette quantité varie de 20 à 800 $\mu\text{g/g}$ (Eganhouse et al., 1983; Takada et Ishiwatari, 1987).

Ces molécules présentent une résistance à la biodégradation. Leur présence dans les sédiments de rivières et les sédiments côtiers (Takada et Ishiwatari, 1987 ; Chalaux et al., 1992), les poissons (Albaigès et al., 1987) et les moules (Sherblom et Eganhouse, 1991) a été attribuée à l'apport des eaux usées. Ces molécules ont été proposées comme marqueur des apports de station d'épuration urbaine (Takada et Ishiwatari, 1990 ; Vivian, 1986).

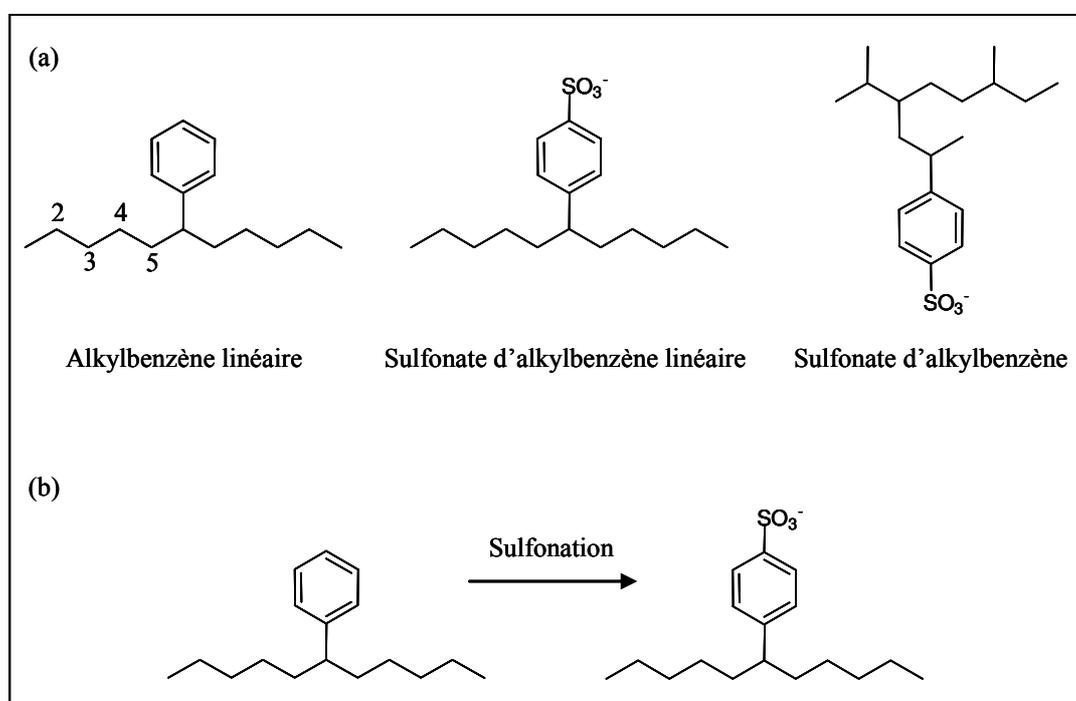


Figure I. 40 : Structure chimique des alkylbenzènes linéaires (ABL), des sulfonates d'alkylbenzène linéaires (SAL) et des sulfonates d'alkylbenzène (SAB).

III. Conclusion.

Le lessivage des surfaces continentales, les apports des stations d'épuration domestiques et industrielles ainsi que les déversements accidentels ou intentionnels provoquent le transfert des matières organiques naturelles et anthropiques dans l'hydrosphère (rivières, lacs, fleuves, mers, océans). La nature hydrophobe de la matière organique conduit à la formation d'agrégats dont la taille provoque la sédimentation. En fonction des conditions d'oxydo-réduction, la matière organique sédimentaire est préservée, ce qui conduit à son stockage dans les sédiments. La matière organique sédimentaire est ainsi constituée d'un mélange moléculaire complexe issu des contributions naturelles et anthropiques reflétant la diversité des molécules du vivant et de celles issues des activités humaines.

Il semble ainsi nécessaire de prendre en compte la diversité des molécules des différentes matrices environnementales de manière à étudier les processus contrôlant la dynamique des micropolluants organiques. C'est dans ce cadre que j'ai développé l'approche multimoléculaire quantitative. Basée sur la quantification exhaustive des marqueurs moléculaires présents dans les matrices environnementales, cette approche permet d'avoir une meilleure description du niveau d'anthropisation de ces matrices que ne le propose la quantification de quelques molécules cibles.

IV. Références.

- Abelson P.H., 1978. Organic matter in the Earth's crust. *Analytical Review of Earth Plant. Sci.*, 6, 325-351.
- Adler E., 1977. Lignin chemistry – past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11, 69-218.
- Albaigès J., Farran A., Soler M., Gallifa A., Martin P., 1987. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of western mediterranean fishes. *Marine Environmental Research*, 22, 1-18.
- Albro P.W., 1976. Bacterial waxes. In: Kolattukudy P.E. (Editeur) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Chap. 10. Elsevier, Amsterdam.
- Alsberg T. et Stenberg U., 1979. Capillary GC-MS analysis of PAH emissions from combustion of peat and wood in a hot water boiler. *Chemosphere*, 8, 487-496.

- Andersson B.E. et 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.
- Arrhenius S., 1896. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophical Magazine*, 41, 237-276.
- Ayers W.A., 1961. Oxidation of fats and fatty acids by marine bacteria. *Bacteriol. Proc.*, 61, 60.
- Bark L.S., Cooper R.L., Wheatstone K.C., 1972. The determination of organic bases in carbonisation effluents. *Water Research*, 6, 117-126.
- Baughman G.L. et Paris D.F., 1981. Microbial bioconcentration of organic pollutants from aquatic systems : a critical review. *Critical review of Microbiology*, 8, 205-228.
- Béhar F. et Vandenbroucke M., 1987. Chemical modelling of kerogen. *Organic Geochemistry*, 11, 15-24.
- Berner R.A., 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phaneozoic time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology and Palaeoecology*, 73, 97-122.
- Bieger T., Hellou J., Abrajano T.A. Jr, 1995. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 32, 270-274.
- Blumer M., 1965. Organic pigments: their long-term fate. *Science*, 149, 722-726.
- Blumer M., Souza G., Sass J., 1970. Hydrocarbon pollution of edible shellfish by an oil spill. *Marine Biology*, 5, 195-202.
- Blumer M., Guillard R.R.L., Chase T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, 8, 183-189.
- Blumer et al., 1977. Azaarenes in Recent Marine Sediments. *Science*, 195, 283-285.
- Bouloubassi I. et Saliot A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, 42, 127-143.
- Bradshaw S.A., O'Hara S.C.M., Corner E.D.S., Eglinton G., 1989. Assimilation of dietary sterols and faecal contribution of lipids by the invertebrates *Neomysis integer*, *Scrobicularia plana* and *Nereis diversicolor*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 69, 891-911.

- Bradshaw S.A. et Eglinton G., 1993. Marine invertebrate feeding and the sedimentary lipid record. In: Engel M.H., Macko S.A. (Editeurs), *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York, 225-235.
- Brassel S.C., Eglinton G., Maxwell J.R., Philp R.P., 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In : Hutzinger O., Van Lelyveld L.H. and Zoetman B.C.J. (Editeurs), *Aquatic Pollutants*, Pergamon Press, Oxford, p 69-86.
- Brassell A., Wardroper A.M.K., Thomson I.D., Maxwell J.R., Eglinton G., 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, 290, 693–696.
- Brassel S.C. et Eglinton G., 1986. Molecular geochemical indicators in sediments. Dans: Sohn M. (Editeur) *Organic marine geochemistry*. American Chemical Society, Washington, D.C., 10-32.
- Bray E.E. et Evans E.D., 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 22, 2–15.
- Britton G., 1983. *The biochemistry of natural pigments*. Cambridge University Press, Cambridge. 376 pages.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Piérard C., Garrigues P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58, 85-97.
- Bungard R.A., Ruban A.V., Hibberd J.M., Press M.C., Horton P., Scholes J.D., 1999. Unusual carotenoid composition and a new type of xanthophylls cycle in plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 1135-1139.
- Caldicott A.B. et Eglinton G., 1973. Surface waxes. In: Miller L.P. (ed) *Phytochemistry 3, inorganic elements and special groups of chemicals*, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 162.
- Canada Environnement, 1994. Canadian Environmental Protection Act. Priority substances list assessment report. Waste Crankcase Oils. Government of Canada.
- Cautreels W. et Van Cauwenberghe K., 1976. Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 10, 447-457.
- Chaîneau C.-H., Morel J.-L., Oudot J., 1995. Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings. *Environmental Science and Technology*, 29, 1615-1621.

- Chaloux N., Bayona J.M., Venkatesan M.I., Albaigès J., 1992. Distribution of surfactant markers in sediments from Santa Monica basin, southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 24, 403-407.
- Chemicals Inspection and Testing Institute, 1992. Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CSCL Japan. Japan Chemical Industry Ecology - Toxicology and Info Center. ISBN 4-89074-101-1.
- Chen H.-Y. et Preston M.R., 2004. Measurement of semi-volatile azaarenes in airborne particulate and vapor phases. *Analytica Chimica Acta*, 501, 71-78.
- Choudhury D.R., 1982. Characterization of polycyclic ketones and quinines in diesel emission particulates by gas chromatography/Mass spectrometry. *Environmental Sciences and Technology*, 16, 102-106.
- Cranwell P.A., 1973. Branched chain and cyclopropenoid acids in a recent sediment. *Chemical Geology*, 11, 307-312.
- Cranwell P.A., 1974. Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators derived from terrestrial and aquatic biota of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology*, 14, 1-14.
- Cranwell P.A., 1980. Branched/cyclic alkanols in lacustrine sediments (Great Britain): recognition of *iso* and *anteiso* branching and stereochemical analysis of homologous alkan-2-ols. *Chemical Geology*, 30, 15-26.
- Das K.G., Prasad J.V., Devi R., Viswanadha Rao G.K., 1985. Coal tar nitrogen bases. *Fuel*, 139-141.
- Dean-Ross D., Moody J., Cerniglia C.E., 2002. Utilization of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria isolated from contaminated sediment. *FEMS Microbiology and Ecology*, 41, 1-7.
- Degens E.T. et Ittekkot V., 1984. A new look at clay-organic interactions. *Mitteilungen des Geologisch-Paläontologischen Institutes der Universität Hamburg*, 56, 229-248.
- De Leeuw J.W. et Largeau C., 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. Dans: Engel M.H. et Macko S.A. (éditeurs), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Plenum press, New York, pp. 23-72.
- Dong M.W., Locke D.C., Hoffmann D., 1977. Characterization of azaarenes in basic organic portion of suspended particulate matter. *Environmental Science and Technology*, 11, 612-618.

- Dorbon M., Schmitter J.M., Garrigues P., Ignitiadis I., Ewald M., Arpino P., Guiochon G., 1984. Distribution of Carbazole derivatives in petroleum. *Organic Geochemistry*, 7, 111-120.
- Durand B. et Espitalié J., 1973. Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 276, 2253–2256.
- Eganhouse R.P., Blumfield D.L., Kaplan I.R., 1983. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environmental Science and Technology*, 17, 523-550.
- Eganhouse R.P., 1997. Molecular markers in environmental geochemistry. Eganhouse R.P. (Editeur), American Chemical Society, Washington, D.C., 13-14.
- Eglinton G., 1973. Chemical fossils: a combined organic geochemical and environmental approach. *Pure and Applied Chemistry*, 34, 611-632.
- Emerson S. et Hedges J.I., 1988. Process controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography*, 3, 621-634.
- Farrington J.W. et Quinn J.G., 1973. Biogeochemistry of fatty acids in recent sediments from Narragansett Bay, Rhode Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 259-268.
- Faulon J.L., Carlson G.A., Hatcher P.G., 1994. A three-dimensional model for lignocellulose from gymnospermous wood. *Organic Geochemistry*, 21, 1169-1180.
- Faure P., Landais P., Schlepp L., Michels R., 2000. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environmental Science and Technology*, 34, 1174-1181.
- Fernandes M.B. et Sicre M.-A., 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 725-737.
- Frenklach M., Schuetz C.A., Ping J., 2005. Migration mechanism of aromatic-edge growth. *Proceedings of the Combustion Institut*, 30, 1389-1396.
- Frysiner G.S., Gaines R.B., Xu L., Reddy C.M., 2003. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science and Technology*, 37, 1653-1662.
- Furlong E.T. et Carpenter R.C., 1982. Azaarenes in Puget Sound sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1385-1396.
- Garon D., Krivobok S., Seigle-Murandi F., 2000. Fungal degradation of fluorène. *Chemosphere*, 40, 91-97.

- Gelpi E., Schneider H., Mann J., Oro J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9, 603-612.
- Gest H., 2002. History of the word photosynthesis and evolution of its definition. *Photosynthesis Research*, 73, 7-10.
- Giger W., Reinhard M., Schaffner C., Stumm W., 1974. Petroleum-derived and indigenous hydrocarbons in recent sediments of Lake Zug, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 8, 454-455.
- Giger W. et Schaffner C., 1977. Aliphatic, olefinic and aromatic hydrocarbons in recent sediments of a highly eutrophic lake. In: Campos R. and Goni J. (ed), *advance in Organic Geochemistry 1975*, p 375-390.
- Given P.H., Spackman W., Painter P.C., Rhoads C.A., Ryan N.J., Alemany L., Pugmire R.J., 1984. The fate of cellulose and lignin in peats: an exploratory study of the input to coalification. Dans: Schenck P.A., De Leeuw J.W., Lijmbach G.W.M. (Editeurs) *Advances in organic geochemistry 1983*. *Organic Geochemistry*, 6, 399-407.
- Granda M., Menendez R., Moinelo S.R., Bermejo J., Snape C.E., 1993. Mass spectrometric characterization of polynuclear aromatic nitrogen compounds in coal tar pitches separated by extrography. *Fuel*, 72, 19-23.
- Grimmer G., Jacob J., Naujack K.-W., 1983. Characterization of CH₂-homologous azaarenes in petroleum by capillary gas chromatography and mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55, 2398-2404.
- Han J.C., 1970. Chemical studies of terrestrial and extraterrestrial life. Ph.D thesis, University of California, Berkeley, California.
- Hansch C., Leo A., Hoekman D., 1995. Exploring QSAR. Hydrophobic, electronic and steric constants. Washington D.C., American Chemical Society.
- Harvey H.R. et McManus G.B., 1991. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3387-3390.
- Hatcher P.G. et Clifford D.J., 1997. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry*, 27, 251-274.
- Hedges J.I., Cowie G.L., Ertel J.R., Barbour R.J., Hatcher P.G., 1985. Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 710-711.
- Hedges J.I., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39, 67-93.

- Hedges J.I. et Prahl F.G., 1993. Early diagenesis : consequences for applications of molecular biomarkers. Dans: Engel M.H., Macko S.A. et Jones D.S. (éditeurs), *Topics in Geobiology*, Plenum press, New York, pp. 237-253.
- Hedges J.I. et Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49, 81-115.
- Helweg C., Nielsen T., Hansen P.E., 1997. Determination of octanol-water partition coefficients of polar polycyclic aromatic compounds (N-PAC) by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, 34, 1673-1684.
- Huang W.-Y. et Meinschein W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 323-330.
- Huang W.-Y. et Meinschein W.G., 1979. Sterols as source ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745.
- Ishiwatari R., Takada H., Yun S.J., Matsumoto E., 1983. Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments. *Nature*, 301, 599-600.
- Jeffé R., Wolff G.A., Cabrera A.C., Chitty H.C., 1995. The biogeochemistry of lipids in rivers of the Orinoco Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4507-4522.
- Jensen J., 1999. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *The Science of the Total Environment*, 226, 93-111.
- Johns R.B. et Onder O.M., 1975. Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 129-136.
- Kates M., 1964. Bacterial lipids. *Advances in Lipid Research*. 3, 17-90.
- Killops S.D. et Killops V.J., 2005. Introduction to organic geochemistry, 2nd edition. Blackwell, Oxford, p. 30-70.
- Korfmacher W.A., Natusch D.F., Taylor D.R., Mamantov G., Wehry E.L., 1980. Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash. *Science*, 207, 763-765.
- Kuznetsov S.I., 1975. The role of microorganisms in the formation of lake bottom deposits and their diagenesis. *Soil Science*, 119, 81-88.
- Lacassagne A., Buu-Hoi N.P., Daudel R., Zajdela F., 1956. The relationship between carcinogenic activities and the physical and chemical properties of angular benzacridines. *Advances in Cancer Research*, 4, 315-369.
- Laflamme R.E. et Hites R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 289-303.

- Larter S.R. et Douglas A.G., 1980. Melanoidins-kerogen precursors and geochemical lipid sinks: a study using pyrolysis gas chromatography (PGC). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 2087-2095.
- Leo R.G. et Parker P.L., 1966. Branched chain fatty acids in sediments. *Science*, 152, 649-650.
- Maillard L.-C., 1913. Formation de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 156, 148-149.
- Mayer L.M., 1994a. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*, 114, 347-363.
- Mayer L.M., 1994b. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1271-1284.
- Maxwell J.R., Douglas A.G., Eglinton G., McCormick A., 1968. The botryococcenes – hydrocarbons of novel structure from the alga *Botryococcus braunii*, Kützing. *Phytochemistry*, 7, 2157–2171.
- McCaffrey M.A., Moldowan J.M., Lipton P.A., Summons R.E., Peters K.E., Jeganathan A., Watt D.S., 1994. Paleoenvironmental implications of novel C₃₀ steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 529–532.
- McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K., 2006. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames : progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, 247-294.
- McKinney D.E., Bortiatynski J.M., Carson D.M., Clifford D.J., De Leeuw J.W., Hatcher P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry*, 24, 641-650.
- Moldowan J.M., Lee C., Watt D.S., Jeganathan A., Slougui N.-E., Gallegos E.J., 1991. Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1065–1081.
- Nimz H., 1974. Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 13, 313-321.
- Nip M., Tegelaar E.W., De Leeuw J.W., Schenck P.A., Holloway P.J., 1986. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles: evidence from pyrolysis and ¹³C-NMR analysis of present day and fossil plants. *Naturwissenschaften*, 73, 579-585.

- Nito S. et Ishizaki S., 1997. Identification of azaarenes and other basic compounds in fly ash from municipal waste incinerator by gas chromatography and mass spectrometry. *Chemosphere*, 35, 1755-1772.
- Nott C.J., Shucheng X., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M., Evershed R.P., 2000. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry*, 31, 231-235.
- Olson J.S., Garrels R.M., Berner R.A., Armentano T.V., Dyer M.I., Taalon D.H., 1985. The natural carbon cycle. Dans: J.R. Trabalka (Editeur). *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle*. US Department of Energy, Washington, DC, pp. 175-213.
- Orr W.L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry*, 10, 499-516.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., 1979. The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51, 709-729.
- Ourisson G. et Albrecht P., 1992. Hopanoids 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth ? *Accounts of Chemical Research*, 25, 398-402.
- Pangburn S. H., Trescony P. V., Heller J., 1988. In Zikakis J. P. (Editeur). *Chitin, Chitosan and related enzymes*. London: Academic Press. pp. 1-19.
- Park J.T., 1996. The murein sacculus. In: Neidhardt F. (Editeur). *Escherichia coli and Salmonella*. ASM Press, Washington, DC. 1533-1540. pp. 48-57.
- Perry G.J., Volkman J.K., Johns R.B., Bavor H.J. Jr., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1715-1725.
- Peters K.E. et Moldowan J.M., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 363 pages.
- Philp R.P., Gilbert T.D., Friedrich J., 1981. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1173-1180.
- Philp R.P. et Mansuy L., 1997. *Petroleum Geochemistry: Concepts, applications and results*. *Energy & Fuel*, 11, 749-760.
- Poltz V.J., 1972. Investigations on the occurrence and decomposition of fats and fatty acids in lakes. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, 40, 315-399.
- Rahman M.S., Parreno M., Bosi R., Paya-Perez A.B., Larsen B., 1998. Chlorobiphenyls in sewage sludge: a comparison of extraction methods. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 360, 556-563.
- Ramdahl T., 1983. Polycyclic aromatic ketones in environmental samples. *Environmental Sciences and Technology*, 17, 666-670.

- Rappaport S.M., Wang Y.Y.; Wei E.T., Sawyer R., Watkins, B.E., Rapoport, H., 1980. Isolation and identification of a direct-acting mutagen in diesel-exhaust particulates. *Environmental Sciences and Technology*, 14, 1505-9.
- Rapport du GIEC, groupe de travail II, 2007.
- Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., Eglinton G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. – I : source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry*, 17, 901-912.
- Robinson N., Eglinton G., Brassell S.C., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 α -methylsteroids and 5 α -(H)stanols. *Nature*, 308, 439–442.
- Rohmer M. et Ourisson G., 1976. Dérivés du bacteriohopane: variations structurales et repartition. *Tetrahedron Letters*, 17, 3637-3640.
- Rommerskirchen F., Plader A., Eglinton G., Chikaraishi Y., Rullkötter J., 2006. Chemotaxonomic significance of distribution and stable isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C₄ grass waxes. *Organic Geochemistry*, 37, 1303-1332.
- Ruiz M.P., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R., 2007. Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 244-251.
- Salamone M.F., Heddle J.A., Katz M., 1979. The mutagenic activity of thirty polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and oxides in urban airborne particulates. *Environment International*, 2, 37-43.
- Santodonato J. et Howard P.H., 1981. Hazard assessment of chemicals, current developments. Academic Press, New-York, Vol.1, 421-440.
- Sarmiento J.L. et Gruber N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today*, 55, 30-36.
- Schaeffer J., 1972. Comparison of the carbon-13 nuclear magnetic resonance of some solid cis- and trans-polyisoprenes. *Macromolecules*, 5, 427-432.
- Schmitter J.M., Garrigues P., Ignatiadis I., De Vazelhes R., Perin F., Ewald M., Arpino P., 1984. Occurrence of tetra-aromatic aza-arenes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 6, 579-586.
- Seifert W.K. et Moldowan J.M., 1981. Paleoreconstruction of biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 873–794.
- Sherblom P.M. et Eganhouse R.P., 1991. Bioaccumulation of molecular markers for municipal wastes by *Mytilus edulis*. Dans: Baker R.A. (Editeur) *Organic substances and sediments in water*. Lewis Publishers, Chelsea, Vol.3, Chapter 9, 139-158.

- Silliman J.E., Meyers P.A., Eadie B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry*, 29, 1737–1744.
- Simoneit B.R.D., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. Dans: John R.B. (Editeur) *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam. Pp. 43–99.
- Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., De Leeuw J.W., Schenck P.A., 1988. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. Dans: Novelli L., Mattavelli L. (Editeurs) *Advances in organic geochemistry 1987*. *Organic Geochemistry*, 13, 593-606.
- Sinninghe Damsté J.S., Eglinton T.I., De Leeuw J.W., Schenck P.A., 1989. Organic sulphur in macromolecular organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coals as revealed by flash pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 873-889.
- Sinninghe Damsté J.S., de las Heras F.X.C., De Leeuw J.W., 1992. Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. The type III-S kerogen. *Journal of Chromatography*, 607, 61-376.
- Sinninghe Damsté J.S., De Las Heras F.X.C., Van Bergen P.F., De Leeuw J.W., 1993. Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 389-415.
- Sinninghe Damsté J.S., Kenig F., Koopmans M.P., Köster J., Schouten S., Hayes J.M., de Leeuw J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1895–1900.
- Sinninghe Damsté J.S., Kuypers M.M.M., Schouten S., Schulte S., Rullkötter J., 2003. The lycopane/C₃₁ *n*-alkane ratio as a proxy to assess palaeoacidity during sediment deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 209, 215–226.
- Spitzer T. et Takeuchi T., 1995. Determination of benzantrone in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 710, 109-116.
- Steinheimer T.R. et Ondrus M.G., 1986. Determination of selected azaarenes in water by bonded-phase extraction and liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 58, 1839-1844.
- Strandell M., Zakrisson S., Alsberg T., Westerholm R., Winquist L., Rannug U., 1994. Chemical Analysis and Biological Testing of a Polar Fraction of Ambient Air, Diesel Engine, and Gasoline Engine Particulate Extracts. *Environmental Health Perspectives*, 102 (supplément 4), 85-92.

- Sulkowski W. et Rosinka A., 1999. Comparison of the efficiency in extraction methods for polychlorinated biphenyls from environmental wastes. *Journal of Chromatography A.*, 845, 349-355.
- Summons R.E., Volkman J., Boreham C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 3075–3082.
- Takada H. et Ishiwatari R., 1987. Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: distribution, sources and behavior. *Environmental Science and Technology*, 21, 875-883.
- Takada H. et Ishiwatari R., 1990. Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs) : isomeric composition of C12 LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, 24, 86-91.
- Takada H. et Eganhouse R.P., 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. Dans: Meyers R.A. (Editeur) *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, pp. 2883-2940. John Wiley & Sons.
- Tegelaar E.W., DeLeeuw J.W., Derenne S., Largeau C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3103-3106.
- Tegelaar E.W., Hollman G., Van Der Vegt P., De Leeuw J.W., Holloway P.J., 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolécule (suberan). *Organic Geochemistry*, 23, 239-251.
- ten Haven H.L., Rohmer M., Rullkötter J., Bisseret P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3073–3079.
- Tissot B.P. et Welte D.H., 1978. Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer-Verlag, Berlin.
- Tissot B.P. et Welte D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, 2ème édition, Berlin. 699 pages.
- Treibs A., 1934. Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Olschiefer aus des oberen Trias. *Leibigs Annalen Chemische*, 509, 103-104.
- Ungerer P. et Durand B., 1987. La géochimie organique pétrolière. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 7, 1343-1356.

- Vivian C.M.G., 1986. Tracers of sewage sludge in the marine environment: A review. *The Science of The Total Environment*, 53, 5-40.
- Volkman J.K. et Johns R.B., 1977. The geochemical significance of positional isomers of unsaturated acids from an intertidal zone sediment. *Nature*, 267, 693-694.
- Volkman J.K. et Maxwell J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. Dans: Johns R.B. (Editeur) *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1– 42.
- Wakeham S.G., 1979. Azaarenes in recentlake sediments. *Environmental Science and Technology*, 13, 1118-1123.
- Wakeham S.G. et Lee C., 1989. Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: the role of particles in oceanic sedimentary cycles. *Organic Geochemistry*, 14, 83-96.
- Walker R.W., Wun C.K., Litsky W., 1982. Coprostanol as an indicator of fecal pollution. *Critical Reviews in Environmental Control*, 10, 91-112.
- Wang H. et Frenklach M., 1997. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame*, 110, 173-221.
- Wang Z., Fingas M., Lambert P., Zeng G., Yang C., Hollebone B., 2004. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *Journal of Chromatography A*, 1038, 201-214.
- Webber M.D., Rogers H.R., Watts C.D., Boxall A.B.A., Davis R.D., Scoffin R., 1996. Monitoring and prioritisation of organic contaminants in sewage sludges using specific chemical analysis and predictive, non-analytical methods. *The Science of the Total Environment*, 185, 27-44.
- Weete J.D., 1976. Algal and Fungal waxes. In: Kolattukudy P.E. (Editeur) *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Chap. 10. Elsevier, Amsterdam.
- Weil, J.H., 1994. *Biochimie générale*, Paris.
- Williams P.M., Druffel E.R.M., 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*, 330, 246-248.
- Wischmann H. et Steinhart H., 1997. The formation of PAH oxidation products in soils and soil/compost mixtures. *Chemosphere*, 35, 1681-1698.
- Wynder E.L. et Hoffman D., 1967. Tobacco and tobacco smoke, studies in experimental carcinogenesis. Academic Press, New-York, 371.
- Yamamoto M., Taguchi K., Sasaki K., 1991. Basic nitrogen compounds in bitumen and crude oils. *Chemical Geology*, 93, 193-206.

- Yen T.I., 1975. Genesis and degradation of petroleum hydrocarbons in marine environments. ACS symposium series 18, 231-266.
- Youngblood M.M., Blumer M., Guillard R. L., Fiore F., 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Marine Biology*, 8, 190-201.
- Youngblood M.M. et Blumer M., 1973. Alkanes and alkenes in marine benthic algae. *Marine Biology*, 21, 163-172.
- Youngblood W.W. et Blumer M., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 1303–1314.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Cretney W.J., Fowler B.R., McLaughlin F.A., 1993. Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3041-3061.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Goyette D., Paton D.W., Fowler B.R., Sullivan D., Boyd J., 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of The Total Environment*, 225, 181-209.

**Deuxième partie : Les bassins versants de la Moselle
et de la Fensch.**

I. La vallée de la Moselle.

La Moselle est le principal affluent du Rhin et leur confluence est située à Coblenche en Allemagne (Figure II.1). La superficie totale du bassin de la Moselle est d'environ 28150 km², la partie française du bassin s'étend sur 11 500 km² avec 300 km de cours d'eau. Le bassin de la Moselle représente une des ressources en eau potable les plus importantes de la région Lorraine. Les modifications de son cours et l'exploitation qui ont eu lieu sur ce système hydrique l'ont fragilisé que ce soit d'un point de vue qualitatif (pollution) ou quantitatif (crues et sécheresses). De fait, ce bassin versant est un bassin exemplaire pour la recherche et l'expérimentation au service d'une politique régionale de l'eau. Ainsi, depuis sa création, la Zone Atelier du bassin de la Moselle, définie par le Contrat de Plan Etat Région et labellisée par le CNRS, vise à la sûreté et la sécurité de l'approvisionnement en eau des métropoles régionales par la conduite d'études et de recherches scientifiques et de suivis de la qualité de cette ressource. Elle fédère 24 laboratoires publics de recherche organisés autour de six cibles complémentaires (eau forestière, territoires ruraux et ressources en eau, eaux issues des milieux fortement industrialisés, eaux urbaines, zones humides et étangs, modélisation hydrodynamique et biogéochimique) sous le contrôle d'un conseil scientifique et en partenariat avec des institutions publiques et privées telles que l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse.

Le bassin de la Moselle française s'étend des Vosges jusqu'à la frontière luxembourgeoise. Il peut être divisé en trois grands sous bassins d'importance comparable (Figure II.2).

∞ La zone en amont d'Epinal est caractérisée par des reliefs importants correspondant à une zone de production d'eau en raison de la forte pluviométrie. Les sols y sont acides et filtrants, l'industrie est peu développée et l'agriculture est présente essentiellement sous forme d'élevage. La dynamique fluviale est perturbée par des barrages et des prises d'eau. Une part variable des eaux de pluie donne lieu à une infiltration verticale qui alimente les nappes.

∞ La seconde zone s'étend d'Epinal à Nancy. Elle comprend les sous bassins du Madon et de la Meurthe et correspond au transit des débits établis en amont. La dynamique fluviale est très activée. Le relief y est faible. Cette zone fragile et vulnérable à l'industrialisation et

aux pratiques agricoles, est constituée de formations imperméables en surface mais fissurées en profondeur. Les surfaces boisées sont réduites, l'élevage et l'agriculture sont omniprésents et l'industrie est bien installée autour des grandes villes. En amont de sa confluence avec la Meurthe, la Moselle coule dans son lit naturel et alimente le canal de l'Est qui relie la Moselle à la Saône.

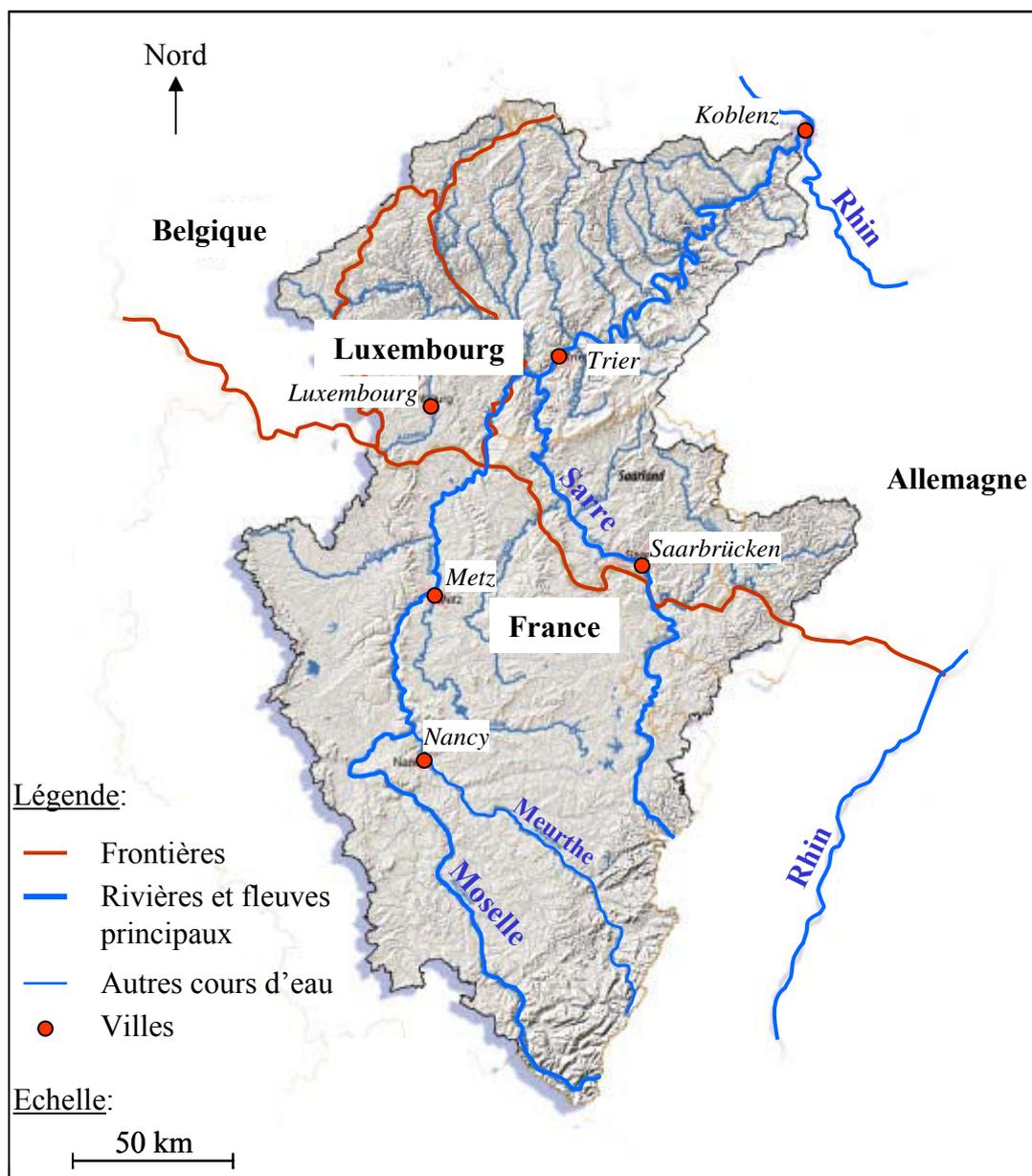


Figure II. 1 : Bassin versant de la Moselle.

∞ La troisième zone s'étend au nord du bassin versant français de la Moselle de Nancy à Thionville. Le lit de la Moselle y est en grande partie recalibré pour le transport fluvial à grand gabarit. Cette zone comprend les sous bassins de l'Orne et de la Seille et correspond à la côte de la Moselle. Elle renferme un aquifère important pour l'alimentation du Nord de la

Lorraine. Le transfert d'eau vers la nappe est rapide, ce qui en fait une ressource vulnérable vis à vis de la pollution.

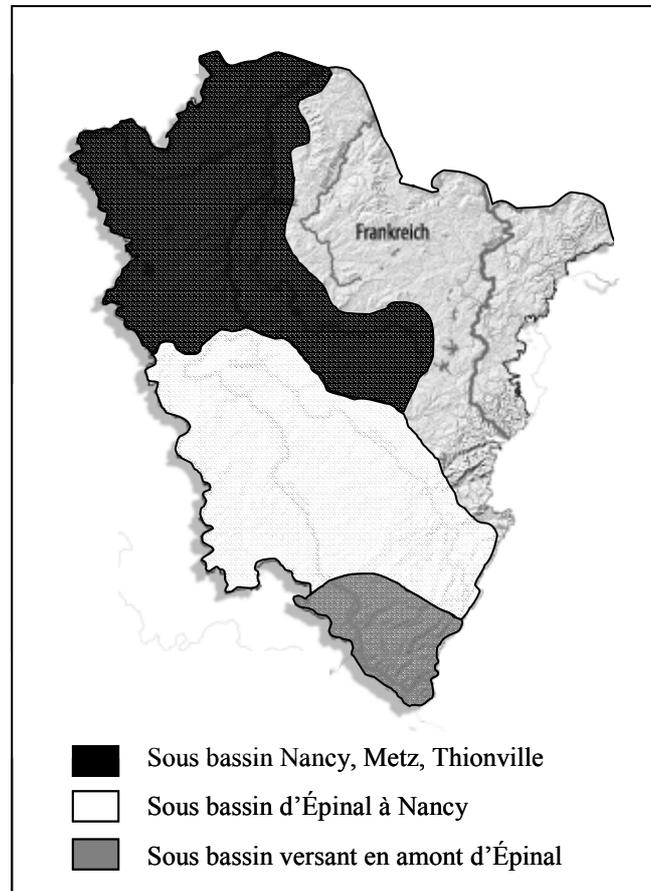


Figure II. 2 : Les trois sous bassins versants de la Moselle en France.

I.1. Historique de l'anthropisation dans la vallée de la Moselle.

Les problèmes de pollution rencontrés en Lorraine surviennent sur un réseau hydrographique qui a fortement été transformé au cours des siècles. Les premiers aménagements de la Moselle et de ses affluents furent menés afin d'assurer la navigabilité de ces rivières, la protection contre les crues ainsi que l'approvisionnement énergétique. L'apparition d'activités industrielles dans le bassin versant de la Moselle a engendré de grandes modifications du réseau hydrographique afin non seulement d'utiliser la force de l'eau mais aussi de consommer cette ressource en l'incorporant dans la production industrielle. L'eau du bassin versant de la Moselle a aussi été utilisée pour alimenter les canaux servant au transport de produits industriels et notamment sidérurgiques. Ces canaux

ont changé en profondeur le réseau hydrographique du bassin versant tout comme l'extraction de granulats dans le lit des rivières. Cette partie sur l'historique de l'anthropisation dans la vallée de la Moselle a été rédigée en s'appuyant sur les recherches menées par Garcier, 2005.

I.1.1. Naissance de l'activité industrielle.

L'activité industrielle liée à l'utilisation de l'eau a débuté avec les moulins à eau munis de roue à augets. Cette technologie nécessitait de recourir à des débits considérables et s'est alors développée dans les Vosges. Cinq rivières ont été particulièrement concernées : la Moselle à Rupt, la Moselotte à Vagney, la Vologne à Docelles, la Meurthe à Anould et le Rabodeau entre Moyennmoutiers et Senones. Les activités industrielles concernées étaient l'industrie textile et les scieries.

L'invention de la turbine en 1843 par Fourneyron permet à l'industrie de connaître une deuxième phase d'expansion le long des cours d'eau. Cette invention a entraîné le déplacement des activités industrielles plus haut dans les vallées, permettant le renforcement des activités textiles dans les hautes vallées comprises entre 600 et 700 mètres d'altitude, atteignant Celles, Habaurupt, Gerardmer, La Bresse et Saint-Maurice.

Une troisième étape de la mise en valeur des rivières est atteinte avec l'apparition de grandes sociétés, dont les moyens financiers permettent l'installation dans les zones plus basses. Cela a conduit à l'industrialisation dans les grandes vallées, atteignant Etival, Raon l'Etape, Epinal et Thaon les Vosges qui furent le lieu du développement des industries textiles et papetières.

L'apparition de la machine à vapeur dans les années 1880 a permis de s'affranchir de l'eau comme force motrice. Les usines qui s'installent lors de cette quatrième phase tirent parti de l'eau comme calorifuge et comme adjuvant de fabrication. A cette époque la source principale d'énergie est la houille et la sidérurgie a commencé à se développer plus en aval dans les vallées.

I.1.2. Aménagement du bassin versant de la Moselle.

Le réseau hydrographique de la Moselle avait déjà connu des transformations techniques avant l'industrialisation. Le développement industriel a entraîné plusieurs types de modifications en agissant sur la géométrie et la topologie du réseau hydrographique.

Utilisée dès l'époque romaine pour le transport de marchandise, l'importance de la Moselle en tant que voie de communication a fluctué en fonction des cycles économiques. Différents projets de rectification du cours de cette rivière ont vu le jour vers le milieu du XVIII^e siècle, mais les réelles modifications ont commencées au début du XIX^e siècle. La mise en service du canal de la Marne au Rhin en 1851 a entraîné la création d'une série de barrages, de dérivations et d'écluses entre Frouard et Metz. Les canalisations de la Moselle entre Frouard et Thionville sont déclarées d'intérêt public par décret en 1867. C'est aussi à cette époque, en 1861, que fut signé l'accord pour la construction d'un canal reliant le canal de la Marne au Rhin aux houillères sarroises. Après la seconde guerre mondiale la Moselle est navigable de Frouard à Metz. Par contre les étiages interdisent toute navigation entre Metz et Thionville.

Le canal des mines de fer de la Moselle est mis en chantier en 1929 de manière à acheminer le charbon allemand accordé à la France au titre de réparation des dommages de guerre. Ce canal est ouvert à la navigation en 1932 et permet le transport des pondéreux, du minerai et des produits sidérurgiques entre Metz, Thionville et les établissements sidérurgiques des vallées de l'Orne et de la Fensch (Figure II.3). Long de 19 km, il recoupe la Moselle du nord de Metz jusqu'à Richemont, en étant alimenté par les eaux de la Moselle barrée à Argancy. Après Richemont le canal rejoint le lit de la Moselle creusé sur 12 km jusqu'à Beaugard en amont de Thionville. La construction de ce canal a modifié le paysage de la Moselle avec l'apparition d'un chenal, des ports industriels de Metz et de Uckange, de barrages à Argancy et à Uckange, et de sablières-ballastières à Jouy aux Arches, Corny, Novéant et Arnaville. La proximité de la voie d'eau a aussi favorisé le redéploiement industriel et le développement démographique dans cette région.

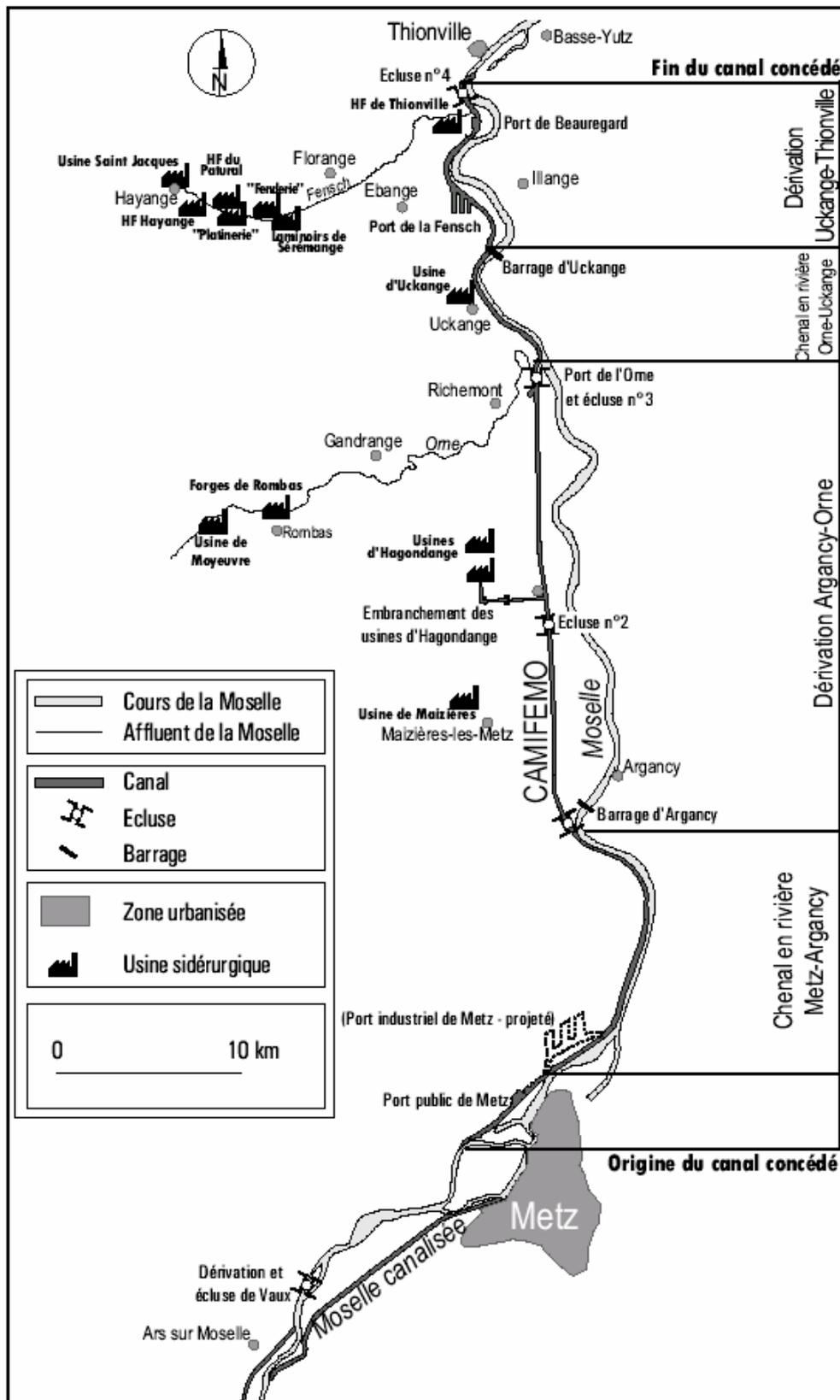


Figure II. 3 : Localisation du Canal des Mines de Fer de la Moselle.

Les modifications qui ont eu lieu le long de la Moselle ont entraîné l'extraction des granulats alluvionnaires. Pendant longtemps cette activité resta purement locale et artisanale avec des impacts réduits sur l'hydrosystème. Le développement industriel a augmenté la demande en graviers pour la construction de routes, de canaux et d'immeubles. La reconstruction et l'après-guerre ont aussi fait progresser la consommation de granulats : dans les années 1930, dans le secteur de Neuves-Maisons, l'exploitation s'étend aux alluvions du lit majeur et en 1960, l'extraction est étendue à toute la vallée de la Moselle dont les secteurs auparavant préservés entre Epinal et Nancy. Au début, cette exploitation devait participer à la préservation de la navigabilité des rivières et à la protection des riverains contre les crues. Cependant l'exploitation des alluvions a eu un effet néfaste sur le plan morphodynamique. En supprimant les sources de dissipation de l'énergie de l'écoulement, l'extraction des alluvions a entraîné le creusement du lit et la destruction des ouvrages qui y sont placés.

I.2. Evolution de la signature lipidique le long de la Moselle.

Ces modifications qui ont eu lieu le long du linéaire de la Moselle via le développement industriel et les aménagements du cours d'eau rendent nécessaire le suivi de l'évolution de cette rivière en réalisant des contrôles continus. L'agence de l'eau Rhin-Meuse réalise ainsi différentes analyses afin de suivre l'évolution spatiale et temporelle de la qualité physico-chimique des eaux. Dans la partie française de la Moselle, 24 stations de mesures sont localisées le long de la rivière (Figure II.4). Les résultats des analyses sont disponibles dans la banque de données de l'agence de l'eau Rhin-Meuse (www.eau-rhin-meuse.fr).

Parmi les paramètres suivis par l'agence de l'eau, l'évolution spatiale de la concentration en carbone organique dissous (COD) des eaux de la Moselle sur la période 1997-1999 (analyses mensuelles) montre un enrichissement progressif de 1,5 mg/l à environ 4mg/l suggérant une contribution croissante de carbone le long de la rivière (Figure II.5). La dégradation du COD est étudiée via la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène à 5 jours (DBO₅). Ces deux mesures, disponibles sur le site de l'agence de l'eau, permettent de calculer le rapport DCO/DBO₅ qui permet d'évaluer la réactivité du COD vis-à-vis de la biodégradation. Les faibles valeurs sont caractéristiques d'un COD facilement biodégradable alors que les valeurs élevées caractérisent du carbone plus difficile à biodégrader du fait d'une augmentation de la toxicité ou de résistance

chimique. L'évolution de ce rapport le long du linéaire de la Moselle (rapport calculé sur la moyenne des prélèvements mensuels de 1997 à 1999) montre une augmentation progressive soulignant une matière organique de plus en plus difficilement dégradable par les organismes vivants (Figure II.5).

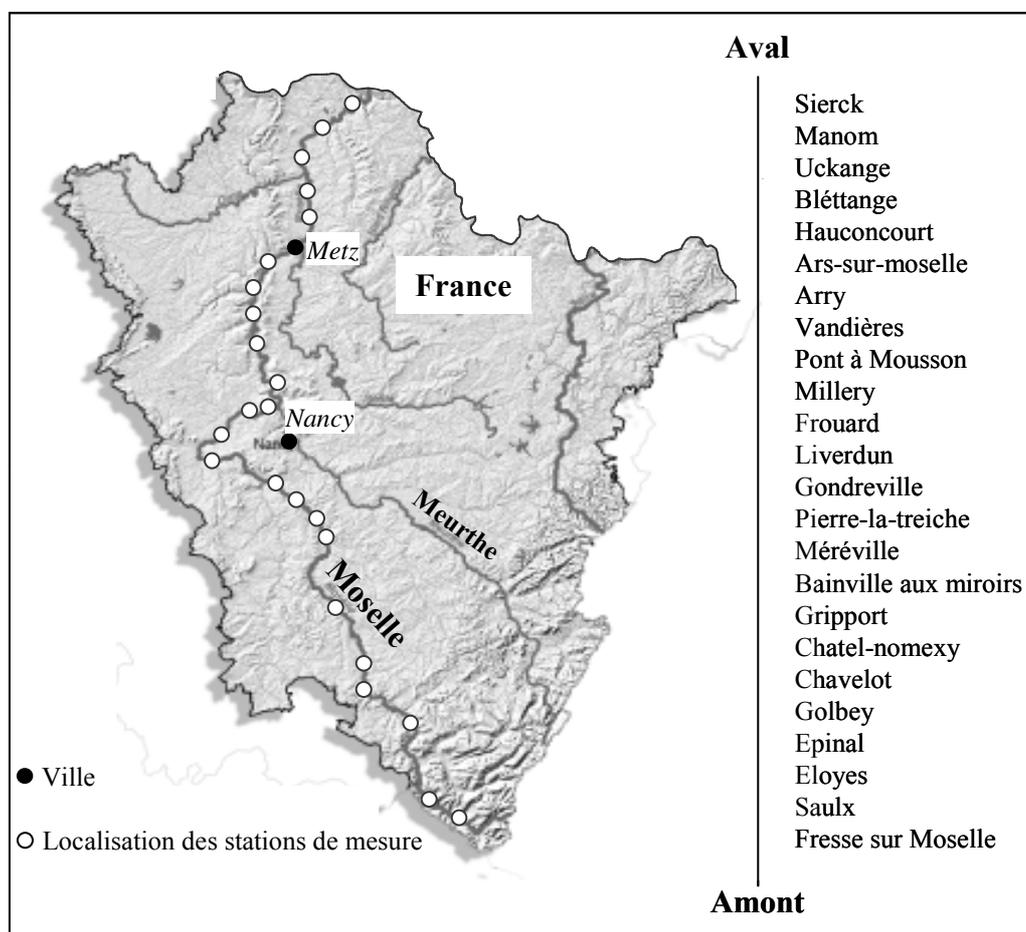


Figure II. 4 : Localisation des stations de mesure de l'agence de l'eau le long de la Moselle.

La mesure du COD et le rapport DCO/ DBO₅ montrent que, de l'amont à l'aval, les eaux de la Moselle s'enrichissent en carbone organique dissous de moins en moins biodégradable, soulignant ainsi une altération progressive de la qualité de l'eau.

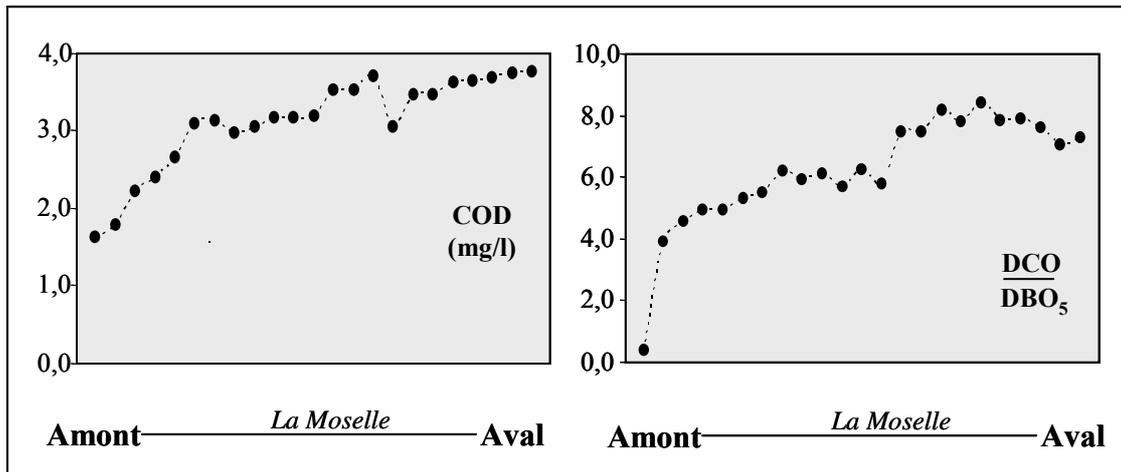


Figure II. 5 : Evolution du carbone organique dissous et du rapport DCO / DBO₅ le long de la Moselle.

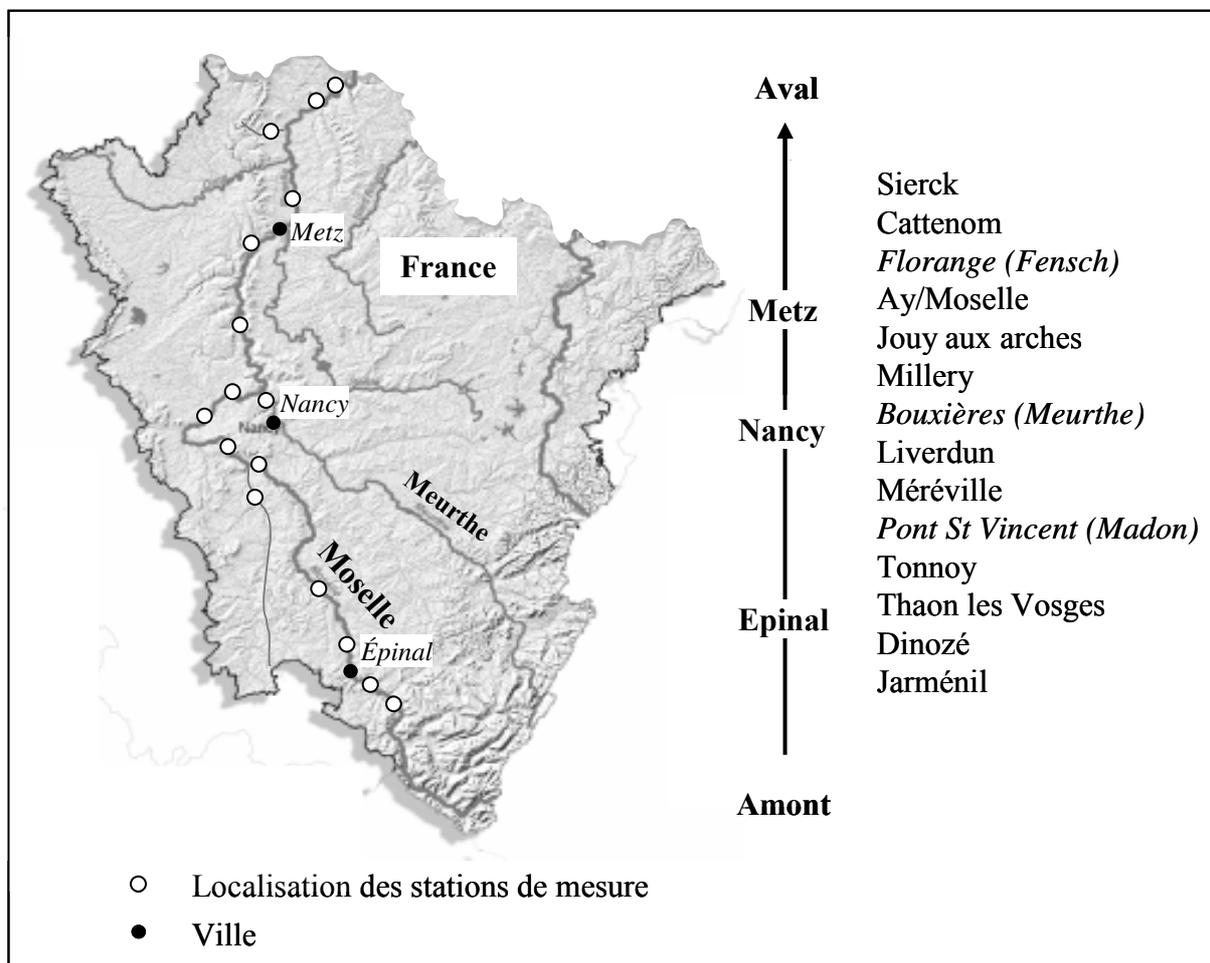


Figure II. 6 : Localisation des points d'échantillonnage de sédiments le long de la Moselle (Jardé, 2003).

De manière à comprendre cette altération progressive de l'amont vers l'aval, la composition de la matière organique sédimentaire de la Moselle a été analysée à l'échelle moléculaire de l'amont à Jarménil à l'aval à Sierck les Bains par Jardé, 2003 (Figure II.6). La campagne de prélèvement a été effectuée en juillet 2003. La teneur en carbone organique (%)

du sédiment) augmente le long du linéaire de la Moselle avec une augmentation moyenne d'un facteur 11 entre Jarménil et Sierck les Bains (Figure II.7). L'implantation géographique des grandes agglomérations semble avoir un effet sur les teneurs en carbone organique (CO). Cet effet est très marqué pour les agglomérations d'Epinal et de Nancy, avec des augmentations respectives de facteurs 12 et 5. Trois sites d'échantillonnage complémentaires ont été sélectionnés dans les affluents de la Moselle : Le Madon en amont de Nancy et la Meurthe en aval de Nancy et la Fensch en aval de Metz. Les effets du Madon et de la Meurthe sont limités sur la teneur en carbone organique de la Moselle, surtout en comparaison de l'impact de la ville de Nancy. En revanche la Fensch a une forte influence sur le CO induisant une augmentation d'un facteur 3 entre Ay/Moselle et Cattenom (Figure II.7).

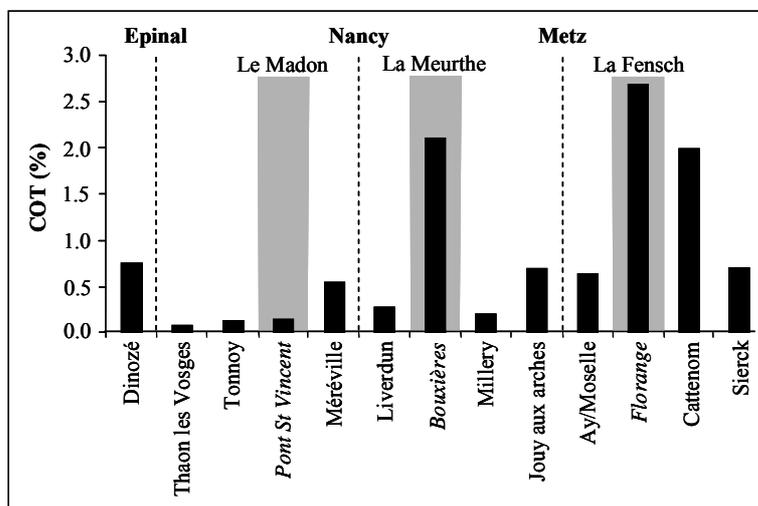


Figure II. 7 : Evolution du carbone organique total le long de la Moselle (en % de sédiment sec).

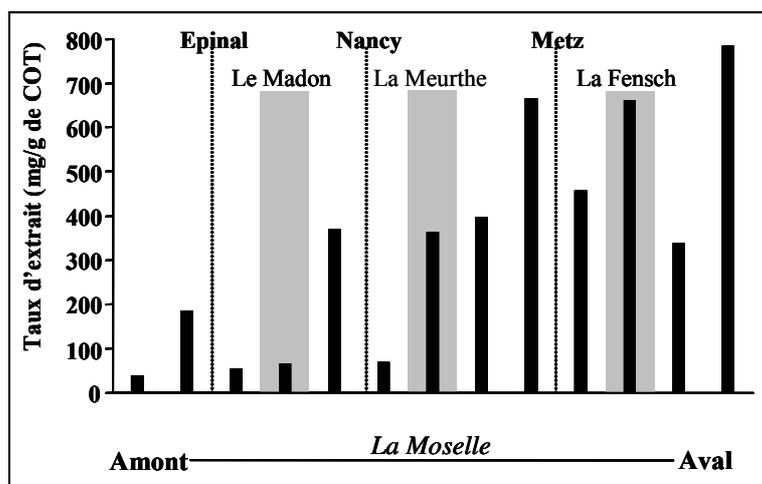


Figure II. 8 : Evolution de la quantité de MO extractible au dichlorométhane par rapport au COT le long de la Moselle.

Parallèlement à la teneur en CO, la quantité et la composition de l'extrait organique évoluent de l'amont à l'aval de la Moselle (Table II.1). Entre Dinozé et Sierck les Bains la quantité d'extrait organique passe de 36,4 mg par g de CO à 781,6 mg/g (Figure II.8).

Site d'échantillonnage	COT (%)	MOE (mg/g de COT)	HAP ($\mu\text{g/g}$)
Jarménil	0,06	69,0	0,0
Dinozé	0,75	36,4	0,8
Thaon les Vosges	0,07	183,6	0,1
Tonnoy	0,12	52,3	0,0
Pont St Vincent (<i>Le Madon</i>)	0,14	63,6	1,3
Méréville	0,54	369,0	29,6
Liverdun	0,27	67,4	1,2
Bouxières (<i>La Meurthe</i>)	0,67	360,7	2,0
Millery	0,12	396,1	0,2
Jouy aux arches	0,14	662,9	26,7
Ay/Moselle	0,16	454,4	7,0
Florange (<i>La Fensch</i>)	0,53	660,2	337,6
Cattenom	0,61	336,3	51,6
Sierck	0,13	781,6	16,2

Table II. 1 : Quantité de carbone organique total (% du sédiment sec), de matière organique extractible (mg/g de COT) et dosage des 16 HAP figurant sur la liste de l'agence américaine pour l'environnement ($\mu\text{g/g}$) dans les sédiments analysés le long de la Moselle (d'après Jardé, 2003).

La matière organique extractible évolue le long de la Moselle de manière quantitative (augmentation de la quantité de MOE) mais aussi de manière qualitative (évolution de la signature moléculaire). Parmi les hydrocarbures aliphatiques, les *n*-alcanes montrent une distribution bimodale jusqu'à Pont St Vincent caractérisant un mélange de contribution bactérienne (*n*-alcanes de faible poids moléculaire) et végétale (*n*-alcanes de haut poids moléculaire avec une forte prépondérance impaire). Puis la contribution des végétaux supérieurs devient majoritaire en aval du Madon. La présence de hopanes en configuration $17\alpha,21\beta$ révèle la contribution de dérivés pétroliers. Cette signature est identifiée dans tous les échantillons impliquant une source commune à ces produits pétroliers. Elle semble être due à un apport diffus d'un mélange de produits pétroliers provenant du lessivage des infrastructures routières. La confluence entre la Fensch et la Moselle induit une augmentation de l'*unresolved complex mixture* (UCM) ainsi que des hopanes en configuration $\alpha\beta$ (Figure II.9).

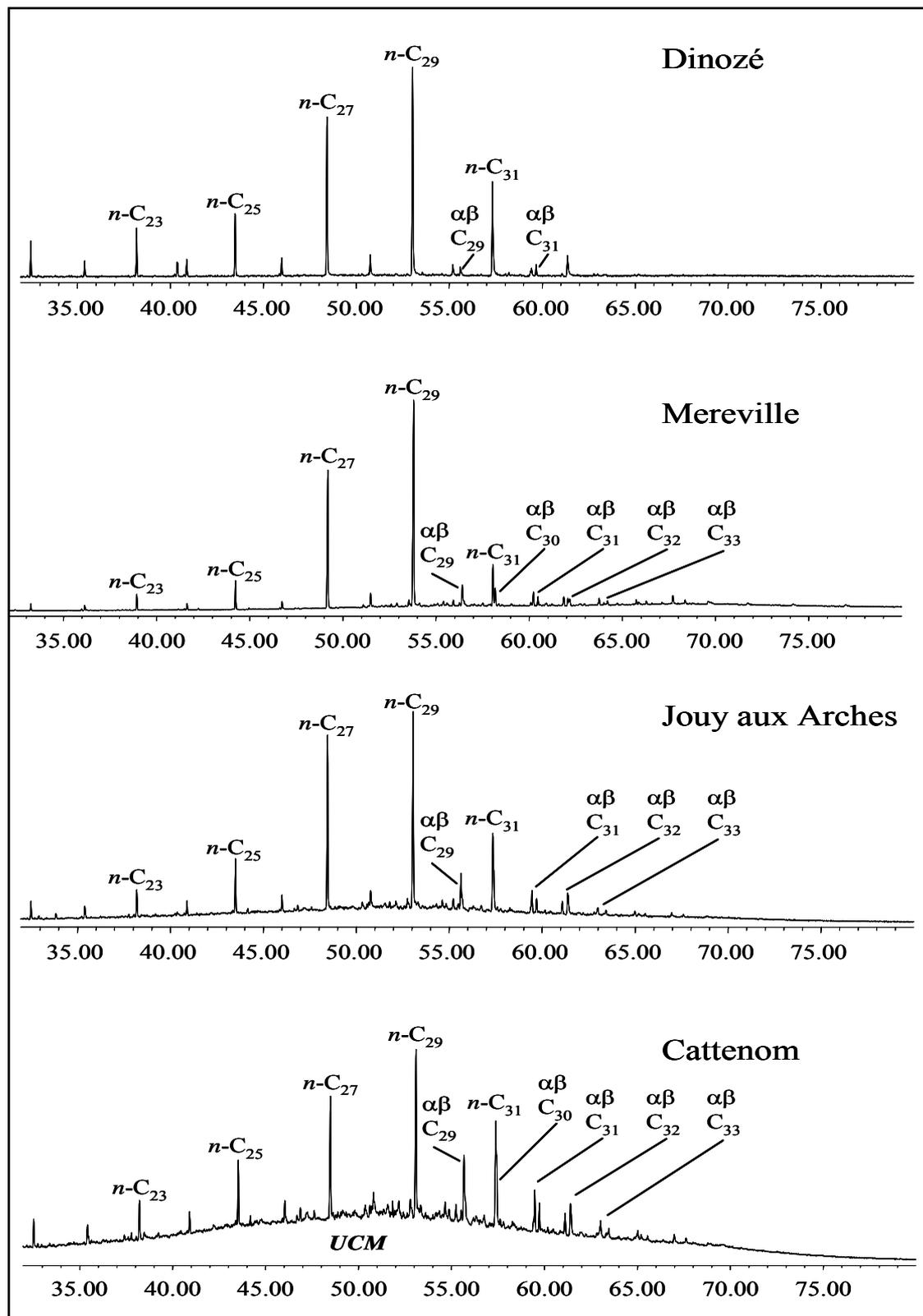


Figure II. 9 : Evolution du chromatogramme (fullscan) de la fraction aliphatique dans les sédiments prélevés le long de la Moselle (d'après Jardé, 2003).

Les chromatogrammes des fractions aromatiques des sédiments de la Moselle sont dominés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) avec des distributions relativement semblables de l'amont à l'aval. Cette signature aromatique est caractérisée par la présence de HAP de poids moléculaires moyens (phénanthrène, fluoranthène, pyrène) et par ceux de plus haut poids moléculaires (chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, indeno(1,2,3-cd)pyrène) sans prédominance marquée. Ces résultats montrent une certaine homogénéité qualitative des distributions de HAP dans les échantillons de la Moselle. Les résultats de la quantification des HAP permettent quant à eux de mettre en évidence des différences à l'échelle quantitative (Table II.1). De l'amont à l'aval, un enrichissement en HAP dans les sédiments de rivière a été observé avec 0,8 µg/g à Dinozé et 16,18 µg/g à Sierck les Bains. Les plus fortes teneurs en HAP ont été trouvées dans les échantillons de Méréville (29,55 µg/g), Jouy aux Arches (26,77 µg/g), Florange (337,62 µg/g), Cattenom (51,59 µg/g) et Sierck les Bains (16,18 µg/g). Les fortes teneurs en HAP observées en aval de la confluence entre la Fensch et la Moselle suggèrent un transfert important des micropolluants organiques issus de la Fensch.

Cette étude, menée dans le cadre de la Zone Atelier Moselle, a mis en évidence une augmentation de l'anthropisation de la matière organique sédimentaire, le long du linéaire de la Moselle. Cette évolution est révélée par une augmentation de la teneur en carbone organique total, par une augmentation de la quantité de matière organique extractible et par un changement dans la composition à l'échelle moléculaire. D'un point de vue moléculaire l'étude menée par Jardé, 2003 met en évidence un fort degré d'anthropisation dans la Fensch à Florange et suggère que la confluence entre la Fensch et la Moselle induit une augmentation de la contamination dans la Moselle (augmentation des HAP et des produits dérivés du pétrole). Ces résultats ont fortement conditionné le choix du bassin versant de la Fensch et la confluence entre la Fensch et la Moselle comme cible privilégiée dans le cadre de ce travail de thèse.

I.3. Caractéristiques hydriques de la Moselle à Uckange.

Parmi les 24 stations de mesures de l'Agence de l'eau du bassin Rhin-Meuse localisées le long de la Moselle (Figure II.4), la station d'Uckange est située 2 km en amont de la confluence entre la Moselle et la Fensch. A ce point, sur la période de mars 2000 à novembre 2001, le débit mensuel minimal est de 35,7 m³/s (04.10.2000) et le débit mensuel maximal est

de 706 m³/s (21.03.2001). La moyenne des débits mensuels de la Moselle est de 175,9 m³/s sur cette période (Figure II.10). Sur la période de février 2000 à novembre 2006, la quantité minimale de matières en suspension transportées par la Moselle est de 2 mg/L (09.07.2003) et la quantité maximale est de 130 mg/L (17.02.2006). La Moselle a transporté en moyenne, sur cette période, 20,5 mg/L de MES (Figure II.11).

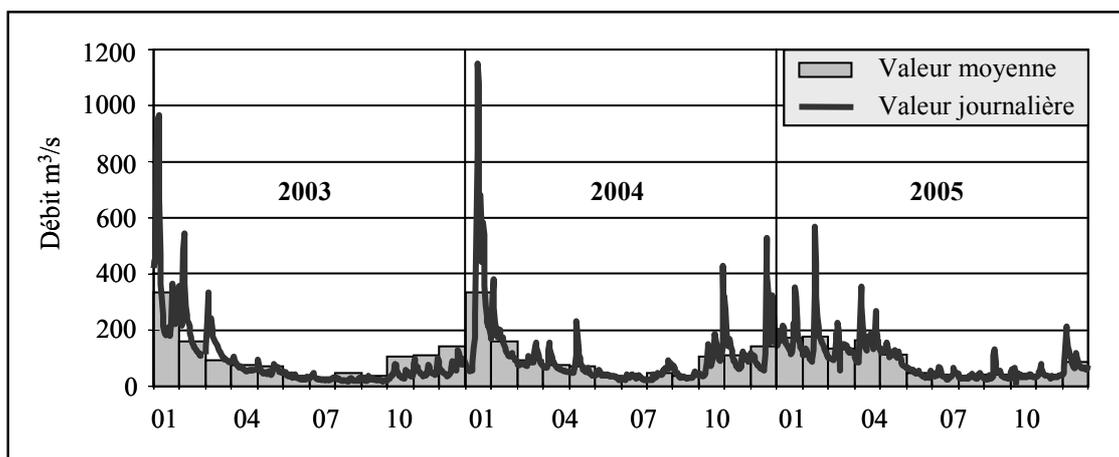


Figure II. 10 : Evolution du débit de la Moselle à Uckange sur la période 2003 - 2005 (d'après Montargès-Pelletier et al., 2007).

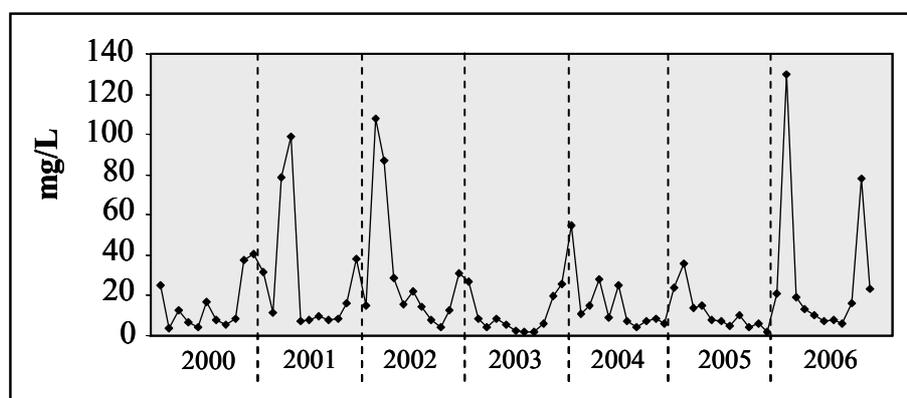


Figure II. 11 : Evolution de la quantité de matière en suspension dans la Moselle à Uckange sur la période 2000 - 2006 (données de l'Agence de l'eau Rhin-Meuse).

A ce point, depuis 1997, la qualité de la Moselle à Uckange, selon les critères de l'Agence de l'eau, oscille entre bonne et moyenne avec une stabilisation sur une qualité bonne depuis 2003.

II. La vallée de la Fensch.

II.1. Historique de l'industrialisation.

Cette partie a été rédigée en s'appuyant sur les recherches effectuées par Garcier, 2005.

La première exploitation industrielle fut la forge de Hayange reprise en 1704 et qui a été développée sur un canal de dérivation de la Fensch dont les eaux servaient au lavage du minerai. L'augmentation des activités minières et sidérurgiques dans la vallée de la Fensch n'a pas été régulière et fut particulièrement importante qu'après l'annexion de la Lorraine et de l'Alsace par l'Allemagne. Le paysage industriel de la vallée de la Fensch dans les années 1900 se composait de l'usine de Fontoy (1896) absorbée en 1904 par le groupe des usines de la Paix à Knutange fondé en 1898. Ces usines, plus volumineuses, occupaient la confluence entre la Fensch et le ruisseau d'Algrange. En aval se trouvaient les usines Saint-Jacques où fut réalisée la première coulée française d'acier Thomas en 1881. Plus en aval se trouvaient les usines du groupe d'Hayange composées de hauts-fourneaux (1898), d'une platinerie (1904) ainsi que l'usine du Patural (1907). Encore plus en aval, à Sérémange, se trouvait l'usine de Fenderie (1900). Cette phase de développement prend fin avec les deux guerres mondiales.

Après la seconde, la reconstruction du pays induit une augmentation de l'activité sidérurgique provoquant un essor démographique sans précédent. En 1950, la vallée de la Fensch est présentée comme le Texas Lorrain ou comme un Eldorado. La période de 1962 à 1977 est synonyme de difficultés économiques allant de paire avec la diminution des activités industrielles dans la vallée.

II.2. Activités industrielles actuelles.

Sollac Lorraine et Usinor Packaging sont les principales usines présentes dans la vallée. Elles emploient 4400 personnes réparties à Hayange (hauts fourneaux du Patural), à Sérémange (cokerie, aciérie et laminoir à chaud), à Ebange-Florange (laminoir à froid et revêtements de surface « acier emballage ») et à Sainte Agathe (laminoir à froid et revêtement de surface « tôles fines »). Plus en amont dans la vallée, au niveau du site de l'Usine Saint Jacques se trouve à présent l'usine de CORUS RAIL spécialisée dans la fabrication de rails de

chemins de fer. Les principales installations industrielles de cette usine sont un parc de stockage de blooms, deux fours, une décalamineuse à eau, une série de cages de laminoir, des scies à chaud, des dresseuses, des ateliers de parachèvement, une installation de traitement thermique par induction, une installation de traitement des abouts à l'oxygène-tétrène ainsi que des halles de stockages (Amodiag, 2000).

II.3. Caractéristiques du bassin versant.

II.3.1. Géographie et hydrographie.

La Fensch prend sa source à 300 mètres en amont de Fontoy et conflue dans la Moselle, 13,5 km en aval, au sud de Thionville. La vallée de la Fensch est limitée au nord par le plateau d'Aumetz, au sud par le plateau de la forêt de Moyeuve et à l'est par la vallée de la Moselle. Depuis sa source jusqu'à sa confluence, cette rivière traverse les communes de Fontoy, Knutange, Hayange, Sérémange-Erzange, Florange, Uckange et une partie de celle d'Illange. Le bassin versant topographique couvre une surface totale de 82,8 km² (Figure II.12). La rivière a une largeur de 4 mètres et une profondeur inférieure à 1 mètre sur la majeure partie de son linéaire, excepté sur le tronçon aval recalibré et quelques sites ponctuels. La dénivellation entre le point le plus haut (423 m) et le point le plus bas (152 m) est égale à 271 m ce qui correspond à une pente moyenne de 1,8 %. La pente du cours d'eau est importante sur sa partie amont (supérieure à 4 %) puis faiblit rapidement à l'aval de Fontoy (inférieure à 2 %). Les principaux affluents de la Fensch sont le ruisseau d'Algrange (confluence à Knutange), la petite Fensch (confluence à Hayange), le ruisseau de Marspich (confluence à Sérémange-Erzange) et le Krisbach qui se jette dans la Fensch 1 km en amont de la confluence avec la Moselle (Amodiag, 2000).

Le réseau hydrographique superficiel est fortement influencé par la nature perméable du substratum et par l'intense fracturation du sous-sol liée à l'exploitation minière. Il est caractérisé par son intermittence dans la partie amont de la vallée et des vallons affluents. Le tiers du linéaire total du réseau présente un écoulement de type temporaire. La fracturation du sous-sol a provoqué la mise en communication du bassin de la Fensch avec d'autres bassins annexes (Conroy et Kaelbach notamment) et une partie des eaux infiltrées dans les mines est

drainée par les galeries dont les points de sortie débouchent dans la Fensch. Ce phénomène induit une augmentation de l'impluvium de la Fensch de 30 à 40 km² (Figure II.12).

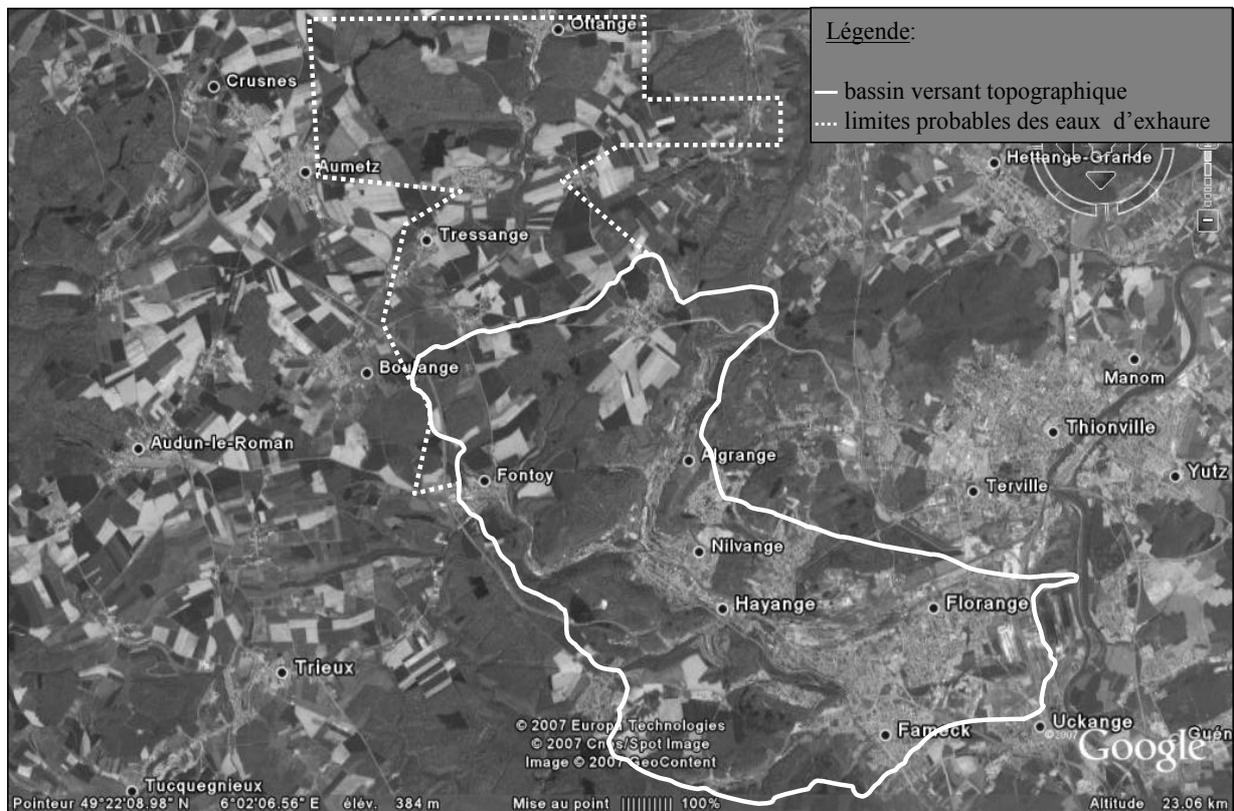


Figure II. 12 : Bassin versant topographique de la Fensch et limites probables des eaux d'exhaure.

II.3.2. Topographie et morphologie.

Le bassin versant de la Fensch s'inscrit dans trois grandes unités topographiques et morphologiques distinctes. Tout d'abord le plateau du pays haut correspond au revers de la côte de Moselle. Il occupe toute la partie amont du bassin versant, jusqu'à la confluence du ruisseau d'Algrange, et culmine à une altitude de 420 m. La seconde unité est le talus de la côte de Moselle. Enfin la troisième unité est la plaine alluviale de la Moselle. Elle présente une pente faible. Les altitudes varient entre 150 et 200 m. À ce niveau, la vallée de la Fensch, quand elle n'est pas calibrée ou couverte, a tendance à s'élargir. La rivière s'écoule dans un fond large et plat, recouvert d'alluvions (Amodiag, 2000).

II.3.3. Géologie et hydrogéologie.

Le bassin versant de la Fensch s'inscrit dans la partie extrême nord du bassin de subsidence parisien. Les terrains affleurants, tous d'origine sédimentaire et d'âge secondaire, correspondent au Jurassique moyen (Dogger) et inférieur (Lias). La vallée de la Fensch recoupe une partie du bassin ferrifère lorrain, qui s'étend entre Nancy au sud et les frontières belges et luxembourgeoises au nord, et se caractérise par la présence de couches ferrifères de l'Aalénien. Les terrains affleurants sont, de l'amont vers l'aval et des plus récents au plus anciens :

- Les calcaires et marno-calcaires du Bajocien supérieur et moyen. Cette série constitue l'ossature calcaire du plateau lorrain et se caractérise par une forte fissuration et une grande perméabilité. Elle couvre toute la partie amont du bassin de la Fensch et de ses affluents de rive droite (petite Fensch, Krisbach).

- Les marnes micacées du Bajocien inférieur. Cette série argileuse affleure en liseré sur le haut du talus de la côte de Moselle et donne naissance à de nombreuses sources.

- La formation ferrifère de l'Aalénien affleure dans la partie amont des vallées de la Fensch, de la petite Fensch, du ruisseau d'Algrange et du Krisbach. Cette série épaisse de 5 à 60 m plonge vers l'ouest sous les calcaires du Bajocien.

- Les horizons marneux et argileux du Toarcien affleurent en fond de vallée et dans toute la partie inférieure du bassin de la Fensch. En aval du ruisseau de Marspich, cette série est totalement recouverte par des formations superficielles (loess, limons et alluvions de la Moselle).

Les principales formations aquifères sont développées dans les séries des calcaires du Dogger (Bajocien supérieur et moyen). Cette masse calcaire de 100 à 120 m d'épaisseur est fortement fissurée du fait de la tectonique cassante et des dépilages miniers sous-jacents. Il en résulte un drainage total de la nappe qui facilite l'infiltration des cours d'eau, la perte partielle ou totale de certains ruisseaux et se traduit par l'existence de circulations karstiques. Au contact des marnes micacées sous-jacentes, les eaux ressortent sous forme de sources ou de résurgences dont la plus importante est la source de la Fensch à Fontoy.

II.3.4. Hydrométrie et hydrologie.

Le régime moyen de la Fensch est de type fluvial et se caractérise par deux saisons hydrologiques distinctes, avec hautes eaux en hiver et printemps (Décembre à Mai) et basses eaux en été et automne (Juin à Novembre). Sur la période 1968 à 2000, les écoulements mensuels évoluent de 1,30 m³/s (Septembre) à 3,21 m³/s (Février) avec un débit moyen annuel de 2,05 m³/s (Figure II.13). Sur cette période, le débit journalier minimum mesuré est de 0,52 m³/s.

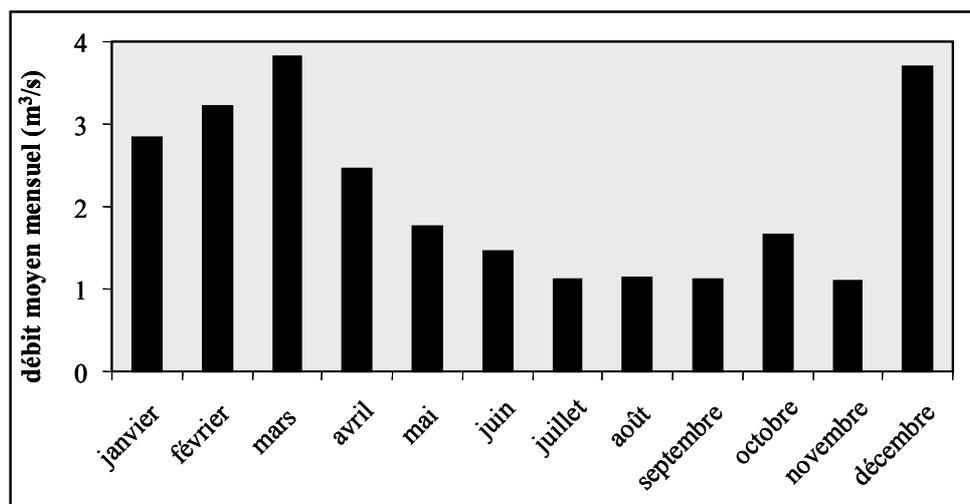


Figure II. 13 : Evolution du débit moyen mensuel de la Fensch sur la période 1968 – 2000 mesuré à Florange.

II.3.5. Occupation des sols et population.

Le bassin versant se divise en surface forestière, agricole, urbaine et industrielle. La forêt couvre 36 % de la surface totale couvrant les versants abrupts de la vallée de la Fensch. Les surfaces réservées à l'agriculture représentent 21 % de la superficie du bassin et sont principalement localisées dans la partie amont. Les terrains agricoles sont majoritairement voués à la culture céréalière. Le fond des vallées et toute la partie aval du bassin sont fortement urbanisés et industrialisés (Figure II.14). Les zones urbaines couvrent près de 25 % du bassin. Le complément est occupé par des friches agricoles et industrielles.

Les 10 communes rattachées aux cantons de Fontoy, Algrange, Hayange et Florange totalisaient 52300 habitants au recensement de 1999. La densité de population évolue de l'amont vers l'aval. Tout d'abord inférieure à 200 hab/km² elle augmente avec la superficie du bassin versant jusqu'à être comprise entre 700 et 2000 hab/km². A l'échelle du bassin, elle est

3 fois plus importante que celle du département de la Moselle (160 hab/km²) et 5 fois plus que celle de la France (environ 105 hab/km²).

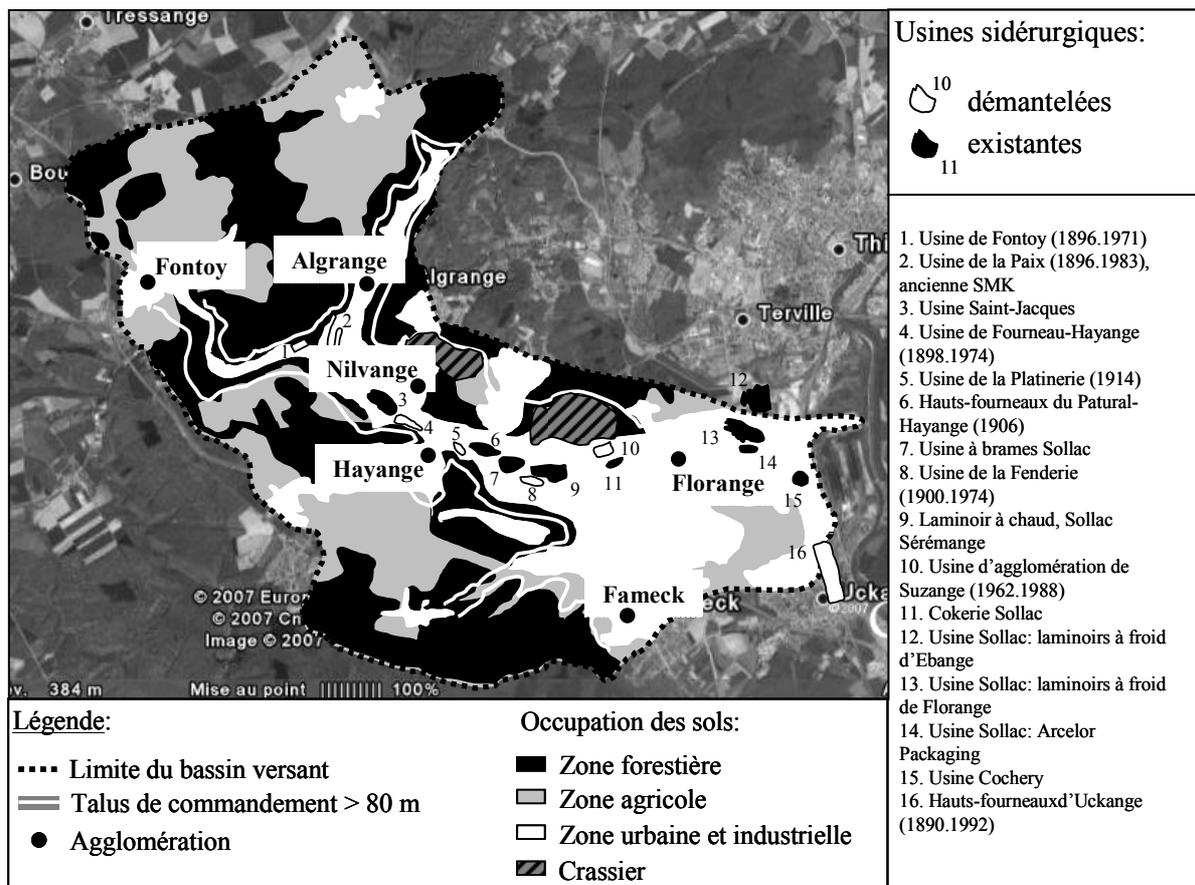


Figure II. 14 : Occupation des sols dans le bassin versant de la Fensch.

III. Références.

- Amodiag, 2000. Rapport d'étude préliminaire au curage des sédiments de la Fensch. Rapport industriel.
- Garcier R., 2005. La pollution industrielle de la Moselle française : naissance, développement et gestion d'un problème environnemental. 1850-2000. Thèse de l'Université Lumière-Lyon 2.
- Jardé E., 2003. Etude de la matière organique sédimentaire de l'amont à l'aval de la Moselle. Rapport de contrat post-doctoral. Nancy Université – UMR 7566 G2R.
- Montarges-Pelletier E., Jeanneau L., Faure P., Bihannic I., Barres O., Lartiges B., 2007. The junction of Fensch and Moselle rivers, France. 1. Mineralogy and composition of river materials. *Environmental Geology* 53, 85-102.

**Troisième partie : Description de l'échantillonnage
et des méthodes analytiques.**

I. Echantillonnage.

I.1. Localisation des points d'échantillonnage.

La zone d'étude correspond à la Fensch de l'amont à l'aval ainsi que la confluence entre la Fensch et la Moselle (Figure III.1). Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été menées de manière à obtenir les signatures moléculaires moyennées pour les sédiments de la Fensch et de la Moselle en amont de la confluence. Ces différentes campagnes d'échantillonnage ont aussi permis d'étudier l'hétérogénéité spatiale de la zone située en aval de la confluence.

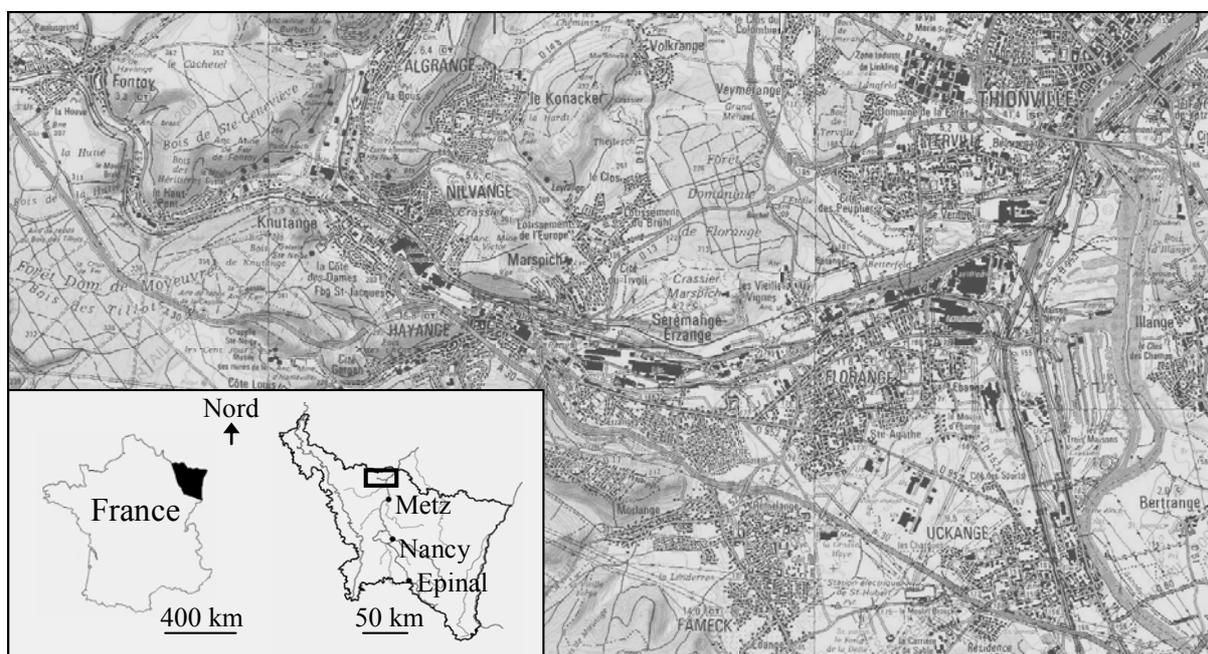


Figure III. 1 : Localisation de la vallée de la Fensch et de la confluence entre la Fensch et la Moselle.

I.1.1. Echantillonnage au niveau de la confluence.

Au niveau de la confluence, les échantillonnages ont été effectués lors de quatre campagnes (janvier 2004, juin 2004, février 2005, juin 2005), détaillées ci-après.

- **Phase 1 : janvier 2004.** Les sédiments ont été prélevés lors d'un épisode de crue. Le sédiment provenant de la Fensch a été prélevé à environ 150 m en amont du siphon passant sous le Canal des Mines de Fer de la Moselle, dans le dernier tronçon de la rivière, en aval de la confluence avec le Krisbach (Figure III.2). Le lieu d'échantillonnage du sédiment prélevé

dans la « Moselle amont » est situé une vingtaine de mètres avant la confluence. Etant donnée la hauteur d'eau, le sédiment a été prélevé proche des berges. Le sédiment « Moselle aval » n'a pas pu être collecté au niveau de l'île du fait de l'épisode de crue qui l'a rendu inaccessible (Figure III.3). Le sédiment a été prélevé en amont de l'île.

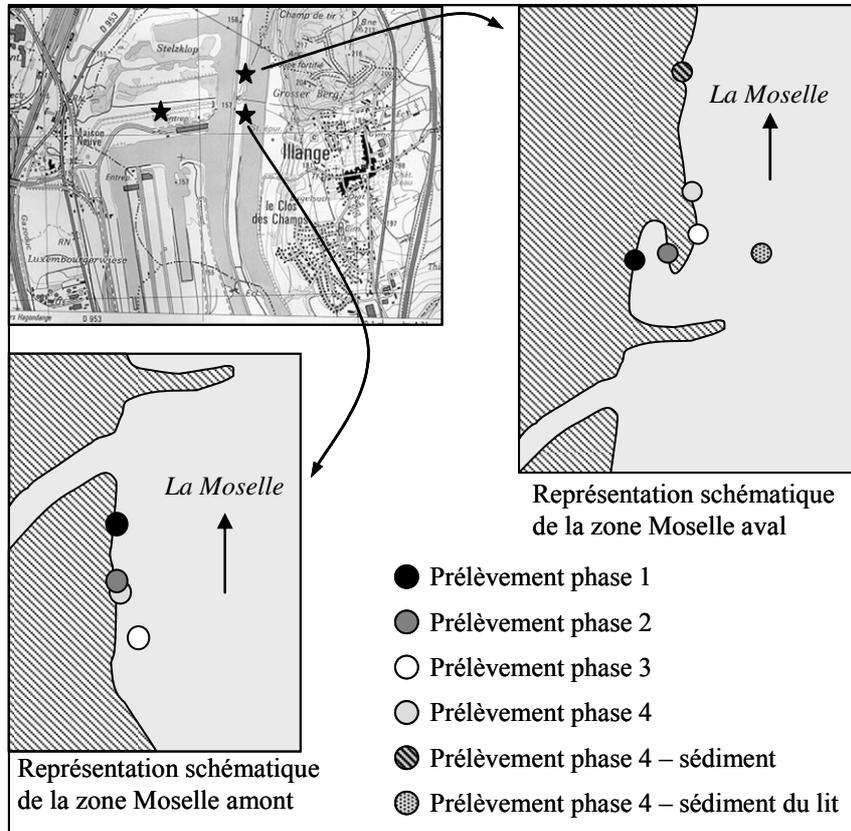


Figure III. 2 : Représentation schématique des points d'échantillonnages dans la Moselle en amont et en aval de la confluence.

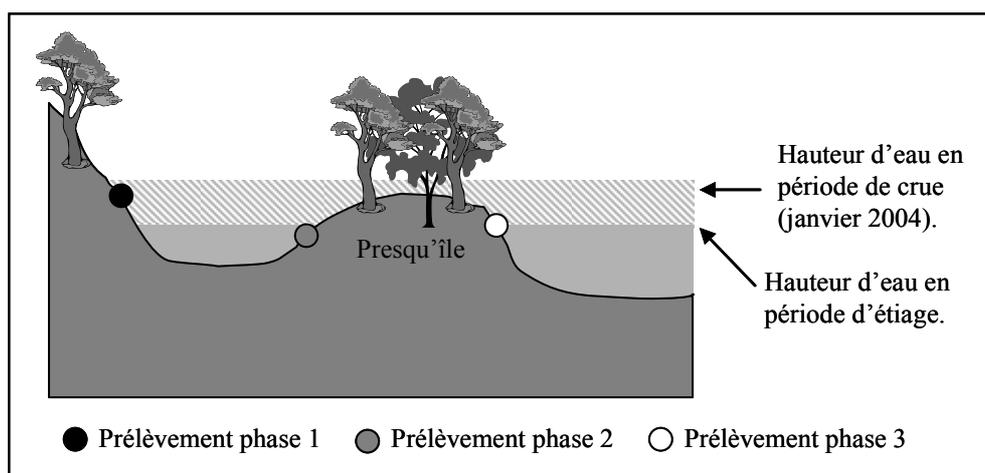


Figure III. 3 : Représentation schématique en coupe de la zone de prélèvement dans la Moselle en aval de la confluence.

- **Phase 2 : juin 2004.** Les prélèvements ont été réalisés pendant une période d'étiage. Le sédiment provenant de la Fensch a été prélevé dans la même zone que lors de la première phase. Le sédiment « Moselle amont » a été collecté plus en amont de la confluence par rapport au point de la première phase car la végétation rendait le point inaccessible. Le prélèvement a été effectué au niveau d'une berge bétonnée, dans une zone plus profonde et en régime hydrodynamique plus faible, favorisant le dépôt sédimentaire. Le prélèvement dans la zone aval a été effectué au niveau de la presqu'île, émergée en période d'étiage. Cette presqu'île provoque la formation d'une zone dans laquelle le régime hydrodynamique est très faible entraînant la sédimentation de particules fines. Le sédiment prélevé correspond à un sédiment fin, sombre, peu induré avec une forte odeur d'hydrocarbure.

- **Phase 3 : février 2005.** La troisième campagne de prélèvement a été effectuée lors d'un épisode de crue d'une intensité moins importante qu'en janvier 2004. De ce fait la presqu'île de la zone aval n'était pas immergée et le prélèvement « Moselle aval » a été effectué sur la rive droite de la presqu'île, du côté du cours principal de la Moselle. Le sédiment « Moselle amont » a été prélevé au même endroit que lors de la première phase, tout comme le sédiment prélevé dans la Fensch.

- **Phase 4 : juin 2005.** Quatre échantillons ont été prélevés dans la partie aval de la confluence afin d'étudier la variabilité de la composition des sédiments de la zone aval déjà mise en évidence lors des trois premières campagnes. Un échantillon a été prélevé au même site que lors de la phase 3. Un échantillon a été prélevé 200 mètres en aval. A cet endroit le sédiment prélevé était fin, sombre avec une forte odeur d'hydrocarbure. Un échantillon a été prélevé dans le lit de la rivière à environ 15 mètres de la berge. Le sédiment « Moselle amont » a été prélevé au même endroit que lors de la première phase, tout comme le sédiment prélevé dans la Fensch.

I.1.2. Echantillonnage le long de la Fensch.

Sept sédiments ont été échantillonnés le long de la Fensch de l'amont à l'aval lors de deux campagnes de prélèvements effectuées en mai 2005 et en avril 2006 (Figure III.4).

- **Fo1** (campagne 2006). Ce sédiment a été échantillonné une dizaine de mètres après la source de la Fensch. A cet endroit, situé au centre de Fontoy, la Fensch sort de conduites en

béton d'environ 1 mètre de diamètre et coule dans un lit bétonné. Le sédiment prélevé correspond à une accumulation de matière dans un coude du lit en béton.

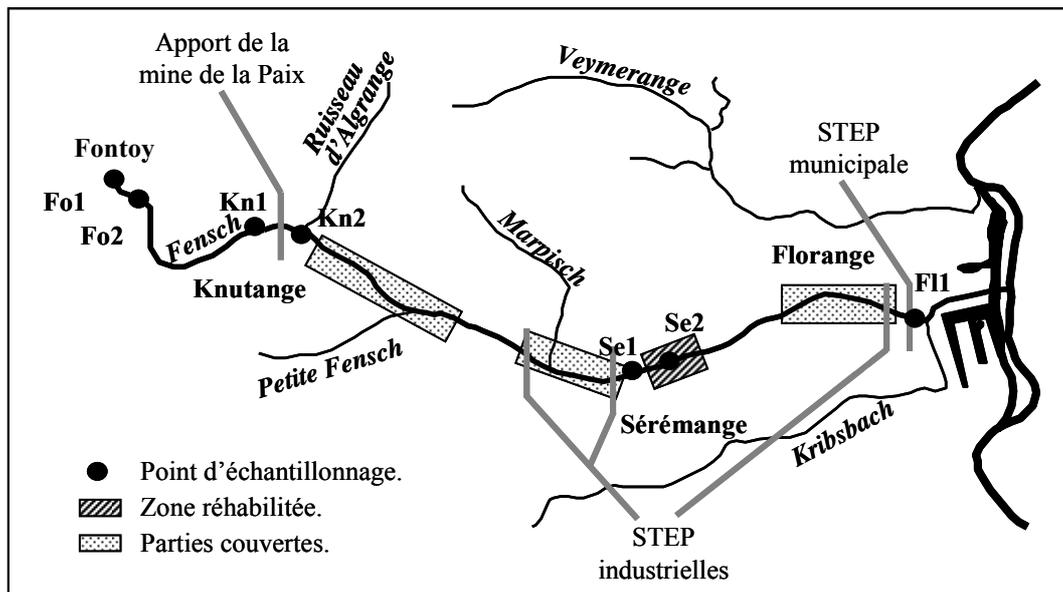


Figure III. 4 : Localisation des sept points d'échantillonnage le long de la Fensch.

- **Fo2** (campagne 2005). Ce sédiment a été prélevé à la sortie de Fontoy. A cet endroit la Fensch coule dans un lit naturel fortement végétalisé.

- **Kn1** (campagne 2006). Ce sédiment a été prélevé à Knutange avant l'apport du ruisseau d'Algrange et des eaux d'exhaure provenant de la mine de la Paix.

- **Kn2** (campagne 2005). Ce sédiment a été échantillonné après l'apport du ruisseau d'Algrange et des eaux d'exhaure provenant de la mine de la Paix. Ce point d'échantillonnage est situé dans la ville de Knutange, sous le pont de la voie de chemin de fer.

- **Se1** (campagne 2005). Ce sédiment a été prélevé à Sérémange après une zone couverte de la rivière et avant une zone réhabilitée. A ce point la Fensch a reçu les apports de deux de ses affluents : la petite Fensch et le ruisseau d'Algrange.

- **Se2** (campagne 2005). Ce point d'échantillonnage est situé à Sérémange, une centaine de mètres en aval du point précédent, dans la zone réhabilitée. Les sédiments de cette zone ont été curés, puis des particules grossières ont été ajoutées dans le lit de la rivière. De plus les berges ont été fixées avec du géotextile et des végétaux y ont été plantés.

- **F11** (campagne 2005). Ce sédiment a été échantillonné à Florange, sous un pont, en aval des rejets des STEP industrielles et municipales et en amont de la confluence du Krisbach. La zone est caractérisée par une faible hauteur d'eau et une accumulation de matière résultant en un sédiment sombre dont la remobilisation provoque la formation de halots d'hydrocarbures à la surface de l'eau.

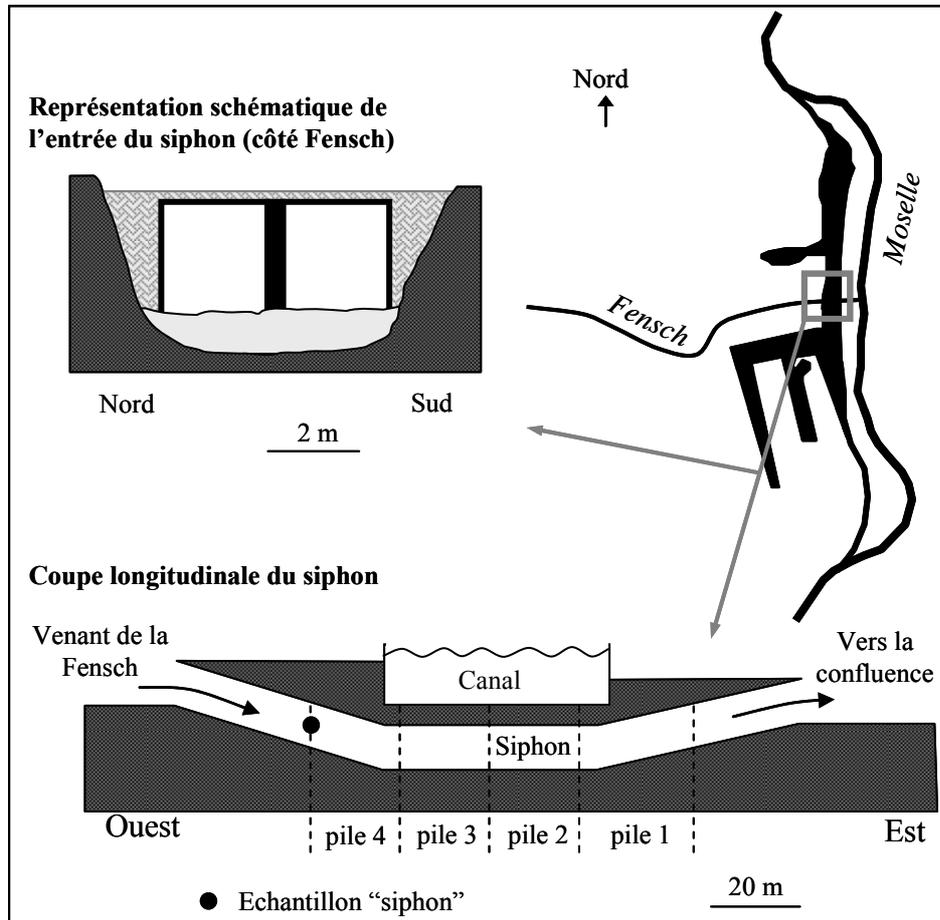


Figure III. 5 : Localisation du point d'échantillonnage dans le siphon et représentation schématique de cet ouvrage.

I.1.3. Échantillonnage dans le siphon.

Le siphon de la Fensch est un double conduit qui permet aux eaux de la Fensch de rejoindre la Moselle en passant sous le Canal des Mines de Fer de la Moselle (Figure III.5). L'ouvrage a été construit dans les années 1950 et n'avait pas été curé depuis. L'opération de curage a été menée en avril 2006 en curant alternativement l'un puis l'autre des deux conduits de manière à ne pas bloquer l'écoulement des eaux de la Fensch. Les sédiments extraits du siphon par l'entreprise chargée du curage ont été stabilisés à la chaux puis envoyés en centre

de traitement. Cinq échantillons ont été prélevés lors de l'opération de curage du conduit de droite. Les sédiments provenant des tronçons 0-30 m, 30-50 m, 50-70 m et 70-90 m avaient déjà été extraits du siphon et stabilisés à la chaux lors de notre prélèvement. Ces sédiments étaient entreposés à l'air libre en vue de leur transfert vers le centre de traitement. De plus, un sédiment directement extrait du siphon sans traitement supplémentaire (chaulage) a été prélevé dans la benne servant à ramener le sédiment fraîchement curé de l'intérieur du siphon vers le site de chaulage et de stockage. Ce sédiment était de couleur sombre avec une forte odeur d'hydrocarbure. Après lyophilisation, ce sédiment a été tamisé à 2 mm. La fraction supérieure à 2 mm contenait des particules organiques visqueuses qui ont été séparées visuellement puis analysées.

I.2. Méthodes d'échantillonnages des matrices solides.

Lors des deux premières campagnes de prélèvements (janvier 2004 et juin 2004), les sédiments ont été prélevés à l'aide d'un carottier composé d'un tube en plexiglas. La longueur des carottes varie de 45 à 60 cm en fonction des dates et des lieux de prélèvements. Chaque carotte a été découpée en tronçons de 15 cm. Chaque tronçon a été congelé, lyophilisé et tamisé. Lors des prélèvements de février 2005 et juin 2005 (prélèvements à la confluence) et de mai 2005 et d'avril 2006 (prélèvements dans la Fensch et dans le siphon), les sédiments ont été prélevés à l'aide de spatules en acier inoxydable préalablement rincées au DCM. Les sédiments ont été stockés dans des flacons en verre préalablement rincés au DCM, congelés, lyophilisés et tamisés. Les fractions 0-2 mm ont été porphyrisées pour homogénéisation et extraites selon le protocole d'extraction de la MO contenue dans les matrices solides.

Des échantillons de poussières urbaines ont été prélevés en avril 2007 à l'aide de spatules en acier inoxydable préalablement rincées au DCM. Elles ont été prélevées à Knutange, Sérémange et Florange le long de la route principale qui suit le cours de la Fensch de Fontoy à Florange. Ces poussières ont été stockées dans des flacons en verre préalablement rincés au DCM, congelées, lyophilisées et tamisées à 500 µm.

Un échantillon de bitume routier a été prélevé en avril 2006 à l'aide d'un marteau et d'un burin préalablement rincés au DCM.

I.3. Prélèvement des matières en suspension.

Lors de la première phase d'échantillonnage de sédiment (janvier 2004), des matières en suspension (MES) ont été prélevées dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence, au niveau des points d'échantillonnage de sédiment (Figure III.2). Les MES ont été isolées à partir de 30 litres d'eau prélevées dans un bidon en plastique après séparation du compartiment particulaire et des compartiments colloïdales et dissouts par centrifugation à 7000 rpm pendant 45 minutes.

II. Méthodes analytiques.

II.1. Extraction de la matière organique.

Les molécules organiques analysées lors de ce travail de thèse correspondent aux molécules analysables par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse. La limitation analytique provient de la capacité des molécules à passer en phase gazeuse à la température de l'injecteur (300°C). Ceci limite la masse moléculaire des molécules analysées à environ 500 g/mol.

Ces molécules ne représentent qu'une faible quantité des différentes matrices environnementales analysées. Dans les milieux naturels, elles interagissent avec la matière organique macromoléculaire, les phases minérales et les phases métalliques, formant des agrégats dont la taille est dépendante des caractéristiques physico-chimiques rencontrées dans les matrices environnementales.

L'analyse de cette fraction organique nécessite la séparation des molécules du reste de la matrice. Trois procédés d'extraction ont été utilisés lors de ce travail : un pour les matrices solides (sédiments de rivière, poussières de routes, charbon, matières en suspension...), un procédé pour les matrices organiques liquides ou visqueuses (goudron de houille) et un pour les matrices aqueuses (eaux, hydro-extraits).

II.1.1. Extraction de la MO contenue dans les matrices solides.

II.1.1.a. Préparation des échantillons.

Avant d'être extraite, les matrices solides ont été lyophilisées, tamisées à 2 mm (la fraction supérieure à 2 mm n'a pas été analysée) à l'aide d'un tamis en acier inoxydable puis broyées. Le broyage permet d'homogénéiser la granulométrie de l'échantillon afin d'augmenter la surface de contact entre les échantillons et le solvant organique lors de l'étape d'extraction, améliorant ainsi le rendement d'extraction.

II.1.1.b. Extraction de la MO soluble dans les solvants organiques.

(1) Principe d'extraction.

La matière organique soluble contenue dans les matrices solides broyées est extraite de manière automatique au moyen d'un extracteur automatique sous pression ASE 200 commercialisé par Dionex. Cet appareil permet d'extraire la matière organique à haute pression et forte température ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité des molécules organiques et du solvant, minimisant ainsi le temps d'extraction et la quantité de solvant utilisée.

Les échantillons sont introduits dans des cellules en acier démontables constituées d'un cylindre fermé par deux embouts permettant l'entrée de solvant propre à un bout de la cellule et la sortie de l'extrait organique par l'autre bout. L'appareil est constitué de deux tourniquets, l'un pour les cellules d'extraction, l'autre pour les flacons récupérateurs contenant les extraits organiques. Un bras mécanique assure le transfert des cellules d'extraction du tourniquet vers le four (Figure III.6). Celui-ci permet de fixer la température d'extraction et de maintenir la cellule dans une enceinte sous pression pour éviter tout risque lors de la montée en pression dans la cellule.

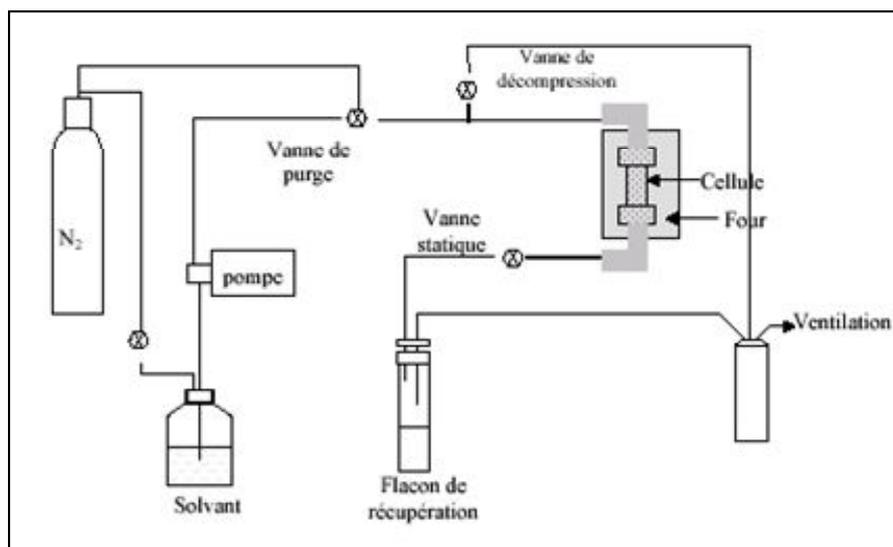


Figure III. 6 : Représentation du schéma de fonctionnement de l'extracteur automatique Dionex ASE 200.

Le solvant d'extraction est injecté dans la cellule jusqu'à obtenir la pression sélectionnée par l'opérateur. La pression et la température sont maintenues le temps de l'extraction puis l'extrait organique est chassé de la cellule d'extraction vers le flacon de récupération par un flux de solvant frais. Les dernières traces de solvant présentes dans les tubulures et dans la cellule d'extraction sont alors chassées par un flux d'azote vers le flacon de récupération.

(2) Mode opératoire.

Pour chaque extraction, la cellule d'extraction composée du tube en acier et de ses deux bouchons est nettoyée à l'eau additionnée d'un tensioactif, puis rincée à l'eau et à l'éthanol. Une fois séchée, la cellule est montée. Un filtre en fibre de verre de porosité $0,7 \mu\text{m}$ (Wathman GF/F) est ajouté en bas de la cellule, ainsi que des billes en verre d'un diamètre de 2 mm. Le filtre évite le colmatage de l'évacuation de la cellule et des tubulures et les billes empêchent la matrice solide de s'agglomérer, favorisant une bonne circulation du solvant. Cet ensemble est extrait une première fois à l'extracteur automatique par un mélange dichlorométhane : méthanol (1 : 1, v : v) à 150°C et sous 100 bar, afin de nettoyer la cellule avant extraction. Une fois propre, les extractions des phases solides sont réalisées avec du dichlorométhane à 100°C et sous 130 bar. Le nombre de cycles d'extraction est fonction de la matrice analysée. Pour les matrices riches en matière organique telles que les charbons, les

suies de voiture, il est nécessaire de faire 5 cycles d'extraction voir plus, jusqu'à ce que l'extrait soit incolore.

Les phases organiques sont ensuite rassemblées, le volume est diminué en faisant passer un flux d'azote (7 psi) dans les flacons en les maintenant à une température de 35°C. Ces conditions sont obtenues en utilisant un évaporateur automatique Turbovap LV. Le volume de la solution organique est alors fixé à 10, 20 ou 50 mL, en fonction de la richesse de l'extrait, à l'aide de fioles jaugées. Un volume déterminé (0,5 ou 1 mL) est alors prélevé, transféré dans un flacon préalablement pesé, puis mis à sec sous un flux d'azote. Cette manipulation permet de déterminer le taux d'extrait organique en mg d'extrait organique par gramme de matrice ou bien en pourcentage de la matrice.

II.1.2. Extraction des matrices organiques visqueuses.

Les matrices organiques visqueuses telles que les goudrons de houille ne peuvent pas être extraites au moyen d'un extracteur automatique car elles risquent de contaminer l'appareil étant donnée la forte quantité de molécules mobilisables aux solvants organiques. Les goudrons de houille et les matrices assimilées analysés lors de ce travail de thèse ont été extraits par le dichlorométhane au reflux de ce solvant à pression atmosphérique (Figure III.7).

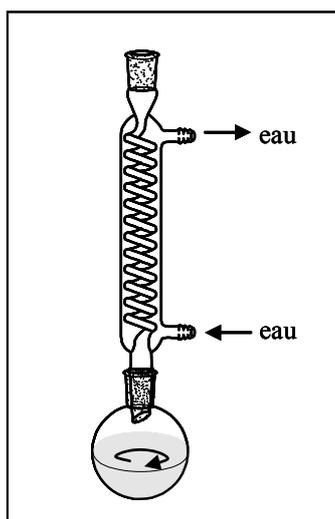


Figure III. 7 : Schéma du montage expérimental mis en place pour l'extraction des matrices organiques visqueuses.

Pour cela la matrice organique est placée, dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, en présence de 100 mL de dichlorométhane. Le système est chauffé au reflux du dichlorométhane pendant une heure. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sous vide d'air à travers un filtre en fibre de verre de porosité 0,7 μm (Wathman GF/F).

Le volume de la phase organique obtenue après filtration est fixé à 250 mL au moyen de fioles jaugées. Le taux d'extrait organique est déterminé de la même manière que pour les matrices solides (cf II.1.1.b.).

II.1.3. Extraction de la MO contenue dans les matrices aqueuses.

II.1.3.a. Principe de l'extraction.

La matière organique contenue dans les phases aqueuses doit être transférée dans une phase liquide organique pour être analysable par CPG-SM. L'extraction de ces molécules est basée sur leur caractère hydrophobe qui leur confère une grande affinité pour les phases organiques hydrophobes. La première méthode mise en place a été l'extraction liquide – liquide pour laquelle la phase organique est une phase liquide. Cette méthode consommant de grandes quantités de solvant, elle n'a pas été appliquée à nos échantillons.

Une autre approche a été développée où la phase organique hydrophobe permettant l'extraction est une phase solide, communément appelée extraction sur phase solide (EPS). Plusieurs supports ont été développés comprenant des matrices 100 % organiques et des matrices minérales greffées avec des groupements organiques hydrophobes. Cette technique a été développée puis appliquée à l'analyse d'eau en utilisant des disques de silice greffée avec des chaînes hydrocarbonées comprenant 18 atomes de carbone.

II.1.3.b. Mode opératoire.

(1) Préparation de la phase liquide.

Avant d'extraire la MO contenue dans une eau, celle-ci est filtrée à 0,7 μm avec un filtre en fibre de verre (Wathman GF/F). Cette étape est nécessaire pour éviter de colmater le disque d'extraction.

(2) Préparation de la phase solide.

Le support d'extraction en phase solide utilisé correspond au kit fourni par Supelco. Il se compose d'une fiole de 1 L, munie d'un système permettant d'aspirer sous vide, d'un repose-disque et d'un vase de 350 mL (Figure III.8). Le disque d'extraction en phase solide (EPS) ne peut pas être utilisé tel quel, il est nécessaire de le nettoyer et de le conditionner avant utilisation. Une fois que le montage est en place, le disque est nettoyé avec 20 mL de dichlorométhane. Le solvant est élué en branchant l'aspiration qui est maintenue pendant cinq minutes pour bien éliminer toute trace de solvant. Le disque est alors conditionné avec du méthanol (15 mL) et de l'eau distillée (30 mL). Il ne faut pas que le disque soit mis à sec une fois que le méthanol a commencé à éluer sinon l'extraction ne sera pas optimale. Alors qu'il reste de l'eau au-dessus du disque, l'aspiration est coupée puis le flacon de collection est changé. L'aspiration est relancée et l'échantillon est ajouté avant que le disque ne soit à sec.

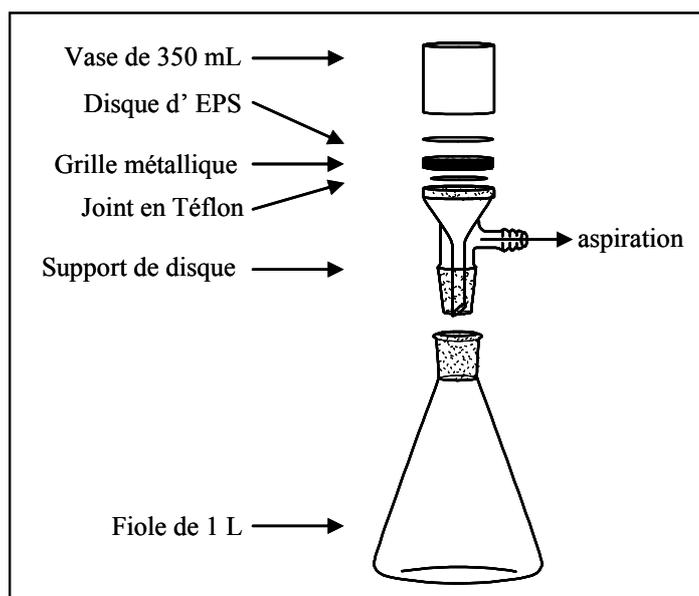


Figure III. 8 : Schéma du montage expérimental mis en place pour les expériences d'extraction sur phase solide.

(3) Extraction de la MO contenue dans l'eau.

Pendant le conditionnement du disque de SPE, le pH de l'échantillon d'eau à analyser est fixé à 1 avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % en masse. Un surfactant est alors ajouté à l'eau pour éviter aux chaînes hydrocarbonées greffées sur la silice de se condenser, diminuant ainsi la surface hydrophobe disponible. Le surfactant ajouté est de

l'isopropanol ou 2-propanol, il est ajouté dans les proportions suivantes : échantillon : surfactant (10 : 1 ; v : v). Le système est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique.

L'échantillon d'eau à extraire est versé dans le vase de 350 mL, juste après l'étape de conditionnement au méthanol et à l'eau distillée avant que le disque ne soit à sec. Une fois que l'échantillon est passé, l'aspiration est maintenue pendant trente secondes. Le flacon collecteur de 1 L est changé, puis le disque est mis en contact avec 20 mL de dichlorométhane. Après une minute de mise en contact, l'aspiration est branchée et la phase organique est éluée dans le flacon collecteur. Elle est ensuite transférée dans un erlenmeyer de 100 mL dans lequel elle est séchée par du Na₂SO₄. Le sulfate de sodium hydraté est enlevé par filtration sous vide à travers un filtre en fibre de verre de 0,7 µm (Wathman GF/F). Le volume de la phase organique obtenue est diminué sous courant d'azote sans mettre la fraction à sec. L'ajout de standards internes dans cette solution permet de quantifier les molécules cibles lors de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par spectrométrie de masse.

II.2. Fractionnement de l'extrait organique.

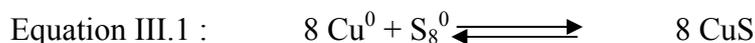
Les phases organiques obtenues après extraction des matrices solides et visqueuses contiennent un large panel de molécules organiques présentant différentes polarités, différentes structures et différentes tailles. Il est difficile d'analyser directement ces phases organiques sans endommager sérieusement les colonnes chromatographiques et les spectromètres de masse, de plus les chromatogrammes obtenus, de part leur complexité, sont difficilement exploitables. Les extraits organiques suivent donc un fractionnement en trois étapes en amont de l'analyse chromatographique.

II.2.1. Elimination du soufre élémentaire.

II.2.1.a. Principe.

En fonction des matrices solides extraites, les extraits organiques peuvent contenir du soufre élémentaire S₈. S'il est analysé en CPG-SM, le soufre S₈ risque d'abîmer le spectromètre de masse et de rendre une partie des résultats inexploitable.

Le soufre S_8 est éliminé du milieu par réaction avec le cuivre Cu^0 . Le cuivre est oxydé par le soufre en Cu^{2+} alors que le soufre est réduit par le cuivre en S^{2-} . Il résulte de cette réaction, régi par l'équation III.1, la formation d'un précipité noir de sulfure de cuivre CuS .



II.2.1.b. Mode opératoire.

Le cuivre utilisé pour cette opération est sous forme de copeaux. Ceux-ci sont nettoyés avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % en masse pendant 15 minutes. Les copeaux sont ensuite rincés à l'eau jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Puis les copeaux sont nettoyés à l'éthanol et au dichlorométhane. Ils sont alors introduits dans les flacons d'extrait organiques. Après une nuit, l'extrait organique est filtré. Le filtrat est transféré dans un flacon en verre puis le volume est diminué sous flux d'azote léger. Le volume de l'extrait est fixé à l'aide d'une fiole jaugée, le volume étant choisi en fonction de la richesse de l'extrait organique.

II.2.2. Chromatographie liquide.

A ce stade l'extrait organique contient des macromolécules naturelles riches en fonctions chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, amine...), des macromolécules aromatiques provenant de la formation des suies (procédés de combustion), des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques ainsi qu'un cortège de molécules ayant un squelette hydrocarboné et portant un ou plusieurs hétéroatomes (N, O, S...). Toutes ces molécules sont séparées par chromatographie liquide.

II.2.2.a. Principe de la chromatographie liquide.

Les extraits organiques correspondent à un mélange moléculaire complexe solubilisé dans un solvant organique. Les molécules sont mises en contact avec une phase solide. Leur degré d'affinité avec cette phase solide dépend de leur taille, de leur structure, de leur polarité et de leur cortège électronique. Un solvant est alors élué au travers de la phase solide. Les molécules qui présentent plus d'affinité pour la phase mobile (le solvant) que pour la phase stationnaire (la phase solide) sont éluées avec la phase mobile. Cette technique permet donc

de séparer les molécules organiques en fonction de la taille, de la polarité, du cortège électronique, de la configuration.

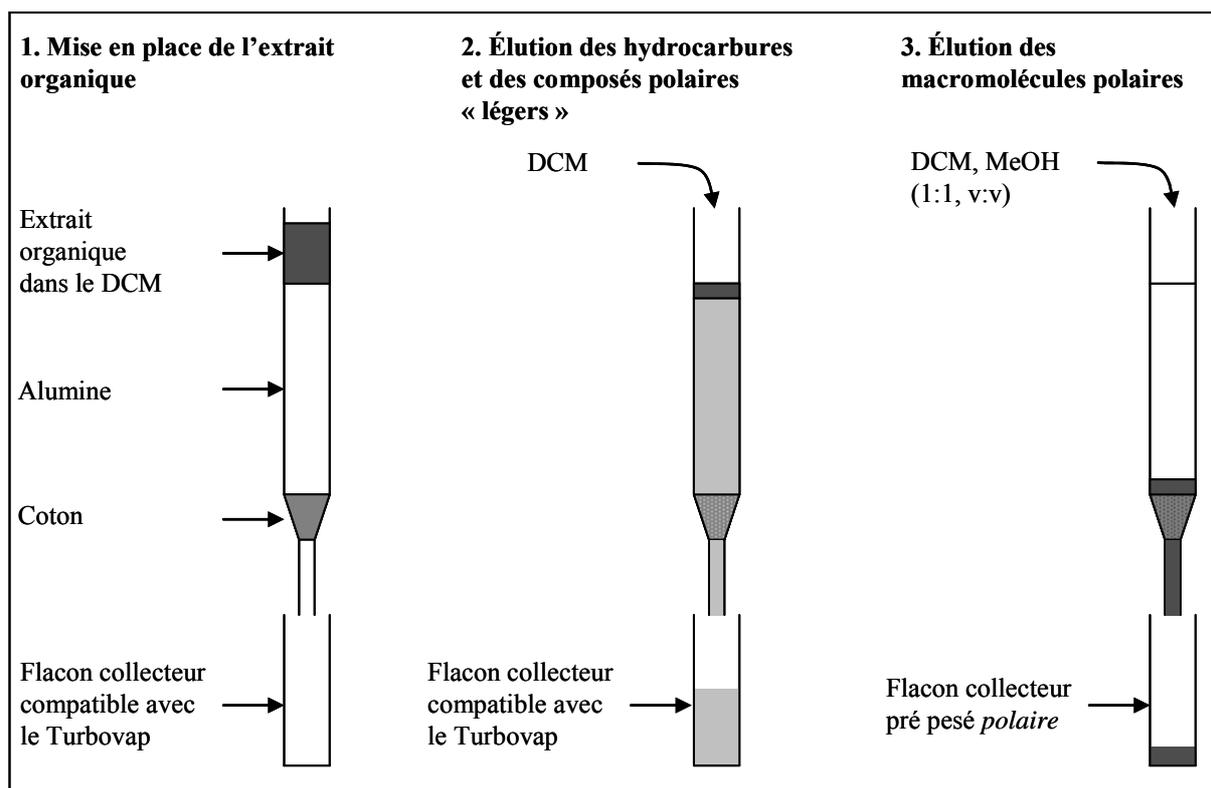
Cette technique de séparation est employée avec deux phases mobiles différentes. La première est l'alumine qui permet de séparer les macromolécules polaires des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et des molécules polaires. La deuxième phase solide est la silice qui permet de séparer les hydrocarbures et les molécules polaires selon leur polarité.

II.2.2.b. Fractionnement sur alumine.

En fonction du volume de la solution mère et de la richesse de l'extrait, tout ou une partie de l'extrait organique qui n'a pas été séché est séparé par chromatographie liquide. La masse maximum d'extrait qui peut être utilisée pour être séparé par chromatographie liquide selon le protocole expérimental utilisé est de 30 mg, au-delà, les colonnes chromatographiques sont saturées et la séparation n'est plus assurée.

La première étape utilise de l'alumine comme phase solide et permet de séparer les macromolécules polaires des hydrocarbures et des molécules polaires plus légères. La phase solide est d'abord rincée avec du cyclohexane, du méthanol (MeOH) et du dichlorométhane (DCM) afin d'enlever toute trace de matière organique due à la fabrication et au conditionnement de l'alumine. La phase solide est ensuite séchée une nuit à 125°C avant utilisation. L'alumine ainsi préparée est mise dans une pipette pasteur équipée d'un bouchon en coton et préalablement nettoyée.

L'extrait organique dilué dans le DCM est transféré du flacon à la tête de colonne avec une pipette pasteur. Le flacon est nettoyé avec le DCM. L'éluat (correspondant au mélange d'hydrocarbures et de molécules polaires légères) est récupéré dans un flacon adapté au Turbovap. Le DCM est ajouté jusqu'à ce que l'éluat soit incolore. Les macromolécules polaires sont ensuite élués en augmentant la polarité de la phase mobile grâce à un mélange DCM : MeOH (1 : 1, v : v) (Figure III.9).



Lors de ces deux phases de chromatographie liquide, certaines molécules ne sont pas éluées par le mélange DCM : MeOH (1 : 1, v : v) et restent dans les colonnes chromatographiques.

II.2.2.c. Echange de solvant.

La première fraction obtenue après passage sur colonne d'alumine (hydrocarbures et composés polaires légers) est diluée dans le dichlorométhane. Cependant, la première phase mobile utilisée lors de la deuxième étape de fractionnement est le cyclohexane qui est de polarité inférieure. Il est donc nécessaire de remplacer le DCM par le cyclohexane et ce, sans mettre à sec la fraction pour limiter l'évaporation des molécules les plus volatiles.

Le volume du mélange contenant les hydrocarbures et les composés polaires légers est diminué par évaporation au Turbovap jusqu'à atteindre environ 10 mL, puis 40 mL de cyclohexane sont ajoutés dans le flacon. Le volume de la phase organique est alors réduit par évaporation au Turbovap jusqu'à un volume d'environ 10 mL. Comme la température d'ébullition du DCM est inférieure à celle du cyclohexane, le DCM s'évapore préférentiellement. L'opération est répétée deux fois. L'efficacité de l'échange de solvant est

vérifiée en mettant le flacon au réfrigérateur à 4°C. A cette température, le DCM est liquide alors que le cyclohexane est solide. Si une phase liquide persiste, une étape supplémentaire d'échange de solvant est effectuée.

II.2.2.d. Fractionnement sur silice.

La silice utilisée pour cette étape de fractionnement est pré-conditionnée de la même manière que l'alumine. Le mélange contenant les hydrocarbures et les molécules polaires légères dilué dans le cyclohexane est injecté en tête de colonne de silice. Le cyclohexane permet d'éluer les molécules ayant un squelette hydrocarboné (ne comprenant que du carbone et de l'hydrogène) principalement saturé (pas ou peu d'électrons π). L'éluat contenant ces molécules est récupéré dans un flacon préalablement pesé portant l'appellation *aliphatique*.

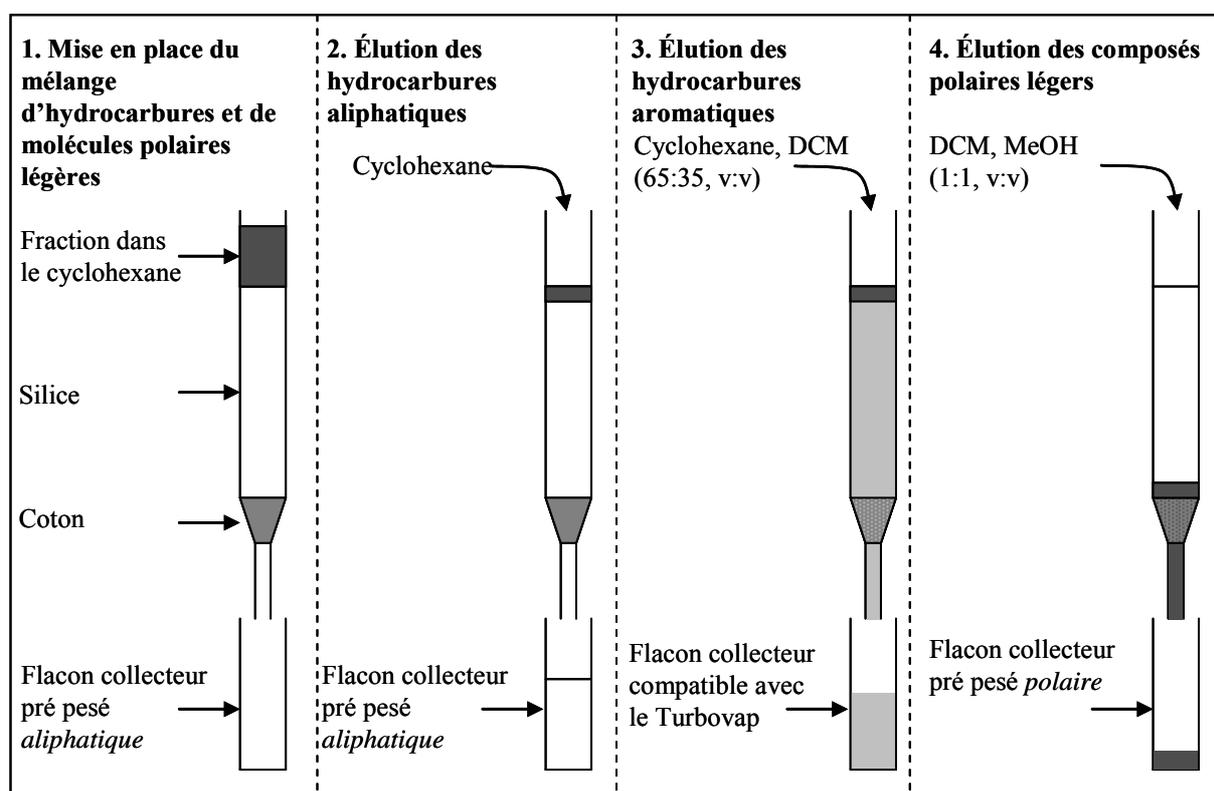


Figure III. 10 : Représentation schématique de l'étape de fractionnement sur silice.

Une fois la fraction aliphatique éluee (5ml de cyclohexane), la polarité du solvant est augmentée en utilisant un mélange cyclohexane : DCM (65 : 35, v : v). L'augmentation de la polarité de la phase mobile permet d'éluer les molécules hydrocarbonées portant des structures contenant des électrons π délocalisés. C'est le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Cette phase mobile permet aussi d'éluer les oxaarènes et les thiaarènes qui sont

des molécules aromatiques contenant un atome d'oxygène ou de soufre intracyclique, respectivement. C'est le cas du dibenzofurane, des benzonaphtofuranes, du dibenzothiophène et des benzonaphtothiophènes. Ces molécules constituent la fraction aromatique. La fraction est complètement éluée quand le solvant devient incolore.

La polarité de la phase mobile est encore augmentée en utilisant un mélange DCM : MeOH (1 : 1, v : v). Aussitôt le changement de phase mobile effectué, le flacon de réception est changé pour le flacon portant l'appellation *polaire* contenant déjà la fraction polaire obtenue lors du fractionnement sur alumine. La phase mobile est alors ajoutée jusqu'à ce que l'éluat redevienne incolore (Figure III.10).

Les flacons portant l'appellation *aliphatique* et *polaire* sont mis à sec avec un léger courant d'azote. Le volume de la fraction aromatique est diminué par évaporation au Turbovap. Il est alors fixé en utilisant une fiole jaugée. Un volume déterminé est prélevé afin de déterminer la masse de la fraction aromatique sans sécher la totalité de cette fraction. L'ensemble du protocole expérimental concernant l'analyse de la matière organique contenue dans des matrices solides et des matrices organiques liquides et visqueuses, de l'extraction jusqu'à l'analyse, est schématisé Figure III.11.

En fonction des masses obtenues, les différentes fractions *aromatique*, *aliphatique* et *polaire* voient leur volume fixé de manière à obtenir des solutions dont le titre massique est d'environ 4 mg/mL.

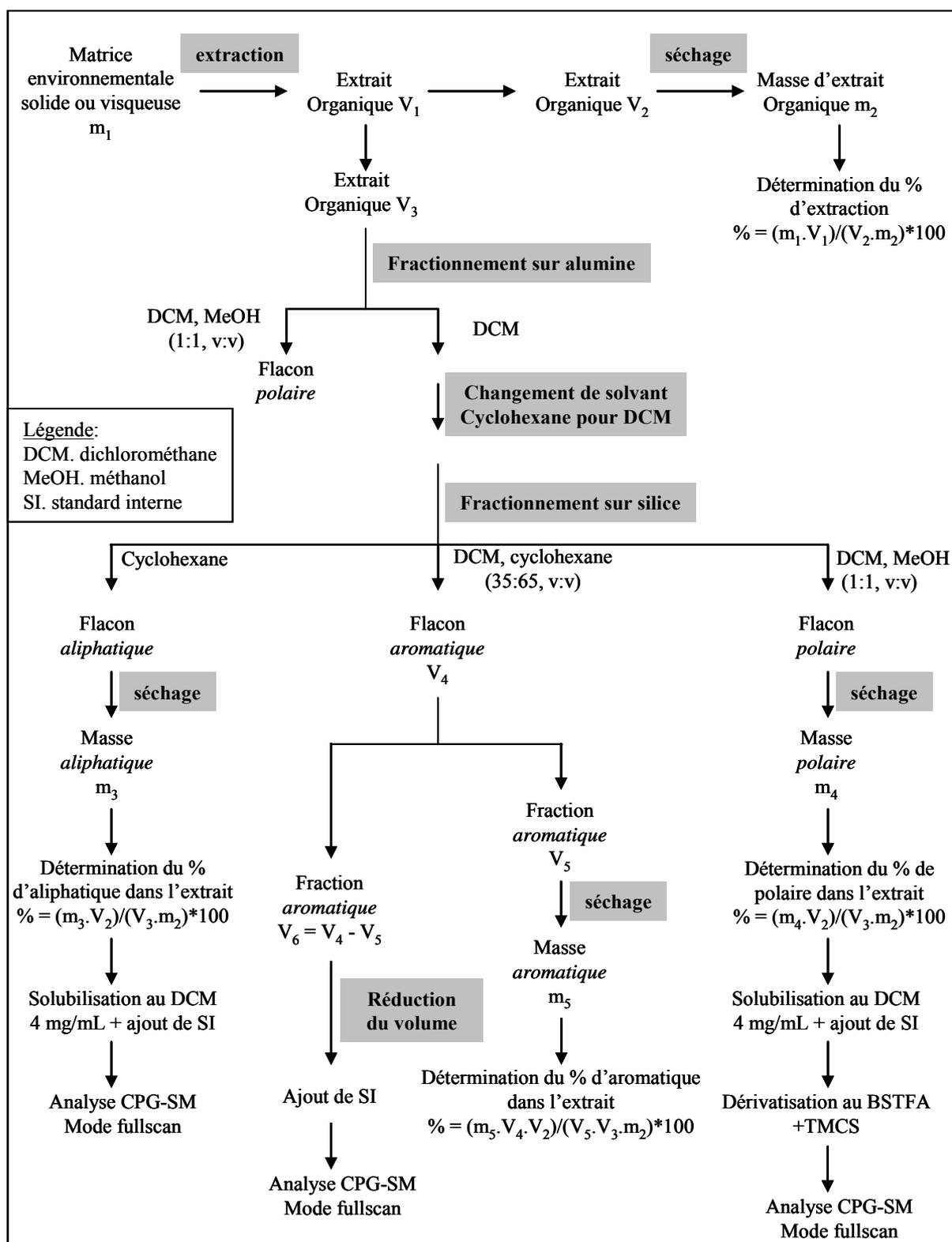


Figure III. 11 : Représentation schématique du protocole de fractionnement des extraits organiques.

II.3. Expérience d'hydro-extraction.

Cette expérience a été menée de manière à étudier la répartition des micropolluants organiques entre les phases particulaires, colloïdales et dissoutes de la matière sédimentaire mobilisable à l'eau. Une telle approche permet d'analyser les risques toxicologiques liés à la mise en suspension du sédiment. Le sédiment provenant du siphon (ouvrage permettant aux eaux de la Fensch de rejoindre la Moselle en passant sous le canal qui dessert le port industriel de la vallée de la Fensch) a été hydro-extrait à l'eau milli-Q. La phase aqueuse obtenue a alors été filtrée et ultrafiltrée de manière à récupérer les fractions particulaire, colloïdale et dissoute. Chacune de ces fractions a été analysée en terme de teneur en carbone organique dissous, en terme d'aromaticité afin de déterminer le pourcentage de carbone impliqué dans des structures aromatiques et en terme de composition moléculaire par extraction sur phase solide.

II.3.1. Hydro-extraction du sédiment.

Le sédiment lyophilisé et tamisé à 2 mm (50 g) a été placé dans un flacon en verre de 250 mL avec 200 mL d'eau milli-Q. L'expérience a été menée sur 600 g de sédiment ce qui représente 12 flacons de 250 mL. Ces 12 flacons ont été agités pendant trois heures à température ambiante avec un système d'agitation orbitale automatique Heidolph REAX 2. Après agitation les milieux réactionnels (eau + sédiment) ont été transférés dans deux fioles Erlenmeyer de 2 L. Après séparation des phases par décantation, la phase aqueuse est filtrée sous vide d'air sur un filtre en fibre de verre de porosité 0,7 μm (Wathman GF/F).

II.3.2. Fractionnement par ultrafiltration tangentielle.

L'ultrafiltration tangentielle est une technique de séparation non dénaturante des macromolécules en suspension dans un liquide. La séparation des molécules est assurée par la différence de pression osmotique de parts et d'autres de la membrane d'ultrafiltration (Figure III.12). Les molécules dont la taille est inférieure au seuil de coupure passent au travers de la membrane afin d'équilibrer leurs concentrations dans le rétentat et le filtrat. Comme le filtrat est évacué immédiatement, la concentration d'une molécule donnée dans le filtrat reste

toujours inférieure à sa concentration dans le rétentat provoquant son passage à travers la membrane.

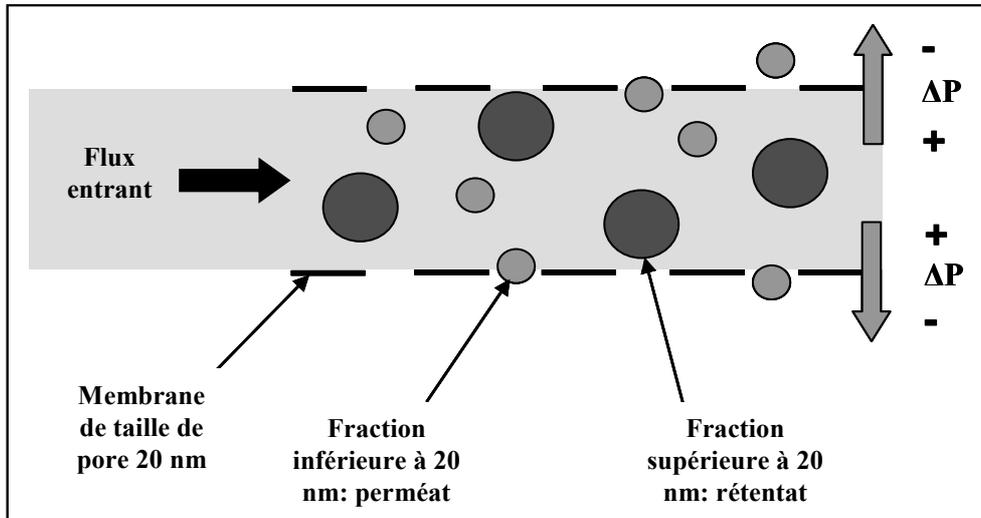


Figure III. 12 : Schéma du principe de l'ultrafiltration tangentielle.

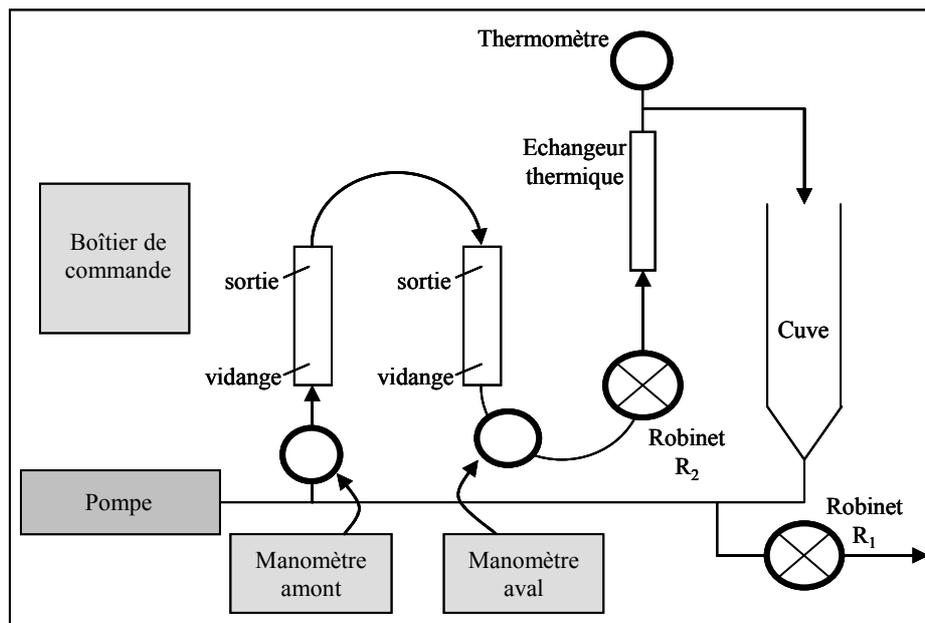


Figure III. 13 : Représentation schématique de l'unité d'ultrafiltration.

L'unité d'ultrafiltration (Figure III.13) se compose d'une cuve dans laquelle est placé l'échantillon aqueux à ultrafiltrer, d'une pompe permettant de faire circuler l'échantillon aqueux dans le montage, d'un boîtier électrique, de deux manomètres permettant de lire la pression en amont et en aval des membranes d'ultrafiltration, de deux supports de membrane, d'un échangeur thermique relié à un circuit d'eau réfrigérée, d'un thermomètre et de deux robinets de vidange. Le support de membrane d'ultrafiltration (Figure III.14) est composé

d'un tube en acier inoxydable dans lequel se trouve la membrane. Il est pourvu d'une entrée, de deux sorties et d'un robinet de vidange.

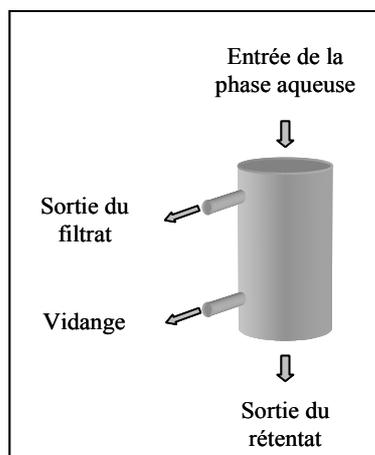


Figure III. 14 : Représentation schématique du support de membrane d'ultrafiltration.

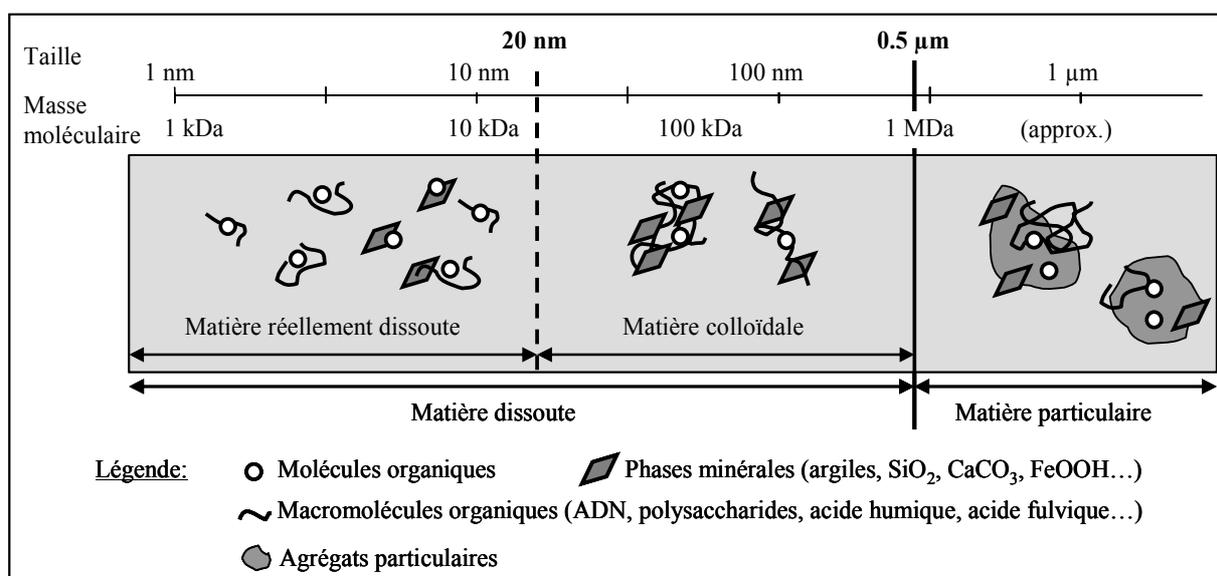


Figure III. 15 : Représentation schématique de la partition entre les phases particulaire, colloïdale et dissoute.

La phase aqueuse (filtrat 0,7 µm) a été ultrafiltrée en utilisant une membrane minérale dont la porosité est de 0,5 µm. Le rétentat 0,5 µm correspond à la fraction particulaire. Le filtrat 0,5 µm contient la matière dissoute. Il est ultrafiltré en utilisant une membrane minérale dont la porosité est de 20 nm. Le rétentat 20 nm correspond à la fraction colloïdale et le filtrat 20 nm correspond à la fraction dite dissoute (Figure III.15). Ces coupures ont été choisies par souci expérimental et parce que différents auteurs définissent les coupures particulaire – colloïdale et colloïdale – dissous pour ces valeurs. Cependant les substances naturelles n'ont

pas toutes le même comportement physicochimique et séparer ces fractions sur la base de la taille reste une approximation. De plus la répartition des macromolécules et des assemblages supramoléculaires de part et d'autre des ports des membranes d'ultrafiltration est gouvernée par des équilibres. Cela signifie qu'une partie des espèces colloïdales et dissoutes restent dans la fraction particulaire et qu'une partie des espèces dissoutes reste dans la fraction colloïdale.

II.3.3. Mesure du carbone organique dissous.

La mesure du carbone organique dissous a été effectuée à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050A couplé à un passeur d'échantillon ASI 5000A. Cette mesure est effectuée de manière indirecte. Tout d'abord la concentration du carbone total dissous (CTD) est déterminée par oxydation thermique. Puis la concentration en carbone inorganique dissous (CID) est déterminée par oxydation chimique à l'acide phosphorique. La teneur en carbone organique dissous (COD) est déterminée par la différence entre le CTD et le CID. Ce protocole expérimental correspond à la norme NF EN 1484 de 1987.

II.3.4. Détermination du degré d'aromaticité.

Le pourcentage de carbone organique entrant dans des motifs aromatiques (degré d'aromaticité) est obtenu par la mesure de l'absorbance UV spécifique effectuée à 254 nm $SUVA_{254}$. Cette absorbance a été mesurée avec un spectrophotomètre Jenway 6405 avec une cellule en quartz. La valeur du $SUVA_{254}$ correspond au rapport de l'absorbance sur la valeur du carbone organique dissous (mg/L) multiplié par 100. Cette valeur est corrélée au degré d'aromaticité de la matière organique selon l'équation III.2 (Weisharr et al., 2003) :

$$\text{(Equation III.2) \% aromaticité} = 6.52 * SUVA_{254} + 3.63$$

II.3.5. Extraction de la matière organique.

Le protocole d'extraction sur phase solide décrit au § 1.3 a été appliqué aux trois solutions obtenues par ultrafiltration. Chaque expérience a été menée deux fois. Le pH de la solution est fixé à 1 avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 % en masse. Après agitation, 25 mL d'isopropanol sont ajoutés dans la solution puis l'agitation est

maintenue pendant 5 minutes. La matière organique contenue dans la solution est alors extraite par extraction sur phase solide.

Le volume des phases organiques obtenues après élution des disques d'extraction sur phase solide est diminué sous un léger courant d'azote jusqu'à un volume d'environ 200 μL . Les standards internes sont alors ajoutés à ces solutions. 100 μL de ces solutions sont transférés dans un flacon passeur muni d'une restriction de 200 μL . Le volume est diminué sous un léger courant d'azote puis complété avec une solution de BSTFA + TMCS (99 : 1 ; v : v). Après 15 minutes à 60°C, les solutions sont analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à spectromètre de masse.

II.4. Analyses moléculaires

II.4.1. La séparation par chromatographie en phase gazeuse.

II.4.1.a. L'appareillage.

Les trois différentes fractions *aromatique*, *aliphatique* et *polaire* correspondent encore à des mélanges complexes de molécules. La détermination à l'échelle moléculaire de la composition de la matière organique nécessite une nouvelle étape de fractionnement chromatographique. Ce fractionnement est effectué par une chromatographie en phase gazeuse. Les analyses chromatographiques ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard HP 5890 série II couplé à un passeur d'échantillon Hewlett-Packard HP G1512A ou en utilisant un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technology 6890 N couplé à un passeur d'échantillon Agilent Technology 7683. Ces deux appareils sont équipés d'un injecteur Split-Splitless maintenu à une température de 300°C. La séparation chromatographique est réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue DB-5 J&W Scientific (longueur : 60 m ; diamètre: 0,25 mm ; épaisseur de film : 0,1 μm) à phase non polaire (5% phényl-méthylpolysiloxane) selon le programme de température suivant: 60°C-130°C à 15°C/min, 130°C-300°C à 3°C/min, palier de 15 min à 300°C, le débit d'hélium étant constant à 1 ml/min.

II.4.1.b. Analyse des fractions polaires.

(1) Principe de la dérivation.

La phase stationnaire dont est garnie la colonne capillaire est un polymère de polysiloxane greffé avec des groupements méthyle et phényle. Cette phase stationnaire peut interagir avec les molécules polaires ayant des groupements oxygénés possédant un hydrogène selon des liaisons hydrogène. Ce type d'interaction augmente l'affinité de ces molécules pour la phase stationnaire diminuant ainsi l'efficacité de la séparation chromatographique et donc la possibilité d'analyser les molécules portant des fonctions alcool ou des groupements acides carboxyliques. L'analyse de ces molécules nécessite une réaction de dérivation qui correspond à la silylation des groupements oxygénés. Le réactif utilisé est une combinaison de N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) et de triméthylchlorosilane (TMCS) distribué par Supelco. Ce réactif permet de protéger les groupements alcools et acides carboxyliques sous la forme de triméthylsilyl éthers et de triméthylsilyl esters, respectivement (Figure III.16).

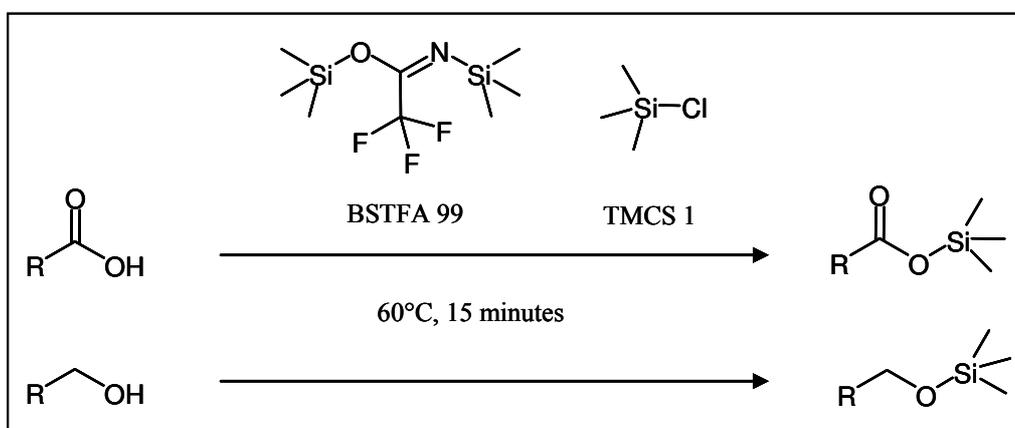


Figure III. 16 : Réaction de dérivation des acides carboxyliques et des alcools en leur triméthylsilyl ester et éther correspondants.

(2) Mode opératoire pour la dérivation.

Après l'étape de chromatographie sur silice, la fraction *polaire* est séchée puis diluée dans du DCM à une concentration de 4 mg/mL. 100 μL de cette solution sont prélevés puis transférés dans un flacon passeur de 1,5 mL muni d'une restriction de 200 μL . La solution est mise à sec sous un léger courant d'azote puis elle est reprise par 100 μL du mélange de

BSTFA + TMCS. Le flacon est ensuite placé dans une étuve à 60°C pendant 15 minutes pour accélérer la cinétique de la réaction de silylation. Après ces 15 minutes, la solution est prête à être analysée.

II.4.2. La détection par spectrométrie de masse.

La détection est assurée par un spectromètre de masse Hewlett-Packard HP 5971A couplé au chromatographe Hewlett-Packard HP 5890 série II ou par un spectromètre de masse Agilent Technology 5973 Inert Mass Selective Detector couplé au chromatographe Agilent Technology 6890 N. Dans les deux cas, le chromatographe est couplé au spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée à 300°C. Le gaz vecteur est éliminé par pompage (le vide dans le spectromètre de masse est inférieur à 10^{-5} Torr) alors que les molécules arrivant successivement dans la chambre d'ionisation sont bombardées par un faisceau d'électrons à 70 eV (Figure III.17). Les molécules s'ionisent en une espèce chimique très instable nommée cation – radical ou ion moléculaire, qui se fragmente. La fragmentation n'est pas un processus aléatoire, les mécanismes de fragmentation sont gouvernés par des forces motrices allant dans le sens d'une stabilisation des fragments. Selon les mécanismes de fragmentation, les fragments peuvent être des radicaux, des cations ou des cations – radicaux. Seules les espèces portant une charge positive sont accélérées par le champ électrique qui focalise les espèces chimiques en un faisceau.

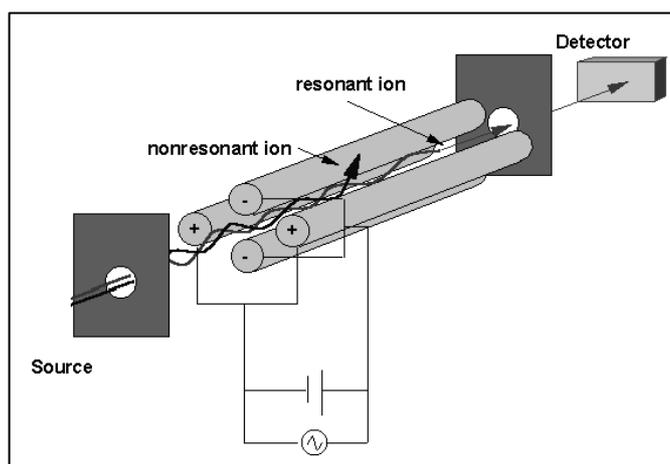


Figure III. 17 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse.

Ce faisceau passe au travers d'un champ magnétique obtenu à l'aide d'un quadripôle composé de deux pôles positifs et de deux pôles négatifs. Les ions, sélectionnés selon le

rapport masse/charge, vont ensuite frapper un détecteur (multiplicateur d'électron et amplificateur connectés à un système informatique d'acquisition). Cette technique d'analyse permet d'obtenir la répartition des fragments formés via l'ionisation et la fragmentation d'une molécule donnée. Cette répartition est un fragmentogramme. Il est caractéristique d'une molécule donnée (Figure III.18).

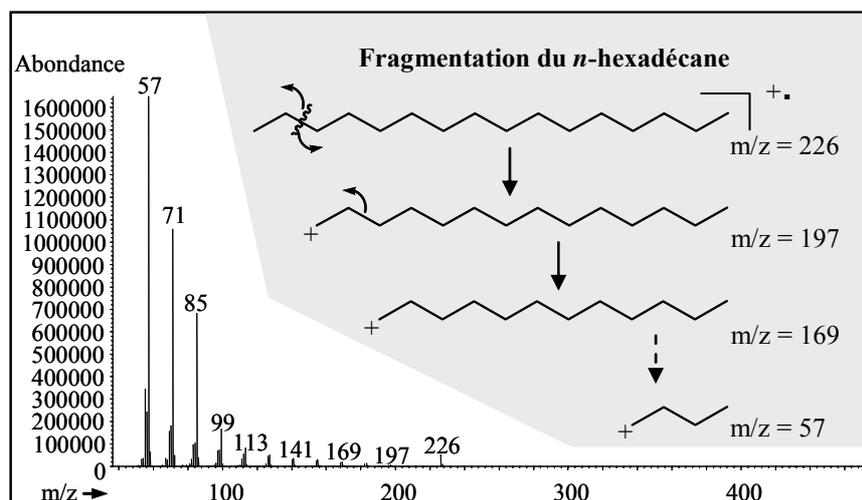


Figure III. 18 : Fragmentogramme et mode de fragmentation du *n*-hexadécane.

L'analyse par spectrométrie de masse peut se faire selon deux types d'acquisition. La première en mode *Fullscan* permet d'enregistrer les ions dont le rapport masse/charge est compris entre $m/z = 50$ et 450. Ce mode de détection permet d'analyser et d'enregistrer l'ensemble des ions produits par l'ionisation et la fragmentation des composés. Cette méthode est utilisée pour l'identification de composés présents dans les fractions à analyser. Les signaux obtenus sur le chromatogramme correspondent à la somme de tous les fragments composant le fragmentogramme de la molécule donnée. Le fragmentogramme est constitué de l'ion moléculaire, de l'ion caractéristique et des fragments générés après la collision avec les électrons. L'ion caractéristique est spécifique à chaque composé ou famille de composés et peut être identique à l'ion moléculaire. Ces spectres de masse et les temps de rétention des composés permettent d'identifier les molécules présentes sur les chromatogrammes.

Le deuxième mode d'acquisition de donnée est le mode *SIM* pour Single Ion Monitoring. Cette technique permet de régler le détecteur sur certains rapports masse/charge (m/z) lors de l'analyse. Ce mode de détection permet d'augmenter la sensibilité du détecteur et ainsi d'analyser avec plus de précision les distributions de certaines familles de composés.

II.4.3. La quantification par CPG-SM.

II.4.3.a. Méthode de l'étalon interne : principe.

La réponse du détecteur par spectrométrie de masse pour une molécule M est proportionnelle à la concentration de la molécule M dans la solution analysée. Cette proportionnalité se traduit par l'équation III.3 :

$$\text{(Equation III.3) Aire}_M = K_M \cdot C_M + \text{constante}$$

Dans cette équation, C est la concentration en mol/L ou g/L et K correspond au facteur de réponse. K et la constante sont fonctions du détecteur, de la molécule et de l'environnement de la molécule, c'est-à-dire les molécules qui entourent la molécule M. Les interactions entre la molécule à analyser et les autres molécules qui l'entourent sont nommées effet de matrice.

Le détecteur peut être calibré de manière à connaître les valeurs de K et de la constante, mais cette calibration n'est valable que pour des solutions présentant des compositions voisines de manière à avoir les mêmes effets de matrice.

L'intérêt de la quantification via la méthode de l'étalon interne est d'éliminer les incertitudes liées aux effets de matrice. Pour cela un standard interne (SI) est ajouté dans la solution à analyser. Le SI est une molécule, qui ne se retrouve pas dans la nature, chimiquement et structurellement proche de la molécule à analyser de manière à ce que ces deux molécules subissent les mêmes effets de matrice. L'équation III.3 peut être appliquée au SI et devient l'équation III.4 :

$$\text{(Equation III.4) Aire}_{SI} = K_{SI} \cdot C_{SI} + \text{constante}'$$

Le rapport de l'équation III.3 sur l'équation III.4 devient l'équation III.5 :

$$\text{(Equation III.5) Aire}_M / \text{Aire}_{SI} = K \cdot C_M / C_{SI} + \text{constante}''$$

Les deux molécules subissent des effets de matrice proches à identiques. Le facteur K qui représente le rapport des facteurs de réponse n'est plus fonction de l'environnement de la molécule M et du SI mais simplement de la molécule M, du SI et du détecteur. La calibration du détecteur avec des solutions dont les concentrations en molécule M et en SI sont connues permet d'obtenir les constantes K et constante'' qui serviront à la quantification de la molécule M dans les différentes matrices environnementales analysées.

Les constantes obtenues lors de la calibration ne sont valables que pour une molécule donnée, quantifiée avec un SI donné avec un spectromètre de masse donné fonctionnant sur un mode d'acquisition donné (Fullscan ou SIM). Changer l'un de ces paramètres modifie les constantes, il est donc nécessaire de mener les analyses quantitatives dans les mêmes conditions que les calibrations et de refaire régulièrement les calibrations pour pallier aux changements de paramètres du spectromètre de masse.

II.4.3.b. Molécules pures.

La calibration pour une molécule donnée nécessite d'avoir la molécule pure. Les molécules utilisées au laboratoire sont : 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP (naphtalène, acénaphène, acénaphylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène, benzo[g,h,i]pérylène). 5 molécules aromatiques oxygénées ont été également utilisées (dibenzofurane, fluorénone, périnaphténone, anthraquinone et benzanthrone) ainsi que deux molécules aromatiques azotées (carbazole et acridine). La solution de *n*-alcanes est composée des hydrocarbures allant du *n*-C₁₀ au *n*-C₄₀ sans le *n*-C₃₉ et contient aussi du pristane et du phytane. Sont aussi utilisés 6 acides *n*-alcanoïques (*n*-C_{12:0}, *n*-C_{14:0}, *n*-C_{16:0}, *n*-C_{18:0}, *n*-C_{20:0} et *n*-C_{24:0}) et deux *n*-alcanols (*n*-C_{22:0} et *n*-C_{28:0}). Enfin cinq stéroïdes sont également utilisés : l'épicoprostanol (5β-cholestan-3α-ol), le cholestérol (cholest-5-en-3β-ol), le cholestanol (5α-cholestan-3β-ol), le stigmastérol (24β-éthylcholest-5-en-3β-ol) et le stigmastanol (24β-éthyl-5α-cholestan-3β-ol).

II.4.3.c. Mode opératoire pour la calibration.

Trois types de solution de calibration ont été préparés. Le premier type de solution contient les *n*-alcanes plus le pristane et le phytane ainsi que les quatre *n*-alcanes perdeutérés en tant que standards internes. Cinq solutions de concentration croissante (0,5 ; 1 ; 2 ; 4 et 8 µg/mL) ont été préparées. Dans ces cinq solutions la concentration en SI est de 4 µg/mL. La calibration est donc valable pour des concentrations en molécule à quantifier comprises entre 0,5 et 8 µg/mL.

Le deuxième type de solution contient les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les cétones aromatiques, les azaarènes et le dibenzofurane ainsi que les cinq HAP perdeutérés en tant que SI. Six solutions de concentration croissante (0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 µg/mL) ont été préparées. Dans ces six solutions la concentration en SI est de 4 µg/mL. La calibration est donc valable pour des concentrations en molécule à quantifier comprises entre 0,5 et 8 µg/mL.

Le troisième type de solution contient les acides *n*-alcanoïques, les *n*-alcanols et les stéroïdes ainsi que les quatre *n*-alcanes perdeutérés et le cholestane d6 en tant que SI. Cinq solutions de concentration croissante (0,5 ; 1 ; 2 ; 4 et 6 µg/mL) ont été préparées. Dans ces cinq solutions la concentration en SI est de 4 µg/mL. La calibration est donc valable pour des concentrations en molécule à quantifier comprises entre 0,5 et 6 µg/mL.

Toutes ces solutions sont préparées en utilisant de la verrerie jaugée et du DCM comme solvant. Elles sont ensuite conservées au réfrigérateur à 4°C. Les deux premiers types de solution sont analysés directement en CPG-SM en mode fullscan. Le troisième type de solution comporte des molécules polaires et il est nécessaire de faire une réaction de dérivatisation en utilisant le BSTFA + TMCS en appliquant le mode opératoire décrit au § II.4.1.b. avant de les analyser en mode fullscan.

II.4.3.d. Mode opératoire pour l'analyse quantitative.

Les SI sont ajoutés en quantités connues dans les fractions *aromatique*, *aliphatique* et *polaire*. Les SI ajoutés dans la fraction *aliphatique* sont les *n*-alcanes perdeutérés en C₁₆, C₂₀, C₂₄ et C₃₀ et le cholestane d6. Les SI ajoutés dans la fraction *aromatique* sont le naphthalène d8, l'acénaphthène d10, le phénanthrène d10, le chrysène d12 et le pérylène d12. Les SI ajoutés

dans la fraction *polaire* sont les *n*-alcane perdeutérés en C₁₆, C₂₀, C₂₄ et C₃₀, le naphthalène d8, l'acénaphène d10, le phenanthrène d10, le chrysène d12, le perylène d12 et le cholestane d6. Ils y sont ajoutés avant la réaction de dérivatisation au BSTFA + TMCS.

Les solutions sont alors analysées par CPG – SM en mode fullscan. Les aires des molécules à quantifier et des SI sont récupérées en intégrant les signaux correspondant à ces molécules. Etant à volume constant, l'équation III.5 devient l'équation III.5' qui peut se transformer en équation III.5'' :

$$\text{(Equation III.5')} \text{ Aire}_M / \text{Aire}_{SI} = K \cdot m_M / m_{SI} + \text{constante''}$$

$$\text{(Equation III.5'')} m_M = (\text{Aire}_M / \text{Aire}_{SI} - \text{constante''}) \cdot m_{SI} / K$$

La masse de molécule M est obtenue en injectant les aires et la masse de SI dans l'équation III.5'' dont les constantes sont obtenues par calibration. Quelle que soit la molécule à quantifier, il faut choisir le standard interne le plus proche en termes de nature chimique et de temps de rétention (Table III.1). La masse déterminée correspond à la quantité de molécule M dans la fraction analysée. Pour obtenir la teneur en molécule par rapport à la matrice analysée, il faut corriger par les différents volumes et par la masse de matrice analysée.

La quantification n'est juste que pour les molécules dont l'équation de calibration a été déterminée donc pour les molécules disponibles au laboratoire. La quantification des autres molécules passe par l'approximation des coefficients de corrélation à partir des coefficients de molécules structurellement proches.

Standards Internes	Marqueurs Moléculaires
Naphtalène d8	Naphtalène et alkyl naphtalène
Acénaphène d10	Acénaphylène, acénaphène, fluorène, biphenyl, dibenzofurane et leurs formes alkylées
Phénanthrène d10	Phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, phényl-naphtalène, benzonaphthofurane, Me-phenanthrofurane, fluorénone, azafluorène, dibenzothiophène, sulfobenzide, C ₂ -naphthothiophène, anthrone, naphtopyrone, anthraquinone, leurs isomères et formes alkylées
Chrysène d12	Benzo(a)anthracène, triphénylène, chrysène, pyrenofuran, cyclopenta(def)phénanthronone, phénindione, phénanthropyranone, benzanthrone, naphtacènedione, cyanoanthracène, benzocarbazole, benzoacridine, benzonaphthothiophène, leurs isomères et formes alkylées
Pérylène d12	Benzo(b,j et k)fluoranthène, benzo(a et e)pyrène, pérylène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène, binaphthyl, cyclopentachrysénone, indenoanthracénone, benzonaphthacènedione et leurs isomères
Cholestane d6	Stérols, stanols, hopanes et terpanes tricycliques
<i>n</i> -C ₁₆ D ₃₄	Pristane, <i>n</i> -alcanes du C ₁₄ au C ₁₇ , C ₁₂ <i>n</i> -alcanol et C ₁₂ acide <i>n</i> -alcanoïque
<i>n</i> -C ₂₀ D ₄₂	Linear alkyl benzènes, néophytadiènes, phytane, <i>n</i> -alcanes du C ₁₈ au C ₂₂ , phytol, phytone, C ₁₄ à C ₁₇ <i>n</i> -alcanols et C ₁₄ au C ₁₆ acide <i>n</i> -alcanoïque
<i>n</i> -C ₂₄ D ₅₀	<i>n</i> -Alcanes du C ₂₃ au C ₂₆ , <i>n</i> -alcanols du C ₁₈ au C ₂₃ et acide <i>n</i> -alcanoïque du C ₁₇ au C ₂₂
<i>n</i> -C ₃₀ D ₆₂	<i>n</i> -Alcanes du C ₂₇ au C ₄₀ et <i>n</i> -alcanols du C ₂₄ au C ₃₀

Table III. 1 : Correspondance entre les molécules quantifiées et les standards internes.

**Quatrième partie : Approche multimoléculaire :
Principe et Applications.**

I. Classification des marqueurs moléculaires.

La matière organique des sédiments de rivière est composée de la somme des apports autochtones et allochtones. Aux apports allochtones naturelles (essentiellement issus des végétaux supérieurs et des micro-organismes) sont associés les apports allochtones anthropiques qui proviennent du lessivage des surfaces continentales, des retombées atmosphériques et des apports anthropiques directs intentionnels, tels que les rejets des stations d'épuration dont les traitements peuvent parfois être incomplets notamment lors des périodes de forts débits, ou accidentels. Dans la vallée de la Fensch, les apports anthropiques directs sont les rejets des stations d'épuration (STEP) industrielles des usines de Corus Rail à Hayange (1 STEP) et de Sollac Lorraine et Usinor Packaging à Hayange et à Sérémange (4 STEP) et à Ebange-Florange (6 STEP) ainsi que la station d'épuration domestique traitant les eaux usées du Val de Fensch (taux de couverture sur le bassin versant : 80 %).

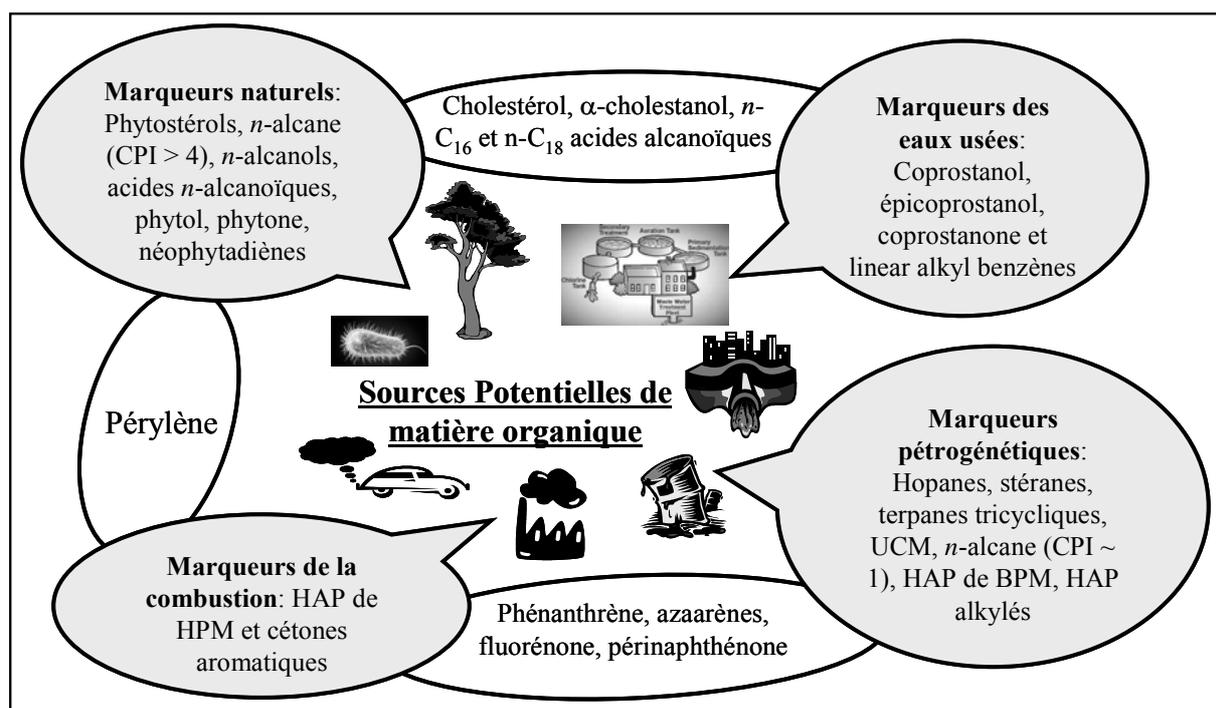


Figure IV. 1 : Représentation schématique de la répartition des marqueurs moléculaires.

Les molécules non liées par des interactions fortes aux macromolécules organiques et aux phases minérales sédimentaires ont été séparées par chromatographie en phase gazeuse couplée et identifiées par spectrométrie de masse (cf. partie III). Ces molécules ont été classées selon leurs origines (1) en marqueurs naturels, (2) en molécules issues des procédés de combustion, (3) en molécules provenant de matière organique fossile non brûlée ou

pétrogénétiques et (4) en marqueurs des eaux usées (Figure IV.1). Toutefois, certaines molécules peuvent être caractéristiques de plusieurs catégories. Dans ce dernier cas, elles ont été classées sous l'appellation : « non spécifique ».

Cette première partie du chapitre IV a pour but (1) de présenter les différentes molécules ou familles de molécules détectées dans les sédiments, les matières en suspension et les eaux prélevés dans la Fensch et la Moselle et (2) d'introduire plusieurs rapports moléculaires, fréquemment utilisés dans les études environnementales et notamment dans le cadre de ce travail.

I.1. Les molécules d'origine naturelle.

Parmi les stéroïdes fonctionnalisés (portant une fonction hydroxyle ou carbonyle) analysés, le sitostérol (24 β -éthylcholest-5-en-3 β -ol), le brassicastérol (24 β -méthylcholest-5,22-dien-3 β -ol), le campestérol (24 β -méthylcholest-5-en-3 β -ol), le stigmastérol (24 β -éthylcholest-5,22-dien-3 β -ol) et le stigmastanol (24 β -ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol) proviennent des membranes cellulaires végétales entrant probablement dans le processus de prolifération cellulaire (Hartmann, 1998).

L'apport de MO végétale est aussi caractérisé par la prédominance paire des acides *n*-alcanoïques et des *n*-alcanols de haut poids moléculaire (HPM - plus de 20 atomes de carbone) (Matsuda et Koyama, 1977; Simoneit, 1986). La prédominance paire des acides *n*-alcanoïques et des *n*-alcanols de bas poids moléculaire (BPM - moins de 20 atomes de carbone) est caractéristique d'apports microbiens et/ou aquatiques (Cranwell, 1974; Simoneit, 1989). Ces prédominances sont caractérisées par le calcul d'un *carbone preference index* dont la formule dérive de celui calculé sur les *n*-alcanes. Ces indices portent en exposant la notion HO pour les *n*-alcanols et COOH pour les acides *n*-alcanoïques : ^{HO}CPI et ^{COOH}CPI . Ils portent en indice la notion BPM pour les CPI calculés sur les composés ayant moins de 20 atomes de carbone et HPM pour les CPI calculés sur les composés ayant plus de 20 atomes de carbone : $^{HO}CPI_{BPM}$, $^{HO}CPI_{HPM}$, $^{COOH}CPI_{BPM}$, $^{COOH}CPI_{HPM}$. Les formules de calcul sont présentées aux équations IV.1 et IV.2 pour les CPI_{BPM} et CPI_{HPM} , respectivement.

La dégradation de la chlorophylle induit la formation de plusieurs marqueurs dont le phytol et ses produits de dégradation : la phytone, le phytadiène et les néophytadiènes (Grossi et al., 1998).

$$\text{Equation IV.1 : } \text{CPI}_{\text{BPM}} = \frac{\sum n\text{-C}_{10,12,14,16,18}}{\sum n\text{-C}_{11,13,15,17,19}}$$

$$\text{Equation IV.2 : } \text{CPI}_{\text{HPM}} = \frac{\sum n\text{-C}_{22,24,26,28}}{\sum n\text{-C}_{21,23,25,27}}$$

Parmi les composés aliphatiques, les *n*-alcanes peuvent provenir de bactéries photosynthétiques ou non (Han, 1970), de cyanobactéries (Blumer et al., 1971), d'algues, de zooplancton et d'apports de végétaux supérieurs. Les bactéries, cyanobactéries, algues et zooplanctons ont des distributions centrées sur les *n*-alcanes ayant moins de 24 atomes de carbone alors que les végétaux supérieurs sont riches en *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ et *n*-C₃₁ (Caldicott et Eglinton, 1973). Ces molécules peuvent aussi provenir de l'apport de MO pétrogénétique. Dans ce cas la diagénèse et la catagénèse induisent une diminution de la prépondérance des composés impairs sur les composés pairs. La distribution résultante présente une distribution lissée sans prédominance paire-impair (Philp, 1985). Le *carbon preference index* (CPI), dont la formule est donnée par l'équation IV.3 permet de mesurer la prédominance des *n*-alcanes ayant un nombre impair de carbone par rapport aux *n*-alcanes ayant un nombre pair de carbone. Les valeurs proches de 1 caractérisent une distribution lissée caractéristique de la MO pétrogénétique. Plus la valeur est élevée, plus la prépondérance est marquée, plus l'apport des végétaux supérieurs est important par rapport aux apports de MO fossile (Eglinton et Hamilton, 1967).

$$\text{Equation IV.3 : } \text{CPI}_{24-35} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum n\text{-C}_{25, 27, 29, 31, 33, 35}}{\sum n\text{-C}_{24, 26, 28, 30, 32}} + \frac{\sum n\text{-C}_{25, 27, 29, 31, 33, 35}}{\sum n\text{-C}_{24, 26, 28, 30, 32, 34}} \right)$$

$$\text{Equation IV.4 : } \text{CPI}_{15-24} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum n\text{-C}_{15, 17, 19, 21, 23}}{\sum n\text{-C}_{16, 18, 20, 22}} + \frac{\sum n\text{-C}_{15, 17, 19, 21, 23}}{\sum n\text{-C}_{16, 18, 20, 22, 24}} \right)$$

Cette formule peut aussi être appliquée aux *n*-alcanes de bas poids moléculaire ayant entre 12 et 24 atomes de carbone. Un tel calcul permet de caractériser la distribution des *n*-alcanes compris dans cet intervalle. Dans les cas où cette formule est appliquée, le CPI portant sur les *n*-alcanes ayant entre 15 et 24 atomes de carbone est noté CPI₁₅₋₂₄ (Equation

IV.4) et le CPI portant sur les *n*-alcane ayant entre 24 et 35 atomes de carbone est noté CPI₂₄₋₃₅ (Equation IV.3).

I.2. Les marqueurs pétrogénétiques.

Dans la vallée de la Fensch, où il n'y a pas de gisements naturels de fluide hydrocarboné, les molécules pétrogénétiques proviennent de l'utilisation de la matière organique fossile stockée dans les réservoirs géologiques. L'industrialisation et l'urbanisation ont induit l'augmentation de la consommation de produits directement dérivés du raffinage du pétrole tels que les lubrifiants (sous forme de graisse et d'huile) et les bitumes routiers. Les molécules qui composent ces produits s'accumulent dans les sédiments via les apports des STEP urbaines et industrielles, les dépôts atmosphériques, le lessivage des surfaces urbaines (notamment les asphaltes) et industrielles et les déversements accidentels.

Dans la fraction aliphatique des extraits organiques de sédiments de rivière, l'apport de matière organique fossile se traduit par la présence de phytane, de pristane, de *n*-alcane de bas poids moléculaires (BPM) et de HPM (CPI \sim 1) ne présentant pas de prédominance impaire du nombre de carbone (Koma et al., 2001; Kaplan et al., 2001). Elle se traduit aussi par la présence de biomarqueurs pétroliers tels que les stéranes, les diastéranes, les triterpanes tri, tetra et pentacycliques ainsi que par l'apparition d'une dérive de la ligne de base du chromatogramme due à un mélange d'alcane ramifiés et cycliques non résolu par la colonne chromatographique (Gough et Rowland, 1990; Fryzinger et al., 2003). Cette déformation de la ligne de base porte le nom de *unresolved complex mixture* (UCM). Parmi les biomarqueurs pétroliers, les plus abondants sont les triterpanes pentacycliques ou hopanes dérivant de la dégradation du diploptérol, du diploptène et des C₃₅ bactériohopanepolyols qui sont les triterpanes pentacycliques majoritaires chez les bactéries produisant des structures de types hopanoïdes (4 cycles à 6 chaînons et un cycle à cinq chaînons) (Rohmer et Ourisson, 1976; Ourisson et al., 1979). Du fait de la résistance de leur squelette hydrocarboné, les hopanes sont peu modifiés lors de la diagénèse et de la catagénèse (Rubinstein et al., 1977). Ils évoluent d'une configuration 17 β ,21 β vers une configuration 17 α ,21 β qui est plus stable. Les hopanes analysés dans neuf rivières de l'est de la France ont tous la configuration mature 17 α ,21 β (Faure et al., 2000). De plus la configuration biologique du carbone chiral n° 22 des hopanes est 22R. Pendant la diagénèse et la catagénèse, cette configuration évolue de 22R à

22S résultant en un mélange des deux diastéréoisomères. Les rapports 22S/ (22S+22R)-C₃₁:C₃₅ permettent de représenter cette évolution (Philp, 1985; Peters et Moldowan, 1993). Les valeurs comprises entre 0,50 et 0,60 sont caractéristiques de matière organique dont le stade de maturation correspond à la fenêtre à huile. Les hopanes en configuration 17 α , 21 β sont des composants des produits dérivés du pétrole tels que les huiles et graisses lubrifiantes et les bitumes routiers.

Dans la fraction aromatique des extraits organiques des sédiments de rivière, les apports de matière organique fossile sont caractérisés par la présence d'oxaarènes tels que le dibenzofurane, les benzonaphtofuranes, les C₁-phénanthrofuranes et le pyrenofurane et par la présence de thiaarènes tels que le dibenzothiophène, les benzonaphtothiophènes et les C₂-naphtothiophènes. Les apports de matière organique fossile contiennent aussi des hydrocarbures aromatiques.

Certains rapports portant sur les hydrocarbures aromatiques permettent de déterminer si la fraction aromatique est majoritairement pétrogénétique ou issue des procédés de combustion. Ces rapports sont basés sur la différence d'enthalpie de formation entre des isomères de même masse moléculaire. Les procédés de combustion sont des réactions rapides qui forment le composé le moins stable ou produit cinétique. A l'inverse, la diagénèse et la catagénèse sont des processus ayant lieu sur de grandes échelles de temps et favorisent la formation du produit le plus stable, le produit thermodynamique (Yunker et al., 2002). L'utilisation de ce type de rapports en contexte environnemental nécessite deux hypothèses. La première est que les deux isomères subissent les mêmes processus, et la deuxième qu'ils aient les mêmes constantes physico-chimiques (Zhang et al., 2005). Comme ces hypothèses sont rarement confirmées (Masclat et al., 1986; Kamens et al., 1988), les interprétations qui découlent de ces rapports doivent être faites avec soin. Deux rapports ont été utilisés pour différencier les apports pétrogénétiques de ceux issus des procédés de combustion. Le rapport anthracène sur anthracène plus phénanthrène (An/178) (Budzinski et al., 1997) et le rapport benzo(a)anthracène sur benzo(a)anthracène plus chrysène (BaA/228) (Yunker et al., 2002). Pour le premier, la valeur limite est située à 0,10. Pour le deuxième les valeurs inférieures à 0,20 caractérisent une MO pétrogénétique, entre 0,20 et 0,35, elles caractérisent un mélange de contributions et les valeurs supérieures à 0,35 correspondent aux procédés de combustion (Table IV.1).

La source majeure d'hydrocarbures aromatiques peut aussi être déterminée en utilisant les rapports entre hydrocarbures parents et hydrocarbures portant un groupement méthyle (Gogou et al., 1996 ; Simo et al., 1997). C'est le cas des rapports C_0/C_0+C_1 pour les couples phénanthrène - anthracène (P/A) et fluoranthène - pyrène (F/P). Ces rapports sont basés sur le fait que la MO fossile est généralement riche en hydrocarbures alkylés alors que la MO issue des procédés de combustion est riche en hydrocarbures parents (Laflamme et Hites, 1978 ; Wakeham et al., 1980b ; Sporstøl et al., 1983). Pour ces deux rapports la limite est située à 0,50, les valeurs inférieures étant caractéristiques de la MO pétrogénétique (Table IV.1).

Rapports	Source de HAP			Référence
	Pétrogénétique	Procédés de combustion		
An/178	< 0.10	> 0.10		a
C_0/C_0+C_1 P/A	< 0.50	> 0.50		a,b,c,d
C_0/C_0+C_1 F/P	< 0.50	> 0.50		a,b,c,d
	Pétrogénétique	Combustion de combustible fossile liquide	Combustion de bois, d'herbes et de charbon	
Fl/Fl+Py	< 0.40	0.40 to 0.50	> 0.50	d
IP/IP+Bghi	< 0.20	0.20 to 0.50	> 0.50	d
	Gaz d'échappements	Mélange de contributions	Combustion de bois	
1,7/1,7+2,6 DMP	< 0.45	0.45 to 0.70	> 0.70	e

a. Budzinski et al., 1997; b. Gogou et al., 1996; c. Simo et al., 1997; d. Yunker et al., 2002; e. Benner et al., 1989

Table IV. 1 : Valeurs seuils pour les rapports sur les HAP.

Une classification a été proposée par Stout et al., 2004 (Table IV.2) selon laquelle les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de BPM incluant le naphthalène, l'acénaphthène, l'acénaphthylène et le fluorène sont issus de la matière organique fossile. A ces 4 HAP parents, s'additionnent les HAP portant des ramifications.

I.3. Les marqueurs des procédés de combustion.

L'augmentation de la demande en énergie a provoqué une augmentation des procédés de combustion (transport routier, production d'électricité, chauffage...) ce qui induit la formation de molécules pyrogénétiques. Parmi celles-ci les HAP sont les plus nombreux et les plus étudiés. Ils sont composés de 3 à 6 cycles benzéniques accolés. Elles sont retrouvées dans tous les sédiments analysés sur la planète et servent d'indicateurs pour définir les

réglementations environnementales. 10 des 16 HAP listés par l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA) et 7 des 8 HAP considérés par la législation européenne sont issues des procédés de combustion (Table IV.2).

molécules	Nb de cycles	Or. ^c	molécules	Nb de cycles	Or. ^c	molécules	Nb de cycles	Or. ^c
Naphtalène ^{a,b}	2	mof	C ₁ -phénanthrène/anthracène	3	n.s.	Benzo(a)anthracène ^a	4	comb
C ₁ - naphtalène	2	mof	C ₂ -phénanthrène/anthracène	3	mof	Chrysène ^a	4	comb
C ₂ - naphtalène	2	mof	C ₃ -phénanthrène/anthracène	3	mof	C ₁ -chrysène	4	comb
C ₃ - naphtalène	2	mof	C ₄ -phénanthrène/anthracène	3	mof	C ₂ -chrysène	4	mof
C ₄ - naphtalène	2	mof	Dibenzothiophène	3	mof	C ₃ -chrysène	4	mof
Biphényl	2	mof	C ₁ -dibenzothiophène	3	mof	C ₄ -chrysène	4	mof
Acénaphthylène ^a	3	mof	C ₂ -dibenzothiophène	3	mof	Benzo(b)fluoranthène ^{a,b}	5	comb
Acénaphène ^a	3	mof	C ₃ -dibenzothiophène	3	mof	Benzo(k)fluoranthène ^{a,b}	5	comb
Dibenzofurane	3	mof	C ₄ -dibenzothiophène	3	mof	Benzo(e)pyrène	5	comb
Fluorène ^a	3	mof	Fluoranthène ^{a,b}	4	comb	Benzo(a)pyrène ^{a,b}	5	comb
C ₁ -fluorène	3	mof	Pyrène ^a	4	comb	pérylène	5	nat
C ₂ - fluorène	3	mof	C ₁ -fluoranthène/pyrène	4	comb	Indéno(1,2,3-cd)pyrène ^{a,b}	6	comb
C ₃ - fluorène	3	mof	C ₂ -fluoranthène/pyrène	4	mof	Dibenzo(a,h)anthracène ^a	5	comb
Anthracène ^{a,b}	3	comb	C ₃ -fluoranthène/pyrène	4	mof	Benzo(g,h,i)perylene ^{a,b}	6	comb
Phénanthrène ^a	3	n.s.						

a. micropolluants organiques prioritaires définis par l'agence américaine pour la protection de l'environnement.

b. micropolluants organiques prioritaires définis par la législation européenne pour la qualité des sédiments de rivière, 2000/60/DCE.

c. Or. Origine d'après Emsbo-Mattingly et al., 2003.

mof : matière organique fossile.

comb : procédés de combustion.

n.s. : non spécifique.

D'après Stout et al., 2004

Table IV. 2 : Classification des composés aromatiques selon leur source principale.

Certains rapports permettent de différencier les sources de combustion. Ces rapports sont calculés sur des isomères de même masse moléculaire et comparés aux valeurs obtenues pour des sources pures. Le rapport fluoranthène sur fluoranthène plus pyrène (Fl/Fl+Py) a été proposé pour différencier la combustion du pétrole de la combustion du bois, de l'herbe et du charbon. La limite entre MO pétrogénétique et MO issue de la combustion de pétrole est située à 0,40 et la limite avec la combustion de bois, herbe et charbon est située à 0,50 (Yunker et al., 2002). Le rapport indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) sur IP plus benzo(g,h,i)pérylène (IP/IP+Bghi) permet aussi de différencier la combustion du pétrole de la combustion du bois, de l'herbe et du charbon. Les valeurs inférieures à 0,20 sont caractéristiques de MO pétrogénétique, entre 0,20 et 0,50 elles correspondent à la combustion de pétrole et les valeurs supérieures à 0,50 correspondent à la combustion de biomasse et de charbon (Yunker et al., 2002). Enfin le rapport du 1,7 diméthylphénanthrène (DMP) sur le 1,7 plus le 2,6 DMP permet de différencier les émissions de gaz d'échappements (< 0,45) et la combustion de bois

(> 0,70) (Table IV.1). Les valeurs comprises entre 0,45 et 0,70 caractérisent un mélange de contributions (Benner et al., 1989).

Le squelette hydrocarboné des HAP comprenant un groupement méthylène dans un cycle à 5 ou 6 chaînons peut s'oxyder pendant les procédés de combustion ou bien après par photo-oxydation ou biodégradation (Rahmdal, 1983). Cette réaction résulte en la formation de cétones aromatiques. Ces molécules se trouvent dans la fraction polaire des extraits organiques des sédiments. Parmi les cétones aromatiques, l'anthrone, l'antraquinone, la cyclopenta(d,e,f)phénanthrone, la benzanthrone et ses isomères ainsi que plusieurs isomères de masse moléculaires 254, 258, 280 et 308 g/mol sont considérés comme caractéristiques des procédés de combustion.

I.4. Les marqueurs des eaux usées.

Les marqueurs des eaux usées identifiés dans les extraits organiques des sédiments de rivière de la Fensch et de la Moselle sont les alkylbenzènes linéaires (ABL) et le coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol). Les ABL sont utilisés dans la fabrication des alkylbenzènes sulfonates linéaires (ASL) utilisés en temps que tensio-actifs. Les ABL sont présents dans les détergents (Eganhouse et al., 1983) et proviennent aussi de la biodégradation des ASL (Ishiwatari et al., 1983).

Le coprostanol est produit par la réduction enzymatique du cholestérol par le système digestif humain (Kirchmer, 1971). Cette molécule est aussi produite par le système digestif d'autres animaux tels que les ovins, les bovins et les porcins (Leeming et al., 1996). Le rapport coprostanol sur cholestérol dépend de l'animal qui a produit le coprostanol. Les valeurs supérieures à 0,20 sont caractéristiques des fèces humaines (Grimalt et al., 1990). De plus le nombre de bovins recensés dans le bassin versant de la Fensch est de 46 individus (le nombre de porcins n'est pas connu). Le coprostanol stocké dans les sédiments de rivière est donc dans sa grande majorité dû aux déjections humaines. Dans le cadre du bassin de la Fensch, cette molécule peut ainsi être utilisée comme traceur de la contamination par les eaux usées (Hatcher et McGillivray, 1979). A cette molécule sont ajoutés l'épicoprostanol (5 β -cholestan-3 α -ol), le 24-éthylcoprostanol (24-éthyl-5 β -cholestan-3 β -ol) et la coprostanone (5 β -cholestan-3-one).

I.5. Les molécules non spécifiques.

Parmi les HAP, selon la classification proposée à la table IV.1, le phénanthrène peut provenir à la fois des procédés de combustion et des apports de matière organique fossile. Dans cette même classification le pérylène peut être considéré comme naturel. Cependant cette molécule a été également détectée dans les particules émanant d'incinérateurs municipaux (Davies et al., 1976), des pots d'échappements des voitures (Blumer et al., 1977) et dans des aérosols urbains (Lunde et Bjorseth, 1977). Comme l'origine de cette molécule est toujours débattue et n'est pas clairement définie, elle a été classée en tant que molécule non spécifique.

Les hydrocarbures aromatiques comportant un atome d'azote intracyclique, ou azaarènes, sont des composants des pétroles bruts (Garrigues et al., 1983). Cependant ces molécules ont aussi été détectées dans les particules issues de la combustion de déchets municipaux (Nito et Ishizaki, 1997) et dans les goudrons de houille (Herod et al., 2000). Les azaarènes semblent donc pouvoir provenir des procédés de combustion et de l'apport de matière organique fossile et sont ainsi classés comme molécules non spécifiques.

Parmi les acides *n*-alcanoïques, les acides *n*-hexadécanoïque et *n*-octadécanoïque sont des composés de la cire des cuticules des végétaux supérieurs (Matsuda et Koyama, 1977). Cependant ils ont été également identifiés dans plusieurs matrices anthropiques telles que les poussières issues de l'abrasion des pneus (Rogge et al., 1993).

La fluorénone peut venir de l'oxydation du fluorène ce qui caractériserait un apport de matière organique fossile ou de la biodégradation du fluoranthène (Popov et Getoff, 2005), ce qui la rendrait caractéristique des procédés de combustion. Comme il n'est pas possible de différencier ces deux sources potentielles par CPG-SM, la fluorénone a été classée en tant que molécule non spécifique. La naphtopyranone peut provenir de la biodégradation d'HAP provenant soit des procédés de combustion soit de l'apport de matière organique fossile, elle est donc elle aussi non spécifique.

Parmi les stéroïdes fonctionnalisés, le cholestérol (cholest-5-en-3 β -ol) et le cholestanol (5 α -cholestan-3 β -ol) sont retrouvés à la fois dans le règne végétal (Behrman et Gopalan,

2005) et dans le règne animal, ces molécules peuvent donc être caractéristiques d'apports naturels ou de rejets d'eaux usées.

Parmi les molécules non spécifiques, le phénanthrène, les azaarènes, la fluorénone et la naphthopyranone sont des molécules issues d'apports anthropiques. Elles entrent donc dans le calcul de la quantité de molécules anthropiques lorsque cet apport est comparé à l'apport naturel.

II. Sources potentielles de MO dans la vallée de la Fensch.

La vallée de la Fensch est une vallée industrielle dont les activités sont centrées autour de la cokéfaction du charbon et de l'industrie de l'acier. La concentration des activités industrielles dans cette vallée a provoqué l'essor de l'urbanisation. Afin de déterminer les sources de micropolluants organiques dans les sédiments de la Fensch et de la Moselle, la composition moléculaire de différentes matrices pouvant contribuer aux apports organiques dans le bassin versant de la Fensch a été analysée. Ces sources potentielles sont classées en origine industrielle (goudron de houille, charbon, boue de laminoir) et urbaine (bitume routier, poussières urbaines). En ce qui concerne les sources industrielles et le bitume routier, un échantillon de chacune de ces matrices a été analysé de manière à obtenir une tendance de la composition moléculaire de ces sources potentielles. L'analyse de la MO de ces sources et la quantification des marqueurs moléculaires associés permettent (1) la détermination des sources majeures de contamination en comparant les distributions moléculaires obtenues dans les matrices environnementales avec les distributions des sources et (2) la quantification des apports de matière organique.

II.1. Sources industrielles.

Les activités industrielles localisées dans la vallée de la Fensch sont liées à l'exploitation du fer et à sa transformation en acier. La sidérurgie utilise du coke en tant que combustible et comme agent réducteur. Le coke provient du traitement à haute température en atmosphère inerte de la houille. Ce procédé, nommé cokéfaction, permet d'obtenir un combustible fournissant beaucoup de chaleur et générant peu de fumée. Le résidu de cette

réaction est le goudron de houille qui contient toutes les molécules vaporisables lors du traitement de cokéfaction.

Au niveau de Florange, à proximité du port industriel, de grandes surfaces de terrains industriels sont occupées pour le stockage de charbon. Le lessivage des surfaces constitue une source potentielle pour la MO accumulée dans les sédiments de rivière.

Les stations d'épuration (STEP) industrielles, dont les rejets sont localisés au niveau des parties couvertes de la Fensch (Figure III.4), représentent une entrée potentielle d'hydrocarbures dans la Fensch. Ces STEP traitent les eaux usées issues des usines de fabrication et de mise en forme de l'acier ; les résidus de traitement de ces STEP sont les boues de laminoir.

	% MOE	% pol (/MOE)	% aro (/MOE)	% ali (/MOE)	% macro (/MOE)
sources industrielles					
goudron de houille	68,4	30,1	60,3	0,0	9,6
charbon	0,8	60,7	25,2	8,9	5,2
boue de laminoirs	0,2	0,0	0,0	100,0	0,0
sources urbaines					
poussières urbaines					
Knutange	0,9	40,4	9,7	18,7	31,2
Sérémange	1,0	47,6	12,2	17,8	22,4
Florange	0,9	43,8	8,1	22,1	25,9
bitume routier	6,0	38,4	11,5	8,0	42,1
huile de vidange					
diesel	99,7	4,7	4,5	85,1	5,7
essence	98,7	7,1	4,6	81,2	7,1

Table IV. 3 : Quantité de matière organique extractible (%) et composition de la MOE des sources industrielles et urbaines.

II.1.1. Goudron de houille.

Le goudron de houille analysé provient de la cokerie de Merlebach (57). Il s'agit d'une matrice organique visqueuse qui a été extraite au reflux du dichlorométhane à pression atmosphérique. La matière organique extractible (MOE), selon cette méthode, représente 68,4 % du goudron de houille. Cette MOE a été fractionnée par chromatographie liquide sur alumine puis silice. Aucun hydrocarbure aliphatique n'a été observé. La fraction des

hydrocarbures aromatiques représente 60,3 % de la matière extractible. Les fractions contenant les composés polaires contribuent pour 30,1 % à la MOE. Lors des deux étapes de chromatographie liquide, une partie des macromolécules de l'extrait reste piégée dans les colonnes. Ces macromolécules représentent 9,6 % de l'extrait organique (Table IV.3 – Figure IV.2).

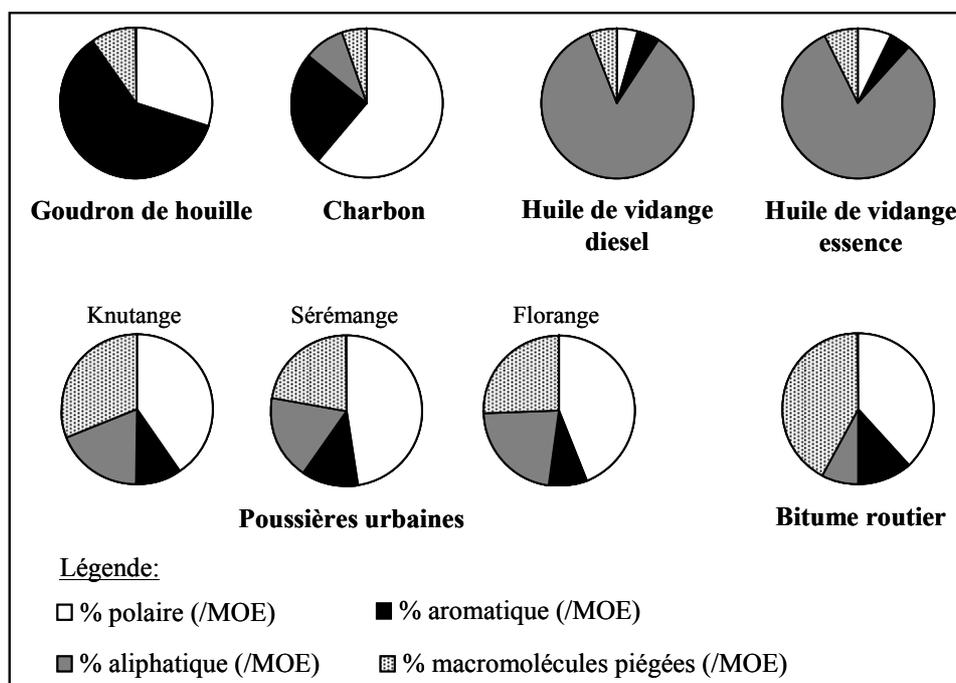


Figure IV. 2 : Représentation graphique de la composition des MOE des sources urbaines et industrielles.

Les fractions contenant les hydrocarbures aromatiques et les composés polaires ont été analysées par CPG/SM. Les molécules quantifiées dans la fraction aromatique représentent 76,6 % de cette fraction. Parmi celles-ci figurent des thiaarènes et des oxaarènes (6,4 % des molécules quantifiées) dont les composés majoritaires sont le dibenzofurane (10723 $\mu\text{g/g}$) et le dibenzothiophène (1374 $\mu\text{g/g}$). Le reste des molécules quantifiées dans cette fraction sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques dont le chromatogramme est présenté à la figure IV.3. La grande majorité (91,3 %) correspond à des molécules ne portant pas de ramifications. Ces hydrocarbures aromatiques, dits « parents », sont principalement des molécules légères comportant de 2 à 3 noyaux aromatiques (61,1 %). Les résultats pour la quantification de ces molécules sont présentés à la Table IV.4. Différents rapports entre hydrocarbures aromatiques de même masse moléculaire ont été calculés. Ces rapports sont communément utilisés pour déterminer les sources de HAP dans les matrices environnementales (voir § IV.1). Les valeurs obtenues pour le goudron (Table IV.5) sont

représentées dans quatre diagrammes à la figure IV.4. Selon ces diagrammes, le goudron de houille se trouve dans la zone des produits de combustion. Selon les limites définies par Yunker et al. (2002), cette source est située dans la zone correspondant aux produits issus de la combustion de végétaux, de bois et de charbon (pour le rapport Fl/Fl+Py), aux produits issus de la combustion du pétrole (pour le rapport IP/IP+Bghi) et à un mélange de sources (pour le rapport 1,7/1,7+2,6 DMP).

Les molécules quantifiées dans la fraction polaire représentent 12,2 % de cette fraction. Cependant cette fraction est largement dominée (78,2 %) par la présence d'azaarènes parents et méthylés allant des isomères du carbazole aux isomères de l'azadibenzopyrène. Cette fraction contient aussi des thiaarènes et des cétones aromatiques (Figure IV.3).

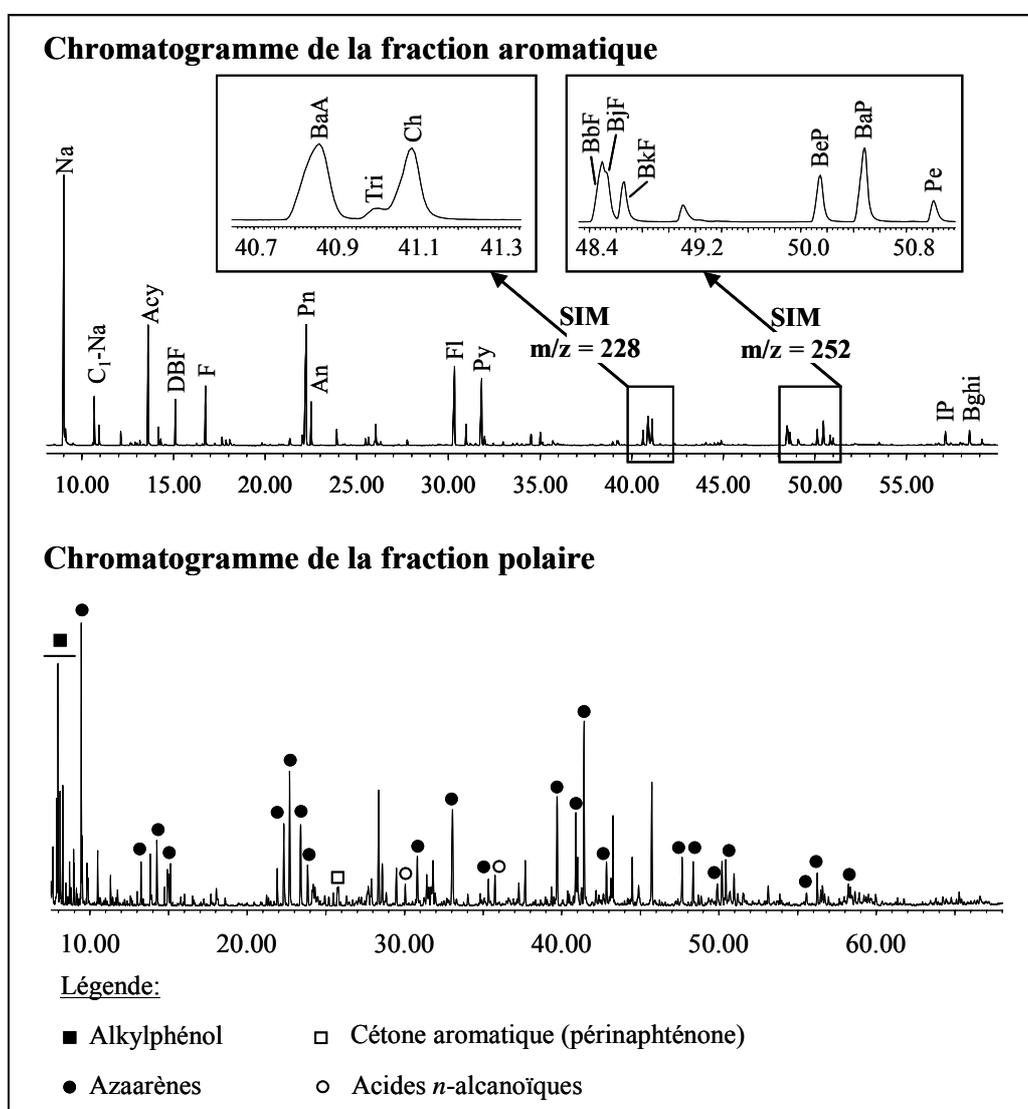


Figure IV. 3 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aromatiques et polaires du goudron de houille.

II.1.2. Charbon.

Le charbon analysé a été prélevé à Florange à proximité du port industriel dans une aire de stockage. La MOE représente seulement 0,8 % de ce charbon. Elle est majoritairement composée de composés polaires (60,7 %) puis d'hydrocarbures aromatiques (25,2 %) et enfin d'hydrocarbures aliphatiques (8,9 %). Les macromolécules perdues lors des étapes de chromatographie représentent 5,2 % de la MOE (Table IV.3 – Figure IV.2).

Dans la fraction polaire, les molécules quantifiables par CPG-SM représentent 3,0 % de la fraction et son majoritairement des acides *n*-alcanoïques (73,2 %) largement dominés par le *n*-C₁₆ et le *n*-C₁₈. Parmi les composés polaires se trouvent également des *n*-alcanols (9,3 %), des cétones aromatiques (11,2 %) comprenant la fluorénone, de la benzanthrone, de l'anthrone et des cétones aromatiques de masse moléculaire 244 g/mol et quatre azaarènes (6,3 %). Les molécules quantifiées dans la fraction aromatique représentent 4,5 % de cette fraction. Parmi ces molécules figurent quelques thiaarènes et oxaarènes dont le dibenzofurane (0,70 µg/g), le dibenzothiophène (0,92 µg/g) et des benzonaphtofuranes (2,30 µg/g). Cependant, la grande majorité des molécules quantifiées dans cette fraction sont des hydrocarbures aromatiques (93,3 %). Les molécules non ramifiées représentent 60,7 % des hydrocarbures aromatiques. Pour les HAP dont les dérivés alkylés sont présents, la teneur en dérivés alkylés est souvent du même ordre de grandeur que celle du HAP parent (Table IV.4). Les valeurs obtenues pour les différents rapports entre HAP de même masse moléculaire sont présentées à la table IV.5. Dans les diagrammes de la figure IV.4, le charbon se situe dans la zone correspondant à la MO pétrogénétique.

La fraction la plus quantifiable par CPG-SM est la fraction aliphatique (10,0 %). Cette fraction est composée de *n*-alcanes allant du *n*-C₁₆ au *n*-C₃₉ avec une large prédominance des composés ayant plus de 27 atomes de carbone. Cette distribution ne présente pas de prédominance paire sur impaire avec un CPI de 1,06. La teneur en biomarqueurs fossiles tels que des hopanes, des stéranes ou des triterpanes tricycliques dans cette fraction aliphatique est très faible et ces molécules n'ont pas pu être identifiées sur le chromatogramme (Table IV.4).

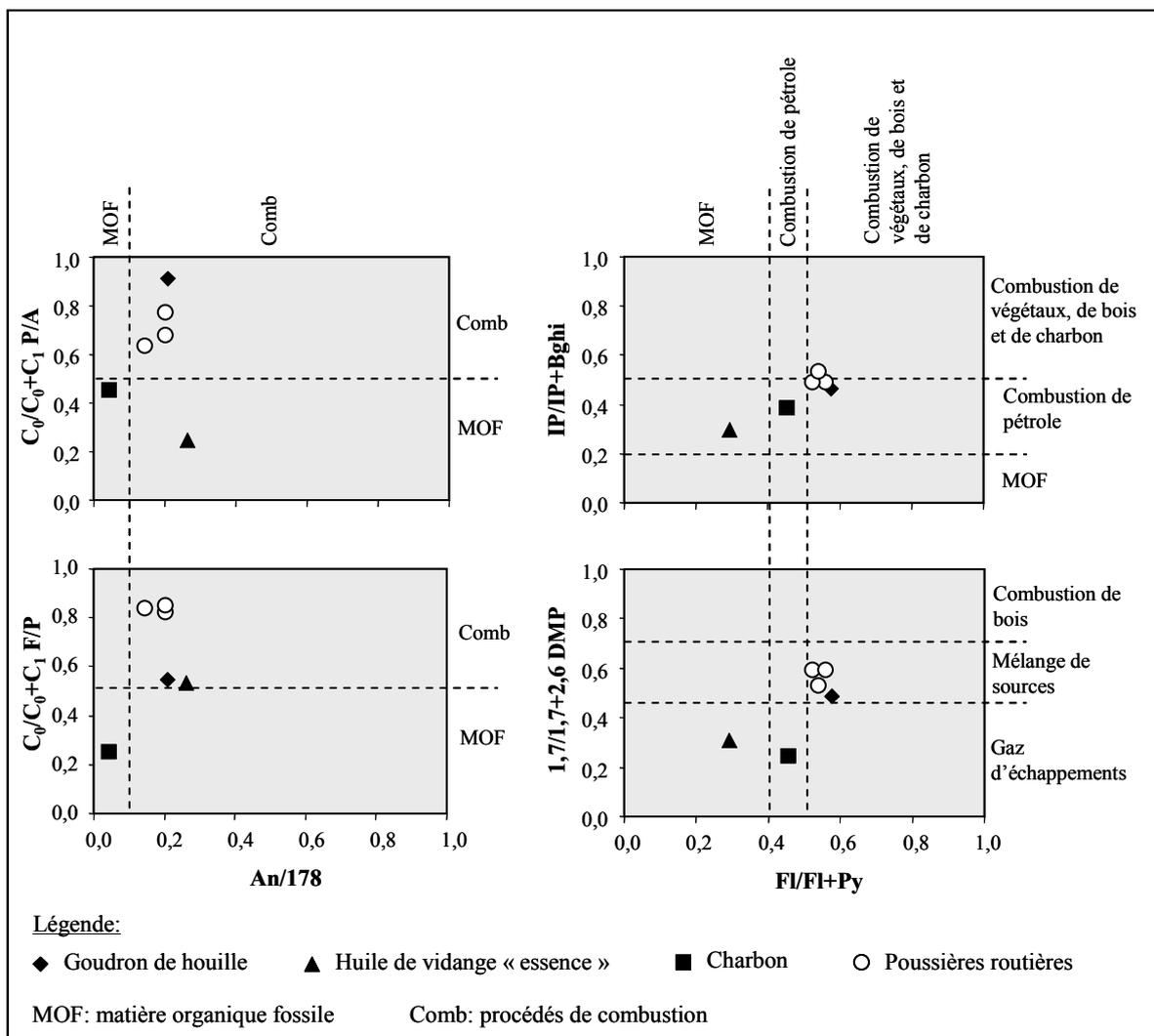


Figure IV. 4 : Diagrammes représentant les rapports calculés sur les HAP. Localisation des sources principales de MO pour la vallée de la Fensch dans ces diagrammes.

II.1.3. Boue de laminoir.

La boue de laminoir est le déchet issu du traitement des eaux industrielles venant des activités de sidérurgie. Cette matrice solide est principalement composée d'oxyde de fer. La matière organique extractible ne représente que 0,2 % de cette matrice (Table IV.3). La MOE est incolore ce qui est synonyme de l'absence, ou de la très faible abondance, de molécules absorbant les rayonnements électromagnétiques dont les longueurs d'onde sont comprises dans le domaine du visible. Il n'y a donc apparemment aucune molécule aromatique, ni molécule polaire. La MOE contenue dans la boue de laminoir analysée ne contient que des hydrocarbures aliphatiques. L'extrait a donc été analysé par CPG-SM sans mener les étapes de chromatographie liquide. Le chromatogramme obtenu (Figure IV.5) est caractéristique

d'un produit pétrolier obtenu à partir du résidu de distillation sous vide, avec une UCM large centrée sur les composés de haut poids moléculaires. Les seules molécules résolues par la colonne chromatographique sont les hopanes avec une distribution (Figure IV.5) typique des produits pétroliers lourds ainsi que des stéranes et diastéranes mais avec des teneurs bien moins importantes (Table IV.4). La quantification des biomarqueurs pétroliers et de l'UCM permet de caractériser la totalité de la MOE contenue dans la boue de laminoir.

II.2. Sources urbaines.

II.2.1. Bitume routier.

La matière organique qui rentre dans la composition des bitumes routiers correspond au résidu de la distillation sous vide des bruts pétroliers. Cette matrice organique est mélangée à une charge minérale pour donner du bitume routier. La MOE représente 6,0 % (en masse) du bitume routier que nous avons analysé, cependant cette teneur peut varier en fonction de la charge minérale. La fraction polaire représente 38,4 % de la MOE, la fraction aromatique 11,5 %, la fraction aliphatique représente 8,0 % et les macromolécules piégées dans les colonnes chromatographiques représentent 42,1 % (Figure IV.2). Les fractions polaires, aromatiques et aliphatiques ont été analysées par CPG-SM. Les chromatogrammes des deux premières fractions ne présentent pas de signaux, tandis que celui de la fraction aliphatique est caractéristique d'un produit pétrolier obtenu par distillation sous vide avec une UCM large centrée sur les composés de haut poids moléculaires (Figure IV.5). Les hydrocarbures aliphatiques résolus par la colonne chromatographique sont majoritairement des *n*-alcane de haut poids moléculaires (114,73 µg/g) présentant un CPI de 1,0 caractéristique de matière organique fossile ayant subi les étapes de diagenèse et de catagenèse. Les biomarqueurs pétroliers retrouvés sont majoritairement des hopanes (37,77 µg/g) ainsi que des stéranes et des diastéranes (2,93 µg/g) (Table IV.4). La quantification de l'UCM (3797 µg/g) et des molécules résolues permet d'expliquer 82,3 % de la fraction aliphatique.

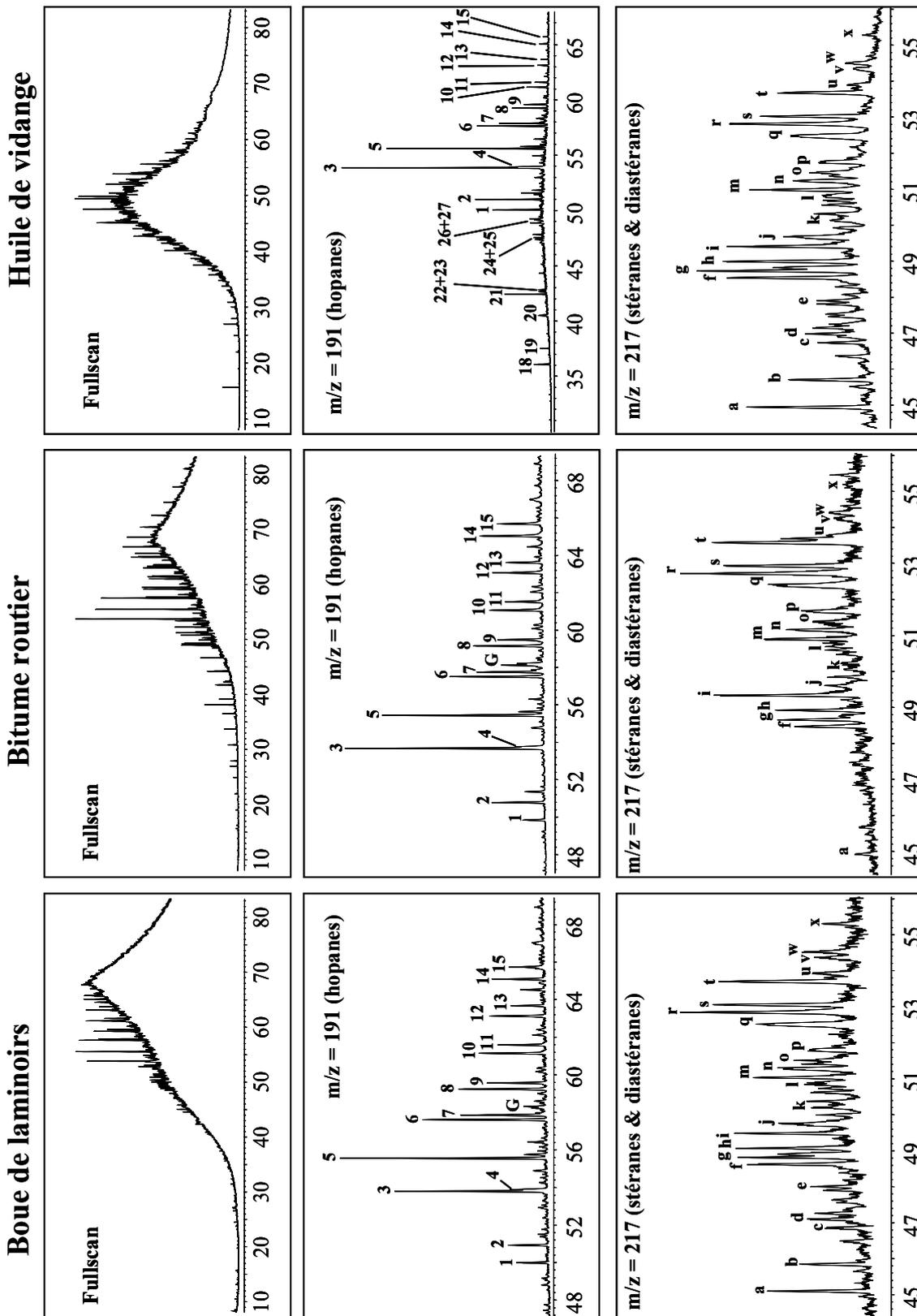


Figure IV. 5 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques des boues de laminoirs, du bitume routier et de l'huile de vidange (essence). Chromatogrammes des terpanes tri et pentacycliques ($m/z = 191$) et des stéranes ($m/z = 217$).

molécules	n°	goudron de houille	charbon	boue de laminoirs	poussières urbaines			bitume routier	huile de vidange	
					Knut.	Séré.	Flor.		diesel	essence
Terpanes tri et tétracycliques										
C ₂₀ tri	16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,86	1,16
C ₂₁ tri	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	0,67
C ₂₃ tri	18	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,62	7,97
C ₂₄ tri	19	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,3	5,99
C ₂₅ tri (R et S)	20	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,19	9,11
C ₂₄ tétra	21	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,45	13,06
C ₂₆ tri (R)	22	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,98	3,92
C ₂₆ tri (S)	23	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,62	3,93
C ₂₈ tri (R)	24	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,08	5,24
C ₂₈ tri (S)	25	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,13	5,75
C ₂₉ tri (R)	26	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,06	7,28
C ₂₉ tri (S)	27	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,86	7,01
Hopanes										
17 α -trisorhop	1	n.d.	n.d.	0,24	0,73	0,85	1,17	0,75	24,56	23,81
17 β -trisorhop	2	n.d.	n.d.	0,28	0,85	1,06	1,54	1,85	34,08	28,32
17 α ,21 β -norhop	3	n.d.	n.d.	1,24	3,5	3,93	5,02	6,78	103	83,77
18 α -neonorhopane	4	n.d.	n.d.	0,28	0,59	0,81	1,07	0,85	13,93	17,14
17 α ,21 β -hopane	5	n.d.	n.d.	1,53	3,34	4,03	5,18	6,1	80,53	77,37
22S-C ₃₁ -17 α ,21 β	6	n.d.	n.d.	0,96	1,94	2,27	2,9	3,31	36,12	34,94
22R-C ₃₁ -17 α ,21 β	7	n.d.	n.d.	0,7	1,97	1,76	2,46	2,38	24,2	24,68
gammacérane	G	n.d.	n.d.	n.d.	0,36	0,96	0,58	n.d.	n.d.	n.d.
22S-C ₃₂ -17 α ,21 β	8	n.d.	n.d.	0,68	1,4	1,48	1,88	2,54	19,16	20,06
22R-C ₃₂ -17 α ,21 β	9	n.d.	n.d.	0,5	1,12	1,26	1,29	1,85	12,6	13,39
22S-C ₃₃ -17 α ,21 β	10	n.d.	n.d.	0,55	1,18	1,5	1,22	2,13	10,9	12,46
22R-C ₃₃ -17 α ,21 β	11	n.d.	n.d.	0,39	1,07	0,87	0,82	1,49	7,46	7,99
22S-C ₃₄ -17 α ,21 β	12	n.d.	n.d.	0,49	0,96	1,04	1,05	2,06	6,74	7,54
22R-C ₃₄ -17 α ,21 β	13	n.d.	n.d.	0,27	0,44	0,69	0,71	1,37	3,89	4,44
22S-C ₃₅ -17 α ,21 β	14	n.d.	n.d.	0,44	1,04	1,29	1,04	2,59	4,64	6,96
22R-C ₃₅ -17 α ,21 β	15	n.d.	n.d.	0,31	0,58	0,68	1,23	1,74	4,14	4,87
Stéranes et diastéranes										
dia (20S) $\beta\alpha$ C ₂₇	a	n.d.	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	15,08	18,67
dia (20R) $\beta\alpha$ C ₂₇	b	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	10,96	13,21
dia (20S) $\alpha\beta$ C ₂₇	c	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,18	7,72
dia (20S) $\beta\alpha$ C ₂₈	d	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,92	8,61
dia (20R) $\beta\alpha$ C ₂₈	e	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,69	8,41
(20S) $\alpha\alpha\alpha$ C ₂₇ + dia (20S) $\alpha\beta$ C ₂₈	f	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,18	18,3	18,48
(20R) $\alpha\beta\beta$ C ₂₇ + dia (20S) $\beta\alpha$ C ₂₉	g	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	n.d.	n.d.	0,27	32,87	36,07
(20S) $\alpha\beta\beta$ C ₂₇ + dia (20R) $\alpha\beta$ C ₂₈	h	n.d.	n.d.	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	20,64	20,48
(20R) $\alpha\alpha\alpha$ C ₂₇	i	n.d.	n.d.	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	0,37	18,15	18,94
dia (20R) $\beta\alpha$ C ₂₉	j	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	0,13	15,7	19,82
dia (20S) $\alpha\beta$ C ₂₉	k	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	7,38	8,08

tri: tricycliques; tetra: tétracyclique; 17 α : 17 α (H) ; trisorhop : 22,29,30-trisorhopane ; norhop : 30-norhopane ; 17 α ,21 β : 17 α (H),21 β (H) ; C₃₁ : homohopane ; C₃₂ : bishomohopane ; C₃₃: trishomohopane; C₃₄: tetrakishomohopane; C₃₅: pentakishomohopane; dia: diacholestane; ba: 13 β (H)-17 α (H); $\alpha\alpha\alpha$: 5 α (H)-14 α (H)-17 α (H); C₂₈: 24-méthyl; C₂₉: 24-éthyl; C₃₀: 24-propyl.

molécules	n°	goudron de houille	charbon	boue de laminoirs	poussières urbaines			bitume routier	huile de vidange	
					Knut.	Séré.	Flor.		diesel	essence
Stéranes et diastéranes (suite)										
(20S) $\alpha\alpha\alpha$ C ₂₈	l	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	10,3	11,19
(20R) $\alpha\beta\beta$ C ₂₈ + dia	m									
(20R) $\alpha\beta$ C ₂₉	n	n.d.	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,27	16,18	16,07
(20S) $\alpha\beta\beta$ C ₂₈	n	n.d.	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,22	14	14,2
dia (20S) $\alpha\beta$ C ₃₀	o	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	9,22	7,65
(20R) $\alpha\alpha\alpha$ C ₂₈	p	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,19	8,81	10,38
(20S) $\alpha\alpha\alpha$ C ₂₉	q	n.d.	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	19,32	19,26
(20R) $\alpha\beta\beta$ C ₂₉	r	n.d.	n.d.	0,22	n.d.	n.d.	n.d.	0,55	23,74	22,68
(20S) $\alpha\beta\beta$ C ₂₉	s	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	0,41	15,31	15,33
(20R) $\alpha\alpha\alpha$ C ₂₉	t	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	0,49	14,32	14,2
(20S) $\alpha\alpha\alpha$ C ₃₀	u	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,13	3,31	4,11
(20R) $\alpha\beta\beta$ C ₃₀	v	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,11	4,04	4,32
(20S) $\alpha\beta\beta$ C ₃₀	w	n.d.	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	4,81	4,94
(20R) $\alpha\alpha\alpha$ C ₃₀	x	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	1,52	2,45
n-Alcanes										
C ₁₅		n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	0,37	n.d.	2,76	10,28
C ₁₆		n.d.	0,45	n.d.	0,43	0,34	1,02	0,21	4,29	18,18
C ₁₇		n.d.	0,73	n.d.	1,1	0,92	2,82	0,37	8,99	29,94
pristane		n.d.	0,08	n.d.	0,79	0,13	1,76	0,09	3,13	14,92
C ₁₈		n.d.	0,73	n.d.	1,23	0,65	2,71	0,5	17,62	42,78
phytane		n.d.	0,09	n.d.	1,42	0,59	2,4	0,25	10,85	24,12
C ₁₉		n.d.	1,05	n.d.	1,21	0,85	2,56	0,87	25,52	61,31
C ₂₀		n.d.	1,1	n.d.	1,23	0,65	2,79	1,11	33,07	73,46
C ₂₁		n.d.	1,33	n.d.	1,28	0,89	2,98	1,4	40,66	85,81
C ₂₂		n.d.	1,27	n.d.	1,24	0,82	3,2	1,64	40,35	83,45
C ₂₃		n.d.	1,39	n.d.	1,07	0,73	3,24	1,96	44,36	85,07
C ₂₄		n.d.	1,44	n.d.	0,87	0,51	2,42	2,39	55,34	72,97
C ₂₅		n.d.	1,98	n.d.	1,23	0,85	3,07	2,56	55,37	63,16
C ₂₆		n.d.	2,43	n.d.	1,07	0,82	2,41	3,32	49,01	46,29
C ₂₇		n.d.	3,74	n.d.	2,02	2,04	3,98	3,82	81,7	151
C ₂₈		n.d.	3,87	n.d.	1,78	1,4	2,64	3,49	n.d.	n.d.
C ₂₉		n.d.	4,73	n.d.	2,44	2,52	5,16	4,06	n.d.	n.d.
C ₃₀		n.d.	4,79	n.d.	2,87	2,2	4,95	3,99	n.d.	n.d.
C ₃₁		n.d.	5,54	n.d.	3,7	3,5	6,02	4,45	n.d.	n.d.
C ₃₂		n.d.	5,75	n.d.	3,37	2,81	5,57	5,03	n.d.	n.d.
C ₃₃		n.d.	5,48	n.d.	2,83	3,17	6,64	4,9	n.d.	n.d.
C ₃₄		n.d.	4,62	n.d.	2,24	2,15	4,53	5,17	n.d.	n.d.
C ₃₅		n.d.	4,86	n.d.	1,88	2,13	4,81	5,28	n.d.	n.d.
C ₃₆		n.d.	4,36	n.d.	1,33	1,87	3,78	5,2	n.d.	n.d.
C ₃₇		n.d.	3,98	n.d.	1,28	2,31	3,05	6,1	n.d.	n.d.
C ₃₈		n.d.	3,61	n.d.	1,11	1,64	2,37	6,92	n.d.	n.d.
C ₃₉		n.d.	3,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,97	n.d.	n.d.
C ₄₀		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9	n.d.	n.d.
C ₄₁		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,66	n.d.	n.d.
C ₄₂		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,22	n.d.	n.d.
C ₄₃		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,77	n.d.	n.d.
UCM		n.d.	n.d.	2149	1173	1151	1527	3797	184954	137837

UCM: Unresolved complex mixture

molécules	n°	goudron de houille	charbon	boue de laminoirs	poussières urbaines			bitume routier	huile de vidange	
					Knut.	Séré.	Flor.		diesel	essence
Hydrocarbures aromatiques polycycliques										
C ₄ -B		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	87,34
C ₅ -B		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22,04
C ₁ -I		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,62
C ₂ -I		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,34
C ₃ -I		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,74
Na	40747	0,47	n.d.	n.d.	0,04	0,30	0,23	n.d.	n.d.	30,45
C ₁ -Na	7818	2,13	n.d.	n.d.	0,08	0,16	0,50	n.d.	n.d.	52,66
C ₂ -Na	1561	3,37	n.d.	n.d.	0,09	0,10	0,63	n.d.	n.d.	52,41
C ₃ -Na	127	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	51,86
BePe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,2
Acy	25829	2,19	n.d.	n.d.	0,13	0,12	0,14	n.d.	n.d.	4,26
C ₄ -Acy	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	83,95
Ace	762	0,58	n.d.	n.d.	0,14	0,08	0,09	n.d.	n.d.	2,64
Bp	3187	2,78	n.d.	n.d.	0,10	0,13	0,32	n.d.	n.d.	4,13
C ₁ -Bp	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27,49
C ₂ Bp	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	48,24
C ₂ -BePe	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	74,4
F	13550	2,94	n.d.	n.d.	0,13	0,11	0,15	n.d.	n.d.	12,98
C ₁ -F	1127	4,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	51,06
C ₂ -F	199	3,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	101
Pn	39633	7,89	n.d.	n.d.	1,00	1,27	1,76	n.d.	n.d.	42,61
An	41126	3,09	n.d.	n.d.	0,25	0,31	0,32	n.d.	n.d.	63,04
C ₁ -178	4201	9,26	n.d.	n.d.	0,60	0,52	1,32	n.d.	n.d.	163
C ₂ -178	771	3,95	n.d.	n.d.	0,62	0,41	1,08	n.d.	n.d.	186
C ₃ -178	31,47	0,72	n.d.	n.d.	0,36	0,27	0,60	n.d.	n.d.	86,62
Ph-Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,91
Cdef	3514	0,31	n.d.	n.d.	0,07	0,10	0,11	n.d.	n.d.	n.d.
Fl	27874	2,75	n.d.	n.d.	2,03	2,22	2,91	n.d.	n.d.	19,35
Py	20620	2,75	n.d.	n.d.	1,67	1,97	2,30	n.d.	n.d.	43,6
C ₁ -202	7622	4,52	n.d.	n.d.	0,70	0,73	0,97	n.d.	n.d.	77,84
C ₂ -202	668	3,81	n.d.	n.d.	0,32	0,46	0,69	n.d.	n.d.	65,06
BaA	9555	3,83	n.d.	n.d.	0,90	1,07	1,13	n.d.	n.d.	22,96
Tri	1407	3,33	n.d.	n.d.	0,58	0,51	0,52	n.d.	n.d.	7,17
Ch	6109	2,83	n.d.	n.d.	1,04	1,01	1,20	n.d.	n.d.	9,97
C ₁ -228	1364	2,95	n.d.	n.d.	0,78	0,88	1,00	n.d.	n.d.	36,7
C ₂ -228	220	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,61
BbF	4809	3,59	n.d.	n.d.	0,70	0,54	0,47	n.d.	n.d.	11,85
BjF	2463	3,05	n.d.	n.d.	0,24	0,21	0,20	n.d.	n.d.	5,73
BkF	2797	1,77	n.d.	n.d.	0,30	0,23	0,21	n.d.	n.d.	4,1
BeP	5499	4,97	n.d.	n.d.	1,27	0,98	0,95	n.d.	n.d.	21,89
BaP	9348	4,72	n.d.	n.d.	0,77	0,85	0,80	n.d.	n.d.	21,25
Pe	2251	0,64	n.d.	n.d.	0,30	0,33	0,28	n.d.	n.d.	3,07
IP	4284	3,73	n.d.	n.d.	0,59	0,49	0,44	n.d.	n.d.	11,9
DhA	884	2,58	n.d.	n.d.	0,14	0,13	0,12	n.d.	n.d.	5,16
Bghi	3697	2,46	n.d.	n.d.	0,59	0,48	0,46	n.d.	n.d.	14,7

B: Benzène; I: Indane; Na: Naphtalène; BePe: Benzylphényl; Acy: Acénaphtylène; Ace: Acénaphtène; Bp: Biphényl; F: fluorène; Pn: Phénanthrène; An: Anthracène; Ph-Na: Phénylnaphtalène; Cdef: Cyclopenta(d,e,f)phenanthrène; Fl: Fluoranthène; Py: Pyrène; BaA: Benzo(a)anthracène; Tri: Triphénylène; Ch: Chrysène; BbF: Benzo(b)fluoranthène; BjF: Benzo(j)fluoranthène; BkF: Benzo(k)fluoranthène; BeP: Benzo(e)pyrène; BaP: Benzo(a)pyrène; Pe: Pérylène; IP: Indéno(1,2,3-cd)pyrène; DhA: Dibenzo(a,h)anthracène; Bghi: Benzo(g,h,i)pérylène

molécules	n°	goudron de houille	charbon	boue de laminoirs	poussières urbaines			bitume routier	huile de vidange	
					Knut.	Séré.	Flor.		diesel	essence
Acides <i>n</i>-alcanoïques										
C _{10:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{11:0}		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{12:0}		36,24	1,44	n.d.	0,21	0,20	0,26	n.d.	3,21	3,21
C _{13:0}		n.d.	0,62	n.d.	0,02	0,01	0,03	n.d.	1,61	2,28
C _{14:0}		34,04	1,51	n.d.	0,28	0,23	0,34	n.d.	6,5	5,9
C _{15:0}		n.d.	0,83	n.d.	0,15	0,07	0,13	n.d.	5,77	5,26
C _{16:0}		212	47,09	n.d.	2,97	2,12	3,45	n.d.	45,89	48,16
C _{17:0}		n.d.	1,13	n.d.	0,29	0,24	0,36	n.d.	6,49	7,11
C _{18:1ω9}		n.d.	0,94	n.d.	0,21	0,25	0,26	n.d.	n.d.	n.d.
C _{18:0}		306	45,74	n.d.	5,09	3,90	5,98	n.d.	32,96	41
C _{19:0}		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	0,18	n.d.	5,06	5,34
C _{20:0}		n.d.	1,82	n.d.	0,54	0,50	0,62	n.d.	7,96	8,92
C _{21:0}		n.d.	1,15	n.d.	n.d.	0,32	0,47	n.d.	n.d.	8,47
C _{22:0}		n.d.	2,38	n.d.	1,15	0,48	0,62	n.d.	13,18	15,59
C _{23:0}		n.d.	1,77	n.d.	1,96	n.d.	n.d.	n.d.	13,39	10,83
C _{24:0}		n.d.	2,3	n.d.	1,89	n.d.	n.d.	n.d.	14,49	n.d.
C _{25:0}		n.d.	1,82	n.d.	1,81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{26:0}		n.d.	n.d.	n.d.	1,37	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{28:0}		n.d.	n.d.	n.d.	1,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{30:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>n</i>-Alcanol										
C _{10:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{11:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{12:0}		n.d.	0,57	n.d.	0,23	0,24	0,28	n.d.	5,2	4,68
C _{14:0}		n.d.	0,67	n.d.	0,14	n.d.	0,19	n.d.	4,65	3,39
C _{16:0}		n.d.	3,21	n.d.	0,24	0,19	0,25	n.d.	5,68	6,21
C _{18:0}		n.d.	2,3	n.d.	0,16	0,13	0,21	n.d.	5,14	5,68
C _{19:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,49	0,33	0,50	n.d.	n.d.	n.d.
C _{20:0}		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	n.d.	n.d.
C _{21:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,55	0,40	0,67	n.d.	n.d.	n.d.
C _{22:0}		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	n.d.
C _{24:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,24	0,23	0,33	n.d.	n.d.	n.d.
C _{26:0}		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	n.d.	n.d.	n.d.
C _{28:0}		n.d.	4,18	n.d.	0,32	0,49	0,40	n.d.	n.d.	n.d.
C _{30:0}		n.d.	3,13	n.d.	0,41	0,54	0,39	n.d.	n.d.	n.d.
C _{32:0}		n.d.	n.d.	n.d.	0,74	1,73	1,02	n.d.	n.d.	n.d.
Alcools aromatiques										
C ₁ -phénol		3076	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₂ -phénol		715	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
hydroxyNa		358	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oxaarènes										
DBF		10722	n.d.	n.d.	0,26	0,24	0,33	n.d.	n.d.	n.d.
C ₁ -DBF		2618	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BNF		3108	2,3	n.d.	0,34	0,37	0,54	n.d.	n.d.	33,06
C ₁ -PF		852	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

DBF: Dibenzofurane ; BNF: Benzonaphtofurane ; PF: Phenanthrofurane

molécules	n°	goudron de houille	charbon	boue de laminoirs	poussières urbaines			bitume routier	huile de vidange	
					Knut.	Séré.	Flor.		diesel	essence
Thiaarènes										
DBT		1412	0,9	n.d.	0,34	0,37	0,54	n.d.	n.d.	n.d.
C1-DBT		238	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C2-DBT		91,71	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BNT		1175	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Stéroïdes										
Coprostanol		n.d.	n.d.	n.d.	1,53	3,05	1,09	n.d.	n.d.	n.d.
24-Ethylcoprostanol		n.d.	n.d.	n.d.	2,30	3,79	3,60	n.d.	n.d.	n.d.
Cétones aromatiques										
fluorénone		39,31	4,16	n.d.	0,43	0,28	0,47	n.d.	n.d.	n.d.
périnaphthénone		112	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
anthrone		n.d.	5,74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
anthraquinone		52,73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cdef-one		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M=220 g/mol		60,677	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzanthrone		170	4,03	n.d.	1,06	0,83	1,37	n.d.	n.d.	n.d.
M=244 g/mol		n.d.	2,95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M=254 g/mol		177	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M=280 g/mol		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Azaarènes										
quinoline		1332	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
isoquinoline		314	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₁ -129		698	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₂ -129		241	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
carbazole		309	2,87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₁ -carbazole		n.d.	2,81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
azafluorène		393	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzoquinoline		2449	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₁ -benzoquinoline		524	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
azafluoranthène		2387	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzocarbazole		2226	2,71	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzoacridine		1882	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₁ -benzoacridine		316	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
azabenzopyrène		2683	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
dibenzoacridine		808	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
dibenzocarbazole		1004	1,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
azadibenzopyrène		774	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
cyanonaphthalène		1255	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

DBT: Dibenzothiophène ; BNT: Benzonaphthothiophène; Cdef-one: Cyclopenta(d,e,f)phénanthrène; 129: quinoline et isoquinoline

Table IV. 4 : Quantification (µg/g) des différentes molécules déterminées dans les chromatogrammes des sources potentielles de MO pour la vallée de la Fensch.

	goudron de houille	charbon	huile de vidange "essence"	poussières urbaines		
				Knutange	Sérémange	Florange
An/178	0,20	0,03	0,25	0,20	0,20	0,15
C ₀ /C ₀ +C ₁ P/A	0,92	0,47	0,26	0,67	0,75	0,61
C ₀ /C ₀ +C ₁ F/P	0,56	0,26	0,54	0,84	0,85	0,84
Fl/Fl+Py	0,56	0,44	0,28	0,55	0,53	0,56
1,7/1,7+2,6 DMP	0,49	0,25	0,32	0,53	0,58	0,58
IP/IP+Bghi	0,48	0,40	0,31	0,50	0,50	0,49

Table IV. 5 : Valeurs pour les rapports calculés sur les HAP pour les sources potentielles de MO dans la vallée de la Fensch.

II.2.2. Huile de vidange.

Deux huiles de vidange ont été solubilisées dans le dichlorométhane à température et pression ambiante puis filtrée sous vide d'air à 0,7 µm, la première vient de la vidange d'un moteur diesel et la seconde d'un moteur à essence. Ces deux huiles sont presque totalement solubles dans le DCM avec des taux d'extraction, après filtration, de 99,7 et 98,7 %, respectivement. Ces deux huiles sont essentiellement composées d'hydrocarbures aliphatiques (85,1 et 81,2 %) (Table IV.3 - Figure IV.2). Quelque soit l'huile considérée, la fraction aliphatique est dominée par une large UCM de forme « pseudo gaussienne » comprise entre *n*-C₂₁ et *n*-C₃₄ (Figure IV.5). Les biomarqueurs pétroliers retrouvés sont majoritairement des hopanes ainsi que des stéranes, des diastéranes et des triterpanes tri et tétracycliques. Les fractions polaires des deux huiles présentent peu de pics résolus qui correspondent principalement à des acides *n*-alcanoïques (88,3 et 89,0 % des molécules quantifiées) et dans une moindre mesure à des *n*-alcanols (11,7 et 11,0 %). Si les fractions aliphatiques et polaires présentent des compositions très proches pour les deux huiles analysées, ce n'est pas le cas des fractions aromatiques (Table IV.4). Celle correspondant à l'huile de vidange venant du moteur diesel ne présente pas de signaux analysables alors que l'huile de vidange venant du moteur à essence présente une fraction aromatique très riche en composés aromatiques légers. Les composés ayant de 1 à 3 noyaux aromatiques représentent 74,9 % des molécules analysées dans cette fraction. Parmi ces composés légers, 86,0 % portent des groupements alkyles. Une telle distribution des composés aromatiques est caractéristique de matière organique ayant subie la diagénèse et la catagénèse (Wang et Fingas, 1997) ce qui est en accord avec l'origine de cette fraction. Les valeurs obtenues pour les différents rapports entre HAP de même masse moléculaire sont présentées à la Table IV.5. Dans les diagrammes de la

figure IV.4, cette huile de vidange évolue entre MO pétrogénétique (C_0/C_0+C_1 P/A et Fl/Fl+Py) et produits de combustion (An/178 et C_0/C_0+C_1 F/P). La fraction aromatique retrouvée dans cette huile de vidange correspond à des gaz d'échappement (1,7/1,7+2,6 DMP) issus de la combustion de pétrole (IP/IP+Bghi).

II.2.3. Poussières urbaines.

Trois poussières urbaines ont été échantillonnées le long de la route principale de la vallée de la Fensch. Les premières ont été prélevées à Knutange, les deuxièmes à Sérémange et les troisièmes à Florange. La quantité d'extrait organique et la composition de cet extrait en molécules aromatiques, aliphatiques et polaires évoluent peu le long de la vallée (Table IV.3). La MOE représente environ 1 % des poussières urbaines. Elle est principalement composée de molécules polaires (entre 40 et 48 %) (Figure IV.2).

Cette fraction n'est quantifiée par CPG-SM qu'à hauteur de 0,87 ; 0,53 et 0,66 % pour Knutange, Sérémange et Florange, respectivement. Les composés identifiés sont principalement des acides *n*-alcanoïques avec une forte prépondérance des acides *n*-C_{16:0} et *n*-C_{18:0} et des *n*-alcanols dominés par les *n*-C_{26:0}, *n*-C_{28:0} et *n*-C_{30:0}. Deux stéroïdes ont été identifiés dans les fractions polaires. Il s'agit du coprostanol et du 24-éthylcoprostanol. Deux cétones aromatiques ont également été identifiées ; il s'agit de la fluorénone et de la benzanthrone.

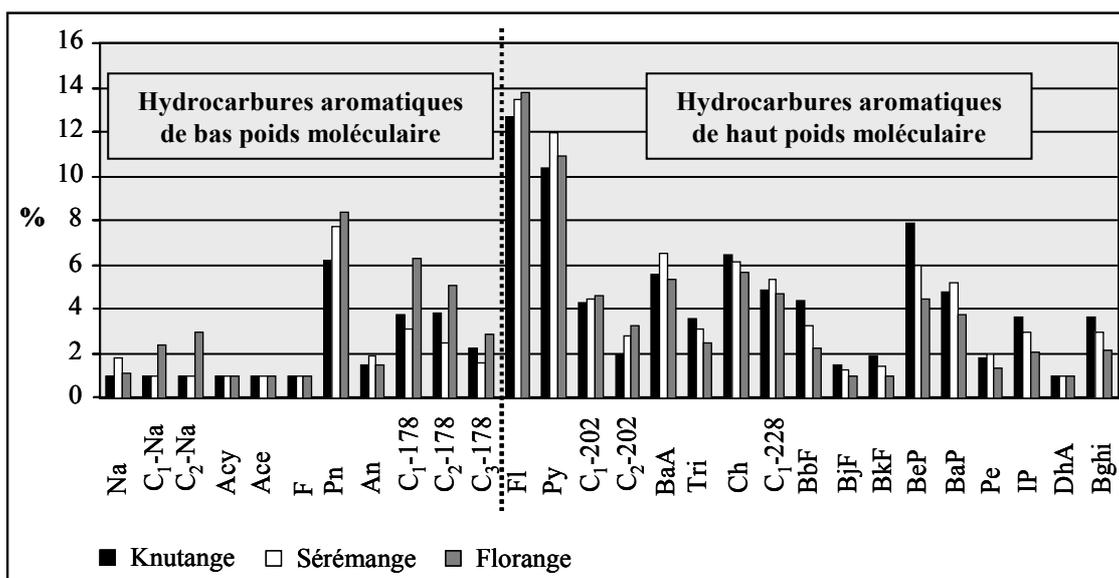


Figure IV. 6 : Répartition des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les poussières urbaines prélevées dans la vallée de la Fensch.

La somme des hydrocarbures aromatiques quantifiés par CPG-SM représente 2,03 ; 1,49 et 2,98 % des fractions aromatiques de Knutange, Sérémange et Florange. Ces molécules sont majoritairement des composés comportant plus de trois noyaux benzéniques avec une distribution caractéristique des procédés de combustion (Figure IV.6). La représentation en 2 dimensions des rapports spécifiques calculés sur les HAP (Table IV.5) définit la combustion de pétrole et la combustion de bois, d'herbe et de charbon comme les sources principales de la fraction aromatique (Figure IV.4).

Les hydrocarbures aliphatiques quantifiés (comprenant l'UCM) représentent 75,91 ; 70,47 et 78,88 % de la fraction aliphatique pour Knutange, Sérémange et Florange. La majeure partie de ces molécules quantifiées fait partie de l'UCM. Les UCM des trois fractions aliphatiques ont des distributions similaires comprises entre le n -C₂₃ et le n -C₃₈ (Figure IV.7). Elles correspondent à un mélange de produits pétroliers obtenus à partir des coupes lourdes des bruts pétroliers. La déconvolution de ces UCM souligne l'apport des huiles de vidange et des bitumes routiers à cette fraction aliphatique. Les molécules résolues par la colonne chromatographique sont des n -alcane et des hopanes en configuration $17\alpha,21\beta$. Elles représentent entre 5 et 6 % des molécules quantifiées. Les n -alcane sont majoritaires et représentent 66,1 ; 59,8 et 75,0 % des molécules résolues pour Knutange, Sérémange et Florange. Ces molécules présentent une distribution bimodale (Figure IV.7). Le premier groupe s'étend du n -C₁₅ au n -C₂₄ et ne présente pas de prépondérance paire impaire avec un CPI valant 1,04 ; 1,26 et 1,11 pour Knutange, Sérémange et Florange. Le deuxième s'étend du n -C₂₅ au n -C₃₈ et présente une légère prédominance des composés à nombre de carbone impair avec un CPI valant 1,21 ; 1,35 et 1,60 pour Knutange, Sérémange et Florange. Les hopanes présentent la même distribution que dans les boues de laminoirs (Figure IV.7). Cette distribution est caractéristique des produits pétroliers obtenus à partir du résidu de distillation sous vide.

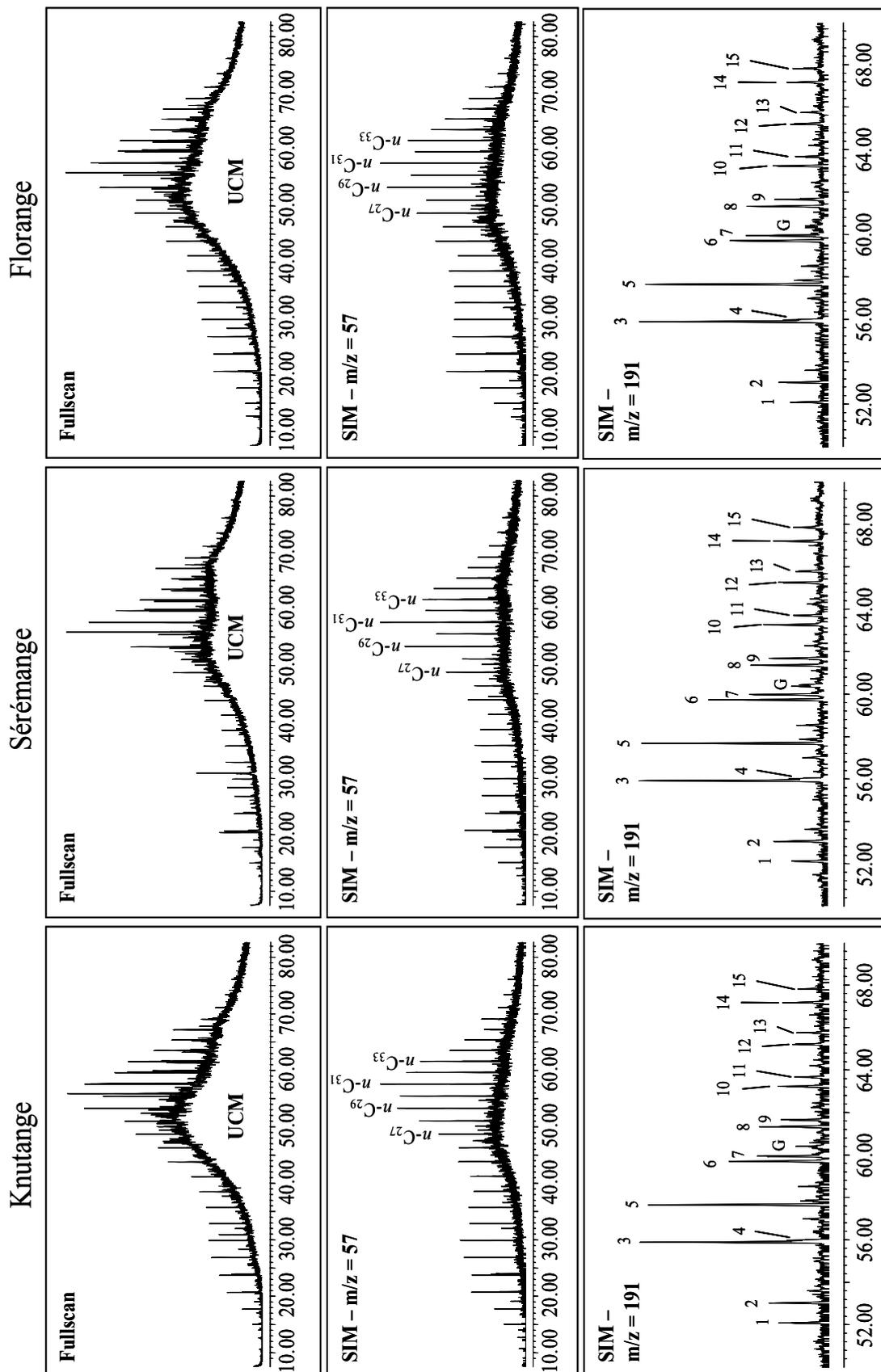


Figure IV. 7: Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques des poussières urbaines. Chromatogrammes des terpanes tri et pentacycliques ($m/z = 191$) et des stéranes ($m/z = 217$).

II.3. Conclusion.

La quantité de matière organique extractible (MOE) et la quantité de marqueurs moléculaires évoluent d'une source à l'autre. Ces évolutions nécessitent de différencier les approches moléculaires qualitatives basées sur la description de distributions moléculaires et quantitatives basées sur la quantification des marqueurs moléculaires. L'application d'une approche moléculaire qualitative à la détermination des sources majeures de contamination peut conduire à une sous évaluation d'une source par rapport à une autre. L'application d'une approche quantitative à la description des sources de MO permet de prendre en compte leurs teneurs en marqueurs moléculaires, complétant ainsi l'approche qualitative. Le couplage de ces deux approches est nécessaire pour quantifier la quantité déversée de chacune des sources potentielles dans un système donné.

Pour une matrice donnée, les résultats obtenus pour les rapports moléculaires sur les HAP ne sont pas toujours corrélés. A titre d'exemple, pour l'huile de vidange « essence », les rapports Fl/Fl+Py et C_0/C_0+C_1 P/A sont caractéristiques de matière organique fossile alors que les rapports An/178, C_0/C_0+C_1 F/P et IP/IP+Bghi reflètent un produit issu de la combustion. Ces observations tendent à souligner que l'utilisation de ces rapports doit être faite avec précaution et notamment lorsqu'ils sont appliqués à la MO des matrices environnementales résultant du mélange de différentes sources de MO. Ces rapports peuvent ainsi être utilisés pour déterminer les sources majeures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques mais ne peuvent pas les quantifier avec certitude.

L'analyse de la composition moléculaire des différentes sources potentielles de MO dans la vallée de la Fensch a permis d'obtenir des signatures de référence pour déterminer les sources de contamination dans les sédiments. Pour chacune des sources, il serait nécessaire d'analyser la signature moléculaire sur plusieurs échantillons de manière à obtenir une composition moyenne. Cependant, l'application des résultats présentés à l'analyse des sédiments de rivière va permettre (1) de déterminer les sources majeures de MO dans les sédiments de la Fensch et de la Moselle et (2) d'approximer la quantité des sources majeures de MO pétrogénétique dans les sédiments du siphon de la Fensch.

III. Anthropisation dans la vallée de la Fensch.

III.1. Introduction.

La partie aval de la vallée de la Fensch est marquée par une forte industrialisation et une forte urbanisation (cf. partie II). Le développement industriel a été particulièrement marqué entre le XIX^{ème} et le XX^{ème} siècle alors que l'urbanisation s'est développée plus tardivement, notamment après la seconde guerre mondiale. La reconstruction du pays a entraîné une augmentation de la production d'acier au détriment de la qualité des cours d'eau drainant les vallées industrielles. A partir des années soixante, la réduction des activités industrielles associée à une meilleure gestion des ressources naturelles a permis de diminuer la part des apports anthropiques dans les sédiments de la Fensch.

Les activités industrielles et l'urbanisation de la vallée sont à l'origine de la présence de nombreux micropolluants organiques dans les sédiments de la Fensch. Selon les critères de l'Agence de l'eau, la qualité de cette rivière, sur la période 2002 – 2006, est classée comme médiocre. L'évolution du degré d'anthropisation subit par la Fensch a été suivi en étudiant les modifications de la signature lipidique de la matière organique sédimentaire le long de la rivière en collectant des sédiments de l'amont à Fontoy jusqu'à l'aval au niveau de la confluence (§ IV.3.2). La répartition des marqueurs moléculaires selon la classification précédemment décrite (§ IV.1) a rendu possible la comparaison de la part des apports naturels par rapport à celle des apports anthropiques. De plus, une telle classification a permis de différencier l'origine des apports anthropiques (pétrogénétiques, eaux usées, produits de combustion). La détermination des sources majeures de MO anthropique dans le bassin versant de la Fensch a été complétée en comparant les signatures moléculaires des fractions aliphatiques et aromatiques à celles des sources pures de MO organique issues du bassin versant de la Fensch (§ IV.2).

Une attention particulière a été apportée au sédiment accumulé dans le siphon qui relie la Fensch à la Moselle en passant sous le Canal des Mines de Fer de la Moselle. La signature lipidique de ce sédiment a été analysée puis, la masse de sédiment accumulée pouvant être approximée, la déconvolution de l'UCM et la quantification des biomarqueurs pétroliers ont été utilisées pour déterminer la masse de dérivés pétroliers accumulés dans cet ouvrage

(IV.3.3). Ce sédiment issu du siphon a finalement été hydro extrait afin d'étudier la répartition des molécules organiques entre les phases particulaire, colloïdale et dissoute. Cette expérience a été menée dans le but d'évaluer le risque associé à la mobilisation de ce sédiment, notamment lors du curage du siphon (IV.3.5). Les paragraphes IV.3.2 et .5 sont rédigés en anglais sous la forme d'articles. Les paragraphes IV.3.3 et .4 sont rédigés en français.

III.2. Evolution de la matière organique sédimentaire d'amont en aval.

L'analyse de la matière organique stockée dans les sédiments récents permet d'étudier les apports anthropiques accumulés pendant un temps relativement long qui est fonction des conditions hydrologiques et physico-chimiques de la rivière. La quantification et la classification des marqueurs moléculaires permettent d'évaluer les apports anthropiques par rapport aux apports naturels et de différencier les apports anthropiques le long de la rivière. Les résultats et interprétations sont présentés en anglais sous la forme d'un article soumis à la revue *Science of the Total Environment*.

Evolution de la répartition par source de la fraction lipidique des
sédiments le long de la Fensch, France : approche multimoléculaire.

**Evolution of the source apportionment of the lipidic fraction from sediments along the
Fensch River, France: a multimolecular approach.**

Laurent Jeanneau^{1*}, Pierre Faure¹, Emmanuelle Montarges-Pelletier²

¹ G2R, Nancy-Université, CNRS, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex (France).

² LEM, Nancy-Université, CNRS, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex (France).

Abstract.

The Fensch River (FR) is one of the most contaminated rivers in France due to the population density and the concentration of industrial activities in this small watershed area. From upstream to downstream, the organic matter extracted from sediments has been analyzed by gas chromatography – mass spectrometry and molecules have been quantified and classified into natural, petrogenic, pyrogenic and sewage water (SW) markers. Upstream the river, anthropogenic molecules are already predominant and represent 87.1 % of the molecules quantified. This proportion increases from upstream to downstream and rises to 96.8 % at the confluence of the FR with the Moselle River. In the upper part of the FR the contamination is mainly due to human waste (coprostanol: 36.44 µg/g; 42.1 % of anthropogenic markers). In the lower part, the contribution of SW markers decreases from 42.1 to 2.4 % and the proportion of pyrogenic molecules increases from 29.6 to 59.6 %. The major sources of pyrogenic organic matter have been determined by calculation of specific ratios on polycyclic aromatic hydrocarbons and by comparison with reported data. Coal tar, road runoff and atmospheric depositions of urban particles seem to be the major pyrogenic sources. Along the river, the proportion of petrogenic molecules remains constant and those molecules seem to be mainly inherited from road runoff, in the upper part of the FR.

Industrial lubricants that occur in steel plant sludge are an additional source in the lower part of the river.

Keywords.

River sediments; lipidic fraction; quantification; anthropogenic pressure; source apportionment

III.2.1. Introduction.

Water leaching of industrial and urban areas, atmospheric depositions and domestic or industrial wastewater treatment plants inputs result in the introduction of anthropogenic compounds in hydrosystems. In water, organic micropollutants interact with natural organic matter, which leads to their storage into sediments (Magee et al., 1991). The sedimentary organic matter (SOM) is then inherited from a complex combination of both natural and anthropogenic contributions.

In order to differentiate between inputs of organic matter, molecular marker approaches have been developed on the potential of molecules to be source specific (Takada and Eganhouse, 1998). Such an approach has been applied to oil spills (Kreider, 1971; Wang et al., 2004) using the chemical fingerprint of oils in order to investigate the fate of known spills in natural media and to determine the origin of unknown ones. Other applications include the investigation of linear alkyl benzenes (Takada and Ishiwatari, 1990), nonylphenols (Brunner et al., 1988) and coprostanol (Hatcher and McGillivray, 1979), in order to track the impact of sewage water on recent sediments.

In a recent study, the potential of organic compounds to be source specific has been applied to sediments sampled at the junction of Fensch and Moselle rivers (Jeanneau et al., accepted for publication). Organic molecules have been quantified by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) and classified according to their source into natural, pyrogenic, petrogenic and sewage water markers (Table IV.6). Such an approach, based on the source specificity of molecular markers, allows the distinction between natural and anthropogenic inputs and the differentiation between sources of organic micropollutants. Since this approach is based on the analysis of molecules that are soluble in organic solvent, the quantification and

the source apportionment of the pollution is performed on the subset of molecules that are bound via weak interactions to the constituents of sediments.

In the present study, this multimolecular approach has been applied to eight river sediments sampled along the Fensch River (FR) from its source to its confluence with the Moselle River (MR). The FR drains a highly industrialized valley in the north-east of France (iron mining, coking and steel plants). This industrialization has resulted in major urbanization of the valley, producing a population density 4.8 times higher than the average for this region. Such land use has induced the release of huge amounts of organic micropollutants (domestic and industrial) in the FR that is among the most contaminated rivers in France.

Class of biomarkers		Molecules
Natural		Phytol, Phytone, Neophytadiene, Distribution of HMW <i>n</i> -alkanes with CPI > 4, Brassicasterol, Campesterol, Stigmasterol, Sitosterol, Stigmastanol, <i>n</i> -Alkanols, <i>n</i> -Alkanoic acids
Non-specific		Cholesterol, α -Cholestanol, Perylene, <i>n</i> -C _{16:0} and <i>n</i> -C _{18:0} alkanolic acids.
Anthropogenic	Petrogenic	Unresolved complex mixture (UCM), Distribution of HMW <i>n</i> -alkanes with CPI < 4, Hopanes, Tri and tetracyclic terpanes, Oxaarenes, Thiaarenes, Naphthalene (Na) and alkylated Na, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene (F) and alkylated F, alkylated 178 (Phenanthrene and Anthracene), alkylated 202 (Fluoranthene and Pyrene), C ₂ 228 (Benzo(a)anthracene, Triphenylene and Chrysene), Biphenyl (Bp) and alkylated Bp, Phenylanthracene, Binaphthyl.
	Pyrogenic	Anthracene (An), cyclopenta(d,e,f)phenanthrene, Fluoranthene (Fl), Pyrene (Py), Benzo(a)anthracene (BaA), Triphenylene (Tri), Chrysene (Ch), C ₁ 228 (BaA, Tri and Ch), Benzo(b,j and k)fluoranthene (BbF, BjF, BkF), Benzo(a and e)pyrene (BaP, BeP), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP), Dibenzo(a,h)anthracene (DhA), Benzo(g,h,i)perylene (BgHi), Anthrone, Naphthopyranone, Anthraquinone, Cyclopenta(d,e,f)phenanthrenone, Phenindione, Benzo(a)fluoren-11-one, Benzo(a)fluoren-7-one, Benzo(b)fluoren-11-one, Benzo(d,e)anthracen-7-one, Keto-PAH with the following molecular masses (M=244, 254 and 258 g/mol).
	Sewage water	Linear Alkyl Benzenes (LAB), Terphthalic acid, Coprostanol, Epicoprostanol, Coprostanone, 24-Ethylcoprostanol.
	Non-specific	9H-Fluorenone, 9H-Carbazole, Benzoacridine, Benzocarbazole, Phenanthrene (Pn).

Table IV. 6 : Classification of organic compounds determined by GC-MS in organic matter extracted from FR sediments.

The aim of this study is the application of this multimolecular approach to the sedimentary organic matter from the Fensch River in order to follow the impact of intensive industrialization and urbanization on this small hydrosystem. This evolution is described

along the FR (1) by the comparison between natural and anthropogenic inputs and (2) by the differentiation between sources of anthropogenic matter into petrogenic, pyrogenic and sewage water. Then the major sources of pyrogenic and petrogenic matter are investigated using specific molecular ratios and oil fingerprinting methods.

III.2.2. Experimental section.

III.2.2.a. Study area and sampling.

The Fensch River (FR) is a tributary of the MR, which is one of the main rivers in North-East of France. Their confluence is located in the downstream area of the Moselle watershed, north of Nancy and Metz and south-west of the borders with Luxembourg and Germany (Figure IV.8). The hydrographic network of the FR (watershed area: 83 km²) is influenced by the permeable character of the karstic substratum. Moreover past mining activities have increased the natural fracturing of the calcareous bedrock, which has induced an increase in the watershed area of 30 to 40 km² via groundwater flow. Forest and agricultural areas are predominant in the upper part of the FR. They represent 36 and 21 % of the watershed area, respectively. In contrast, in the lower part of the river, urban and industrial areas are prevalent. They represent 25 and 18 % of the watershed area, respectively. The source of the FR is located at Fontoy (3149 inhabit.). At this location the river is channelized by a uniform concrete bed. From Fontoy to Knutange (3632 inhabit.), the FR flows on limestone with natural banks. From Knutange to Florange (10778 inhabit.), the FR runs through industrial and urbanized areas and most of its bed is hardened and/or covered in order to accommodate industrial facilities including blast furnaces and rolling mills. In Sérémange (4035 inhabit.), the FR was rehabilitated in April 2005 (Figure IV.8) by sediment dredging and revegetation of the river banks. In the lower part, between Florange and the confluence, banks are uniform with an over-sized channel, which could lead to the increase in the settling. The FR has four tributaries: The Algrange brook located between Kn1 and Kn2, the Petite Fensch and the Marspich located between Kn2 and Se1 and the Krisbach located between Fl1 and Fl2 (Figure IV.8).

Figure IV.8 displays the eight sampling sites, whose characteristics are summarized in Table IV.7, industrial and urban inputs, the covered parts of the FR and the revegetated area. Surface sediments have been sampled in the river bed using stainless steel devices in January

2004, February 2005, June 2005 and July 2004 and 2006. In addition, road dusts have been sampled on the main city road of the Valley using stainless steel devices in April 2007. Samples have been stored in glass bottles and immediately frozen.

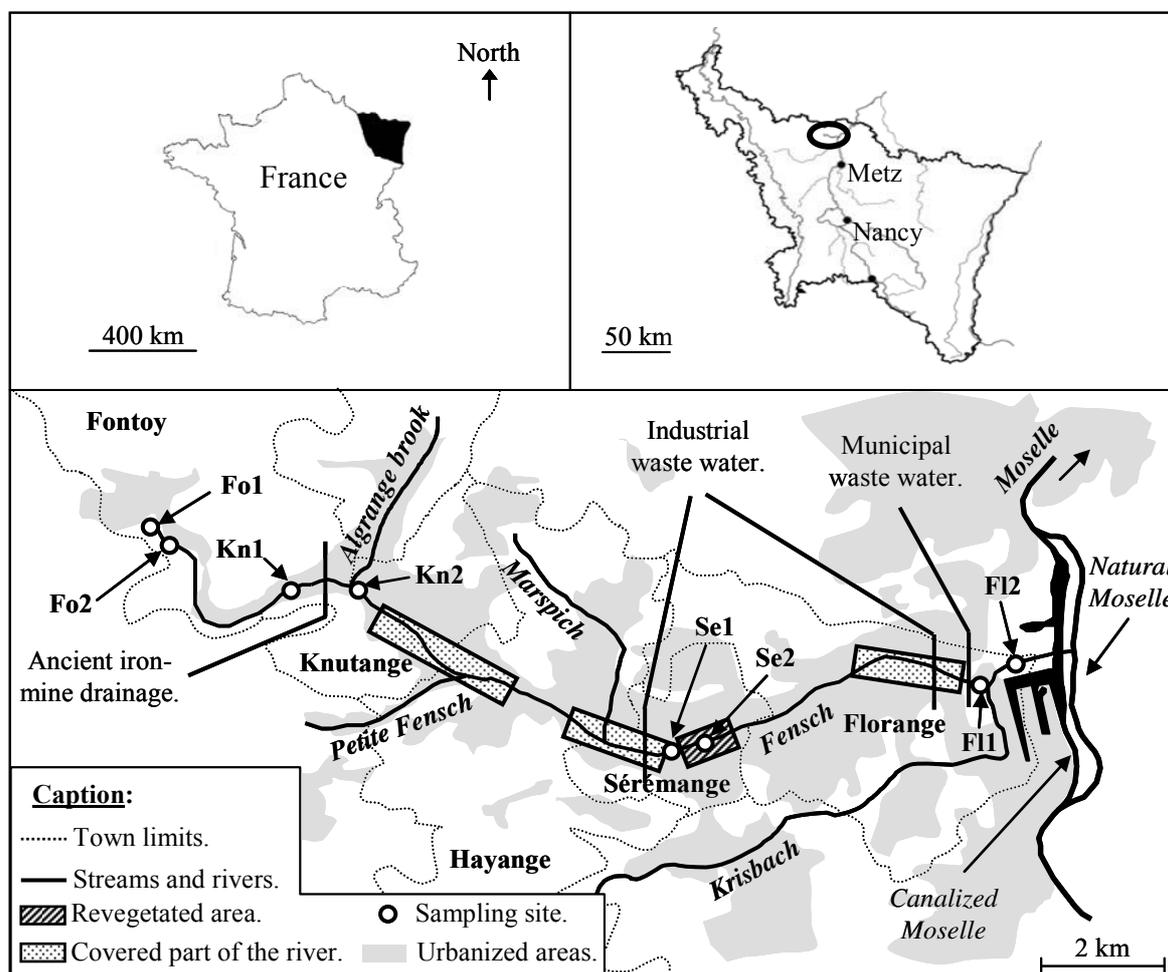


Figure IV. 8 : Localization of the sampling sites and description of the Fensch Valley.

III.2.2.b. Analytical methods.

After collection, samples were frozen for two days and freeze-dried for three days. Freeze-dried samples were sieved and 0-2 mm fractions were ground. The extractable organic matter (EOM) was extracted by dichloromethane (DCM) using an automated extractor (Dionex ASE 200) at 100°C and under 130 bars. Elemental sulfur was removed from EOM by reduction on metallic copper. EOM were then fractionated into aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar compounds by a two-step liquid chromatography. High molecular weight (HMW) polar compounds were retained by alumina, while hydrocarbons and LMW polar molecules were eluted by DCM. HMW polar compounds were then recovered by a mixture of methanol and DCM (1/1, v/v) (MeOH/DCM). After exchanging

DCM by cyclohexane without drying, hydrocarbons and LMW polar molecules were fractionated on silica column into aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and LMW polar compounds by three successive elutions with cyclohexane (C₆H₁₂), a mixture of C₆H₁₂ and DCM (2/1, v/v) and MeOH/DCM (1/1, v/v). At each fractionation step, the mass of organic matter in the different fractions was weighed.

Code	Town	Description	Latitude, longitude, altitude
Fo1	Fontoy	Concrete river bed. Urban area.	49°21.149 N, 6°00.086 E, 231 m
Fo2	Fontoy	Natural river bed. Residential area.	49°21.384 N, 5°59.92 E, 229 m
Kn1	Knutange	Natural river bed. Industrial area. Upstream the mine drainage from an ancient iron-mine: La Paix input.	49°20.732 N, 6°01.807 E, 197 m
Kn2	Knutange	Natural river bed. Urban area. Downstream the La Paix input.	49°20.579 N, 6°02.307 E, 196 m
Se1	Seremange	Natural river bed. Urban area. After a covered part and before the vegetated area.	49°19.324 N, 6°05.557 E, 189m
Se2	Seremange	Natural river bed. Urban area. In the vegetated area.	49°19.318 N, 6°05.652 E, 188m
Fl1	Florange	Under a bridge. Industrial area. Downstream industrial areas and domestic waste water treatment plants inputs.	49°19.765 N, 6°09.227 E, 173 m
Fl2	Florange	Over-sized river bed. Vegetated area. After the confluence with the Krisbach River. ^{a,b}	49°19.869 N, 6°09.847 E, 152 m

^a. Jeanneau et al., 2006; ^b. Montarges-Pelletier et al., 2007.

Table IV. 7 : Latitude, longitude, altitude and characteristics of sampling sites.

Aliphatic, aromatic and polar fractions were analyzed by capillary GC-MS using a Hewlett Packard G1800A equipped with a capillary column DB 5-MS 60 m*0,125 mm coupled with a mass spectrometer in the fullscan mode, according to the method previously described (Jeanneau et al., 2006). The quantification of organic compounds was performed by the addition of internal standards in the solutions containing aliphatic hydrocarbons (²H₆-cholestane, perdeuterated *n*-hexadecane, *n*-eicosane, *n*-tetracosane and *n*-triacontane), aromatic hydrocarbons (²H₈-naphthalene, ²H₁₀-acenaphthene, ²H₁₀-phenanthrene, ²H₁₂-chrysene and ²H₁₂-perylene) and polar compounds (²H₆-cholestane, four perdeuterated *n*-alkanes and five perdeuterated polycyclic aromatic hydrocarbons).

III.2.3. Results and discussions.

III.2.3.a. Bulk composition of the EOM.

Along the FR, total organic carbon (TOC) ranges between 0.79 and 8.87 % of freeze-dried sediments with an average value of 3.49 % (Table IV.8). The percentage of EOM in regards to TOC is between 8.0 and 39.6 % with an average value at 18.0 % (Table IV.8). The values for these parameters do not exhibit general trends along the FR.

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	F11	F12
TOC ¹ (% of sediment)	1.81	7.43	0.79	2.17	2.28	1.12	8.87	3.72 ± 0.97
EOM ² (% of TOC)	39.6	17.0	9.7	30.4	10.5	8.0	13.6	14.9 ± 6.8
Quantified molecules (% of EOM)	5.3	6.0	50.4	30.1	25.6	21.1	36.6	40.7 ± 9.9
Fe ₂ O ₃ (% of sediment)	3.9	5.7	3.9	10.9	11.6	11.7	15.0	24.2 ± 13.5

¹. TOC: Total Organic Carbon.

². EOM: Extractable Organic Matter.

Four samples have been collected at the F12 station and the results for this sampling site correspond to the average value and the uncertainty is the standard deviation.

Table IV. 8 : Total organic carbon, extractable organic matter, percentage of quantified molecules in regards to the extractable organic matter and amount of Fe₂O₃.

From Fontoy to the confluence, the EOM is mainly composed of polar compounds (Figure IV.9). Their proportion decreases along the river from 68 to 45 % of the EOM. In the same time, the proportion of aromatic hydrocarbons remains stable around 25 % while the proportion of aliphatic hydrocarbons increases from 9 to 34 % (Figure IV.9).

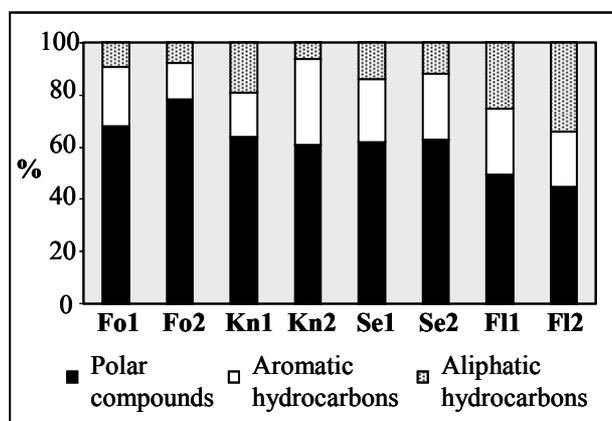


Figure IV. 9 : Composition of the extractable organic matter.

The percentage of EOM that has been quantified by GC-MS increases from the source to the confluence (Table IV.8). In the upper part of the river, molecules quantified by GC-MS represent 5.3 % (Fo1) and 6.0 % (Fo2) of the EOM, which highlights the predominance of macromolecules in the upper part of the river. From Knutange to the confluence, the amount of quantified molecules is always higher than 20 % with an average value at 34.1 % (Figure IV.10). Quantified molecules have been classified according to Table IV.6. Such a classification allows the comparison between natural and anthropogenic inputs and the differentiation between sources of contamination.

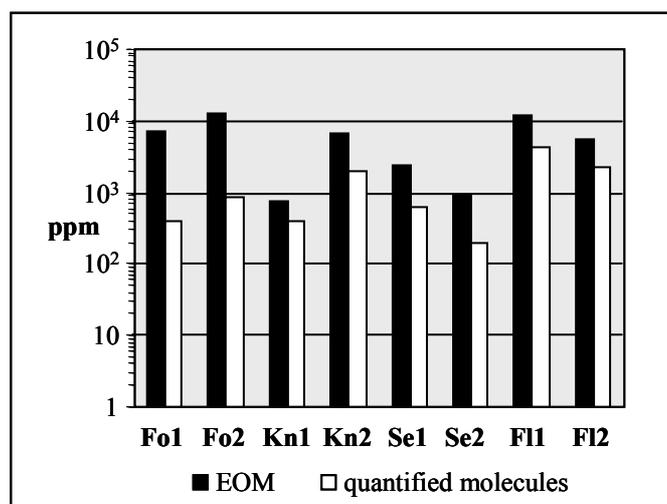


Figure IV. 10 : Amounts of extractable organic matter and of molecules quantified by GC-MS (logarithmic scale).

III.2.3.b. The anthropogenic impact in regards to regulatory values.

The impact of human activity on natural media is mainly evaluated by the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Those molecules are of major concern in the FR sediments because their concentrations exceed European Union guidelines for the evaluation of contamination in sediments (Directive No. 2000/60/CE – circular DCE 2005/12) (Table IV.9). The detected concentrations are higher than the regulatory values for all PAHs with the exception of BaP from Fo1 to Se2 and IP in Se2. Their sum is higher than the regulatory value in seven sampling sites. In Fo1 the amount of PAHs is more than twice the regulatory value then it decreases from Fo1 to Kn1 (Table IV.9). The Algrange brook and the mine drainage from the ancient iron-mine multiply by three this concentration between Kn1 and Kn2. The amount of the 8 PAHs decreases from Kn2 to Se2. The rehabilitation of the river bed cut the sum of the 8 PAHs an half, such that it falls below the regulatory threshold.

Nevertheless, industrial and municipal inputs and leaching of urban and industrial surfaces are responsible for a thirty-fold increase in PAH concentrations between Se2 and F11. This sum decreases from F11 to F12 by two orders of magnitude (Table IV.9). Those 8 PAHs represent between 1.65 % (Kn2) and 5.59 % (F12) of the quantified molecules with an average value at 3.13 % along the FR.

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	F11	F12
Polycyclic aromatic hydrocarbons								
Na	0.22	0.21	0.09	0.29	0.17	0.11	5.66	0.86 ± 0.36
Acy	0.31	0.22	0.23	0.22	0.27	0.11	2.55	3.08 ± 0.93
Ace	0.61	0.14	0.36	1.16	0.07	0.04	8.16	2.93 ± 2.92
F	0.34	0.19	0.13	3.28	0.23	0.08	10.73	2.97 ± 2.01
Pn	1.61	1.36	1.45	23.16	1.94	0.94	41.64	6.46 ± 3.63
An	1.47	0.85	0.87	4.47	1.43	0.43	32.22	5.14 ± 2.02
Fl	3.44	3.71	4.12	19.17	4.62	2.48	60.99	27.89 ± 11.72
Py	2.53	2.95	2.78	11.54	3.02	1.60	38.95	17.26 ± 7.69
BaA	1.77	1.87	1.32	4.69	1.82	0.91	24.65	12.01 ± 4.83
Tri	0.56	0.60	0.32	1.15	0.37	0.21	3.68	5.09 ± 2.69
Ch	1.58	2.10	1.69	4.82	1.64	0.92	17.06	11.07 ± 3.66
BbF	2.17	2.28	1.72	2.14	1.35	0.70	11.43	14.06 ± 4.34
BjF	1.40	1.11	0.55	1.38	0.71	0.39	8.11	3.17 ± 1.69
BkF	1.70	1.19	1.05	1.17	0.72	0.41	7.81	5.87 ± 1.85
BeP	1.71	2.68	0.86	3.06	1.57	0.84	14.81	11.83 ± 4.80
BaP	1.23	2.15	0.24	2.34	1.29	0.48	16.20	8.96 ± 3.29
Pe	1.57	1.01	0.46	1.12	0.58	0.32	6.44	2.60 ± 0.73
IP	5.32	1.86	1.04	1.72	1.01	0.56	8.85	11.28 ± 3.57
DhA	3.16	0.62	0.63	0.70	0.32	0.19	3.09	5.05 ± 1.58
Bghi	5.25	1.77	1.10	1.62	0.88	0.48	8.47	8.50 ± 2.83
Sum 8 PAHs (EU)	20.80	14.02	10.23	32.91	11.46	5.65	152	82.55 ± 27.85
Sum 16 PAHs (US-EPA)	32.70	23.48	18.81	82.47	20.77	10.44	298	143 ± 52
Aliphatic hydrocarbons								
<i>n</i> -Alkanes	15.92	80.53	3.02	64.34	17.71	6.15	57.56	14.96 ± 4.52
Diagenetic hopane	11.92	11.73	1.35	5.46	5.41	1.74	22.93	26.92 ± 22.58
LAB	0.82	4.98	0.14	14.89	1.75	0.52	5.16	0.00
UCM	201	110	331	1412	447	140	3571	1147 ± 703
Polar compounds								
Dibenzofuran	0.05	0.12	0.06	2.63	0.18	0.07	21.89	3.37 ± 2.89
Fluorenone	1.56	0.39	0.22	3.73	0.22	0.17	13.51	1.57 ± 0.49
Benzanthrone (4 isomers)	3.53	0.52	1.74	5.12	0.90	1.15	14.47	5.23 ± 1.23
<i>n</i> -Alkanols	11.39	213	3.75	40.06	17.55	4.54	37.80	12.73 ± 6.65
Coprostanol	36.44	93.92	3.65	78.55	27.86	4.10	50.75	4.08 ± 2.30
Cholesterol	18.93	79.89	3.08	31.42	8.07	2.47	41.61	1.39 ± 1.00
24-Ethylcoprostanol	12.37	39.44	1.46	28.74	11.15	1.81	18.90	1.65 ± 0.88
Sitosterol	11.64	37.81	1.69	21.91	7.66	1.58	18.28	1.86 ± 1.12

Refer to Table 1 for identification.

The PAHs (regulatory values in ppm) in the European Legislation are: Na (0.048), An (0.034), Fl (0.083), BbF (0.170), BkF (0.014), BaP (7.600), IP (0.560) and Bghi (0.140), which leads to a summed regulatory value of 8.649 ppm.

Table IV. 9 : Quantification of priority pollutants and of major organic compounds (values in ppm). Regulatory values defined by the European directive 2000/60/CE.

III.2.3.c. Natural versus anthropogenic inputs.

The EOM can have several origins depending, by a majority, of the land use. Along the FR the land use switches from forest and agricultural areas to industrial and urban ones. The natural molecular markers (Table IV.6) that occur in FR sediments are phytol, phytone and neophytadienes coming from the biodegradation of chlorophyll-*a* (Grossi et al., 1998). The natural input is also characterized by the occurrence of HMW *n*-alkanols with an even over odd carbon number predominance, which indicates higher plants contributions (Simoneit, 1986). This contribution is also evidenced by the occurrence of phytosterols such as brassicasterol, campesterol, stigmasterol, sitosterol and stigmastanol. While stigmasterol, sitosterol and stigmastanol are major sterols in higher plants, agriculture could be the major source of brassicasterol and campesterol since they occur in high amount in canola and corn (Phillips et al., 2005) that are the most cultivated plants in this region. Brassicasterol could also be a marker of aquatic primary production since this molecule is the major sterol in Primmnesiophyceae and also in several diatoms (Bacillariophyceae) and dinoflagellates (Dinophyceae) (Mudge et al., 1998). Higher plants input could also be evidenced by an odd-over-even predominance of HMW *n*-alkanes (Eglinton and Hamilton, 1967). The carbon preference index (CPI) is used as a balance between natural (>4) and petrogenic inputs (~1). For FR sediments, the CPI is between 1.41 and 2.88 (Table IV.10), which highlights a combination of natural and petrogenic inputs (Koma et al., 2001).

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	F11	F12
<i>n</i>-Alkanes								
CPI	1.41	2.60	1.75	2.17	2.88	2.05	1.86	2.06
Aromatic molecules								
parent/parent+alkyl	0.92	0.88	0.83	0.53	0.78	0.85	0.80	0.82
LMW/LMW+HMW	0.13	0.11	0.15	0.37	0.18	0.14	0.31	0.13
An/178	0.48	0.38	0.38	0.16	0.42	0.31	0.44	0.44
Fl/Fl+Py	0.58	0.56	0.60	0.62	0.60	0.61	0.61	0.62
IP/IP+Bghi	0.50	0.51	0.49	0.52	0.54	0.53	0.51	0.57
C ₀ /C ₀ +C ₁ P/A	0.86	0.81	0.77	0.65	0.75	0.81	0.85	0.74
C ₀ /C ₀ +C ₁ F/P	0.83	0.82	0.81	0.65	0.78	0.84	0.81	0.78
1,7/1,7+2,6 DMP	0.51	0.51	0.52	0.51	0.52	0.55	0.56	0.53
pyro/pyro+petro	0.85	0.84	0.77	0.44	0.73	0.80	0.63	0.74
Steroids								
coprostanol/cholesterol	1.92	1.18	1.18	2.50	3.45	1.66	1.22	2.64
C ₀ /C ₀ +C ₁ P/A: (Pn+An)/(Pn+An+C ₁ -Pn+C ₁ -An)								
C ₀ /C ₀ +C ₁ F/P: (Fl+Py)/(Fl+Py+C ₁ -Fl+C ₁ -Py)								

Table IV. 10 : Specific ratios calculated on *n*-alkanes, aromatic molecules and steroids.

The evolution of the land use from Fontoy to the confluence, characterized by the increase in urban and industrial surfaces, leads to the inputs of different organic micropollutants coming from industrial and domestic effluents, leaching of urban and industrial surfaces, atmospheric depositions and accidental spillages. Those inputs induce the occurrence of several molecular markers, such as PAHs and diagenetic hopanes (Table IV.6). Those molecules are characteristic of the pressure exerted by human activities and allow the quantification of the anthropogenic inputs.

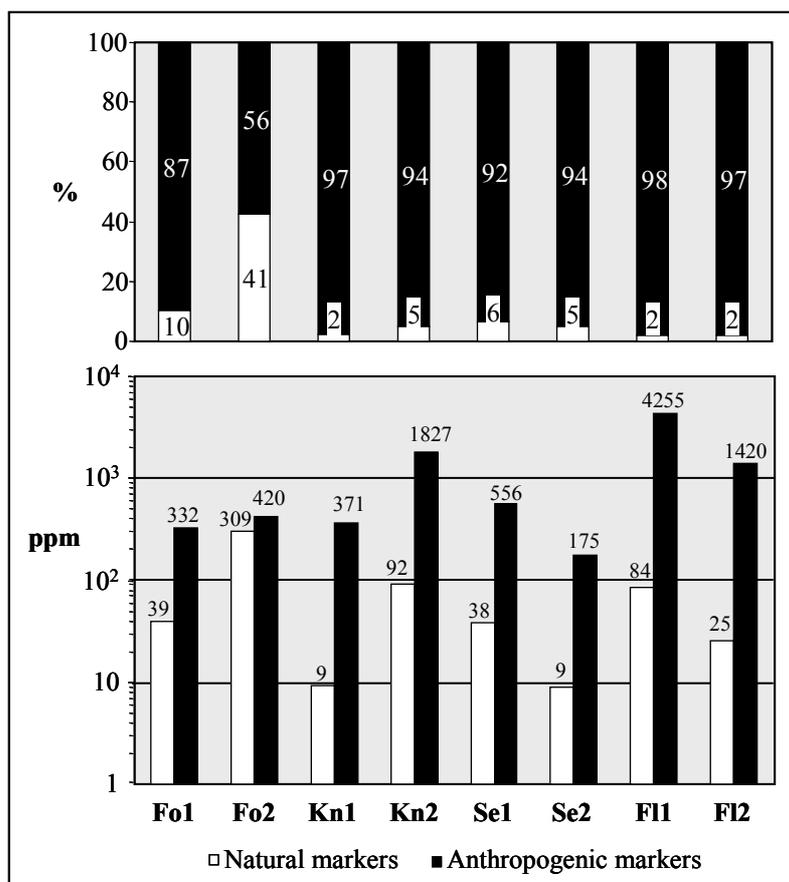


Figure IV. 11 : Qualitative and quantitative (logarithmic scale) comparisons between natural and anthropogenic markers.

Molecular markers occurring in FR sediments are mainly anthropogenic (Figure IV.11). Those molecules represent between 55.6 % (Fo2) and 97.7 % (F11) of the molecules quantified, with an average value of 89.4 %. In Fo1, the anthropogenic input represents 87.1 % of the molecules quantified. It is divided by 1.6 when the sediment is sampled out of town (Fo2). Between Fo2 and Kn1, the amount of anthropogenic markers remains stable while the amount of natural markers decreases, which induces an increase in the proportion of organic micropollutants from 55.6 to 97.1 %. The drainage of the ancient iron-mine induces an

increase in the amounts of both natural and anthropogenic markers. Since the increase in the amount of natural molecules is higher than the increase in organic contaminants, the proportion of anthropogenic compounds slightly decreases between Kn1 and Kn2. From Kn2 to Se2 the proportions of natural and anthropogenic markers remain rather stable. The industrial and domestic inputs that occur between Se2 and F11 induce an increase in the amount of anthropogenic markers of 24 orders of magnitude. From F11 to F12, amounts of both natural markers and organic contaminants decrease and the proportion of anthropogenic markers remains rather stable around 97 %.

III.2.3.d. Source apportionment of anthropogenic markers.

(1) Quantitative differentiation of petrogenic and pyrogenic PAHs.

Among anthropogenic markers, the most studied compounds are PAHs due to their carcinogenic and mutagenic effect (Denissenko et al., 1996; Phillips and Grover, 1994). The distribution of aromatic hydrocarbons allows the qualitative distinction between petrogenic and pyrogenic PAHs. A predominance of petrogenic PAHs induces a distribution dominated by LMW PAHs (2 to 3 aromatic rings) and alkylated PAHs (Zakaria et al., 2002).

The proportion of petrogenic and pyrogenic PAHs can be investigated by several ratios such as (1) parent PAHs (from Na to Bghi) versus parent and alkyl PAHs (parent/parent+alkyl) and (2) LMW PAHs versus LMW and high molecular weight (HMW) PAH (four to six aromatic rings) (LMW/LMW+HMW). Moreover specific ratios calculated (1) on PAHs of molecular mass 178 (An/178) and on alkyl PAH homologues (C₁) for (2) phenanthrene/anthracene (P/A) and (3) fluoranthene/pyrene (F/P): C₀/C₀+C₁ P/A and C₀/C₀+C₁ F/P have been studied in order to differentiate between petrogenic and pyrogenic inputs (Sicre et al., 1987; Budzinski et al., 1997). The limits between petrogenic and pyrogenic inputs for those three specific ratios are summarized in Table IV.11.

In the FR sediments, parent/parent+alkyl and LMW/LMW+HMW emphasize the predominance of HMW parent PAH (Table IV.10), which is a typical distribution commonly encountered in industrialized countries (Laflamme and Hites, 1978; Prahl and Carpenter, 1979; Killops and Howell, 1988; Baumard et al., 1998). Such a distribution has been

attributed to the predominance of pyrogenic inputs, which is confirmed by the An/178, C₀/C₀+C₁ P/A and F/P ratios (Table IV.10).

However, those ratios allow a qualitative differentiation of petrogenic and pyrogenic inputs. On the contrary, the classification of aromatic compounds described by Stout et al., 2004 can be useful in order to quantitatively discriminate them. PAHs are split into petrogenic, pyrogenic, natural (perylene) and mixed sources (phenanthrene) molecules. The application of such a classification to environmental matrices implies that one individual compound is inherited from a single source. In order to validate this approximation, the pyrogenic versus pyrogenic and petrogenic ratio (pyro/pyro+petro) has been calculated according to the classification and has been plotted against the C₀/C₀+C₁ F/P ratio. The pyro/pyro+petro ratio ranges between 0.44 and 0.85 with an average value of 0.73 (Table IV.10). It highlights the predominance of aromatic compounds inherited from pyrogenic processes, which is in agreement with the results from the specific ratios An/178, C₀/C₀+C₁ P/A and C₀/C₀+C₁ F/P previously calculated. Moreover the pyro/pyro+petro ratio is well correlated with the C₀/C₀+C₁ F/P ratio ($R^2 = 0.80$). It demonstrates the good concordance between quantitative and qualitative results, and confirms the use of such a classification to quantitatively discriminate petrogenic from pyrogenic PAHs.

Ratio	Source of PAHs			Reference
	Petrogenic	Pyrogenic		
An/178	< 0.10	> 0.10		a
C ₀ /C ₀ +C ₁ P/A	< 0.50	> 0.50		a,b,c,d
C ₀ /C ₀ +C ₁ F/P	< 0.50	> 0.50		a,b,c,d
	Petrogenic	Liquid fossil fuel combustion	Grass, wood and coal combustion	
Fl/Fl+Py	< 0.40	0.40 to 0.50	> 0.50	d
IP/IP+Bghi	< 0.20	0.20 to 0.50	> 0.50	d
	Vehicle emissions	Multiple sources	Wood combustion	
1,7/1,7+2,6 DMP	< 0.45	0.45 to 0.70	> 0.70	e

a. Budzinski et al., 1997; b. Gogou et al., 1996; c. Simo et al., 1997; d. Yunker et al., 2002; e. Benner et al., 1989

Table IV. 11 : Limit values for specific ratios on PAHs.

(2) Evolution of the source apportionment.

The anthropogenic molecules identified in GC-traces have been classified into sewage water, pyrogenic and petrogenic markers. The municipal WWTP, located in Florange, collects around 80 % of sewage waters from the FR watershed area. Compounds related to this source can be inherited from individual releases, municipal WWTP inputs and water-leaching of soils where sewage sludge has been land disposed. Pyrogenic and petrogenic markers can originate from industrial effluents, water-leaching of urban and industrial surfaces and atmospheric depositions.

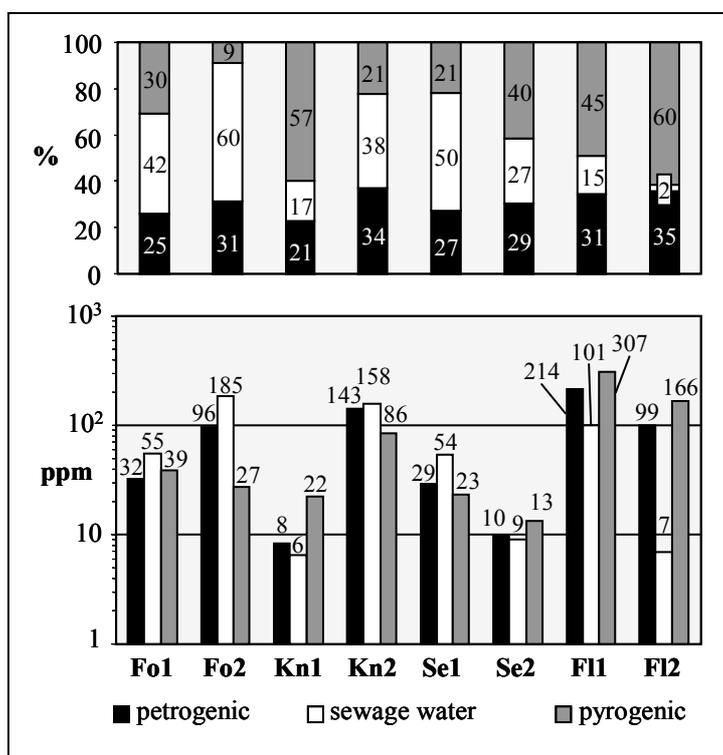


Figure IV. 12 : Qualitative and quantitative (logarithmic scale) source apportionment of the anthropogenic markers.

The composition of the anthropogenic fraction in sediments changes from upstream to downstream (Figure IV.12). In Fo1 and Fo2, the main anthropogenic molecule is coprostanol (36.44 and 93.92 ppm, respectively). This molecule derives from the degradation of cholesterol by digestive system of sheep, cattle, pigs, cats and humans (Leeming et al., 1996). The ratio of coprostanol to cholesterol depends on the animal that has produced it, and values higher than 0.2 are characteristic of human faeces (Grimalt et al., 1990). In the Fensch River sediments, the values obtained for this ratio ranges between 1.18 and 3.45, which indicates a human origin of coprostanol (Table IV.10). Since Fontoy is connected to the sewage water

network of the Fensch Valley, this steroid is likely inherited from sewage spills occurring above the source of the Fensch River or from meteoric water leaching of sewage sludge disposal sites. Due to the highly fractured carbonate subsoil, those spills could have contaminated the water. In Kn1, the anthropogenic impact is mainly due to pyrogenic processes. Between Kn1 and Kn2, the amount of anthropogenic markers increases and the source apportionment changes with an increase in the proportion of both sewage (+ 134%) and petrogenic (+ 63%) markers (Figure IV.12). The major molecule is coprostanol (78.55 ppm), which highlights the influence of the Algrange brook and the mine drainage on the amount of this molecule in Fensch sediments. The proportion of sewage water markers increases further between Kn2 and Se1, which could be due to the Petite Fensch and Marspich tributaries. From Se1 to Fl2, although the domestic WWTP inputs induce an increase in sewage markers, their overall proportion decreases. This is because industrial effluents and leaching of urban and industrial land surfaces induce an increase in the amount of petrogenic and pyrogenic markers, which leads to an increase in the proportion of pyrogenic markers by three orders of magnitude between Se1 and Fl2 (Figure IV.12). With the exception of the increase between Kn1 and Kn2, the proportion of petrogenic markers remains stable and is between 21 (Kn1) and 34 % (Kn2) of quantified molecules with an average value of 29 %.

(3) *Major sources of pyrogenic matter.*

Pyrogenic markers can be derived from several combustion processes such as vehicle emissions, wood combustion, coal combustion and coal tar. Specific ratios calculated on the same molecular mass isomers are used in order to differentiate between pyrogenic sources. The ratio fluoranthene versus fluoranthene and pyrene (Fl/Fl+Py) has been proposed in order to distinguish between petroleum combustion and other types of combustion (Table IV.11). In Fensch sediments Fl/Fl+Py is between 0.56 and 0.62 (Table IV.10) indicating wood, grass and coal combustion. The assignment of combustion sources has to be corroborated by other molecular ratios such as indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP) versus IP and benzo(g,h,i)perylene (IP/IP+Bghi). This ratio ranges from 0.49 to 0.57 (Table IV.10) along the river, which underlines a combination of contributions (petroleum combustion and wood, grass and coal combustion). Moreover the ratio, 1,7 dimethylphenanthrene (DMP) versus 1,7 DMP and 2,6 DMP (1,7/1,7+2,6 DMP), has been proposed in order to differentiate between vehicle emission and wood combustion in air particulate matter (Table IV.11) (Benner et al., 1989).

In Fensch sediments this ratio is between 0.45 and 0.55 (Table IV.10), suggesting a combination of sources. IP/IP+Bghi and 1,7/1,7+2,6 DMP ratios calculated in Fensch sediments have been plotted against FI/FI+Py and have been compared with actual sources reported in the literature and road dusts from the Fensch Valley (Figure IV.13). From upstream to downstream, the major combustion source seems to switch from liquid fossil fuel to grass, wood or coal. The comparison between the values obtained for those three ratios in Fensch sediments and the values obtained for pure sources indicate that coal tar (Wise et al., 1988a), road runoff and atmospheric deposition of urban particles (Wise et al., 1988b) are probably the major pyrogenic sources (Figure IV.13).

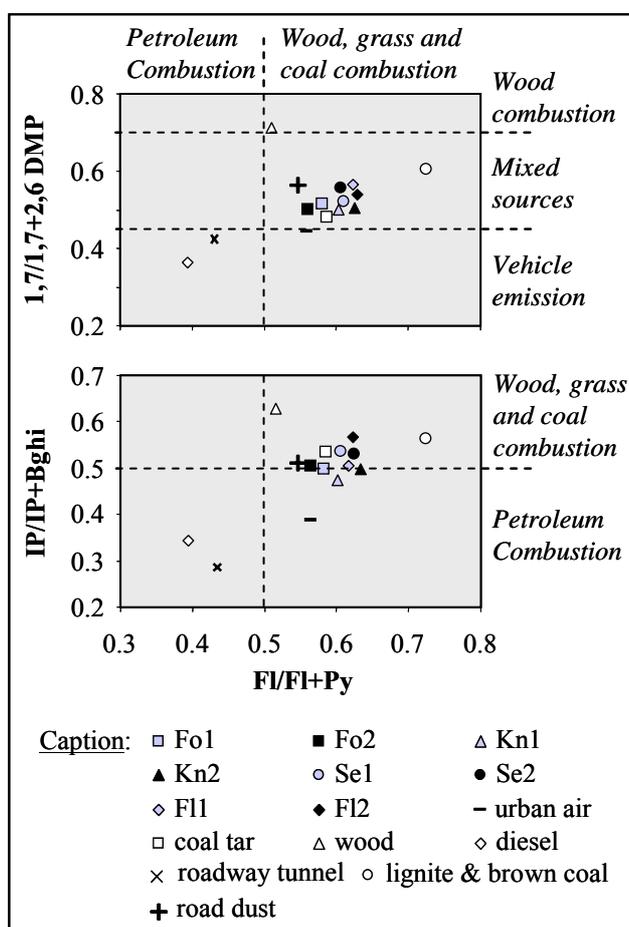


Figure IV. 13 : Two-dimension representation of specific molecular ratios calculated on PAHs. Comparison with pure sources.

(4) Major sources of petrogenic matter.

The petrogenic matter occurring in Fensch sediments has been analyzed using the oil fingerprinting method (Wang et al., 2006). Diagenetic hopanes are the major petrogenic

molecular markers occurring in FR sediments. They exhibit the same distribution as in sediments sampled at the confluence between the Fensch and the Moselle Rivers (Jeanneau et al., 2006). This distribution is typical of oil byproducts obtained from the vacuum distillate such as motor oil, road asphalt and lubricants. The same distribution occur in nine rivers of northeastern of France, in which used motor oil and road asphalt have been proposed as major petrogenic sources (Faure et al., 2000). The occurrence of hydrocarbons in urban runoff has been long recognized (Eganhouse et al., 1982). It is characterized by the presence of an unresolved complex mixture (UCM) that appears as a broad hump in the baseline of the chromatogram. It is typical of biodegraded petroleum, unburned petroleum, lubricants and asphalts that are potential components of urban runoff (Gogou et al., 2000). The shape of the UCM can be deconvoluted in order to recognize its different components (Stout et al., 2003). The evolution of the UCM along the FR is shown on figure IV.14 and the UCM of four potential origins, comprising used motor oil, road asphalt, steel plant sludge and road dusts, are shown on figure IV.15. All along the river, the UCM exhibits a double hump that corresponds to a combination of motor oil (Figure IV.15a) and a heavier petroleum byproduct. This second hump can be inherited from both road asphalt (Figure IV.15b) and industrial lubricants that occur in steel plant sludge (Figure IV.15c). The comparison of the shape of those UCM profiles that occur in sediments and road dusts (Figure IV.15d) sampled on the main city road of the Fensch Valley suggests that the second hump is likely derived

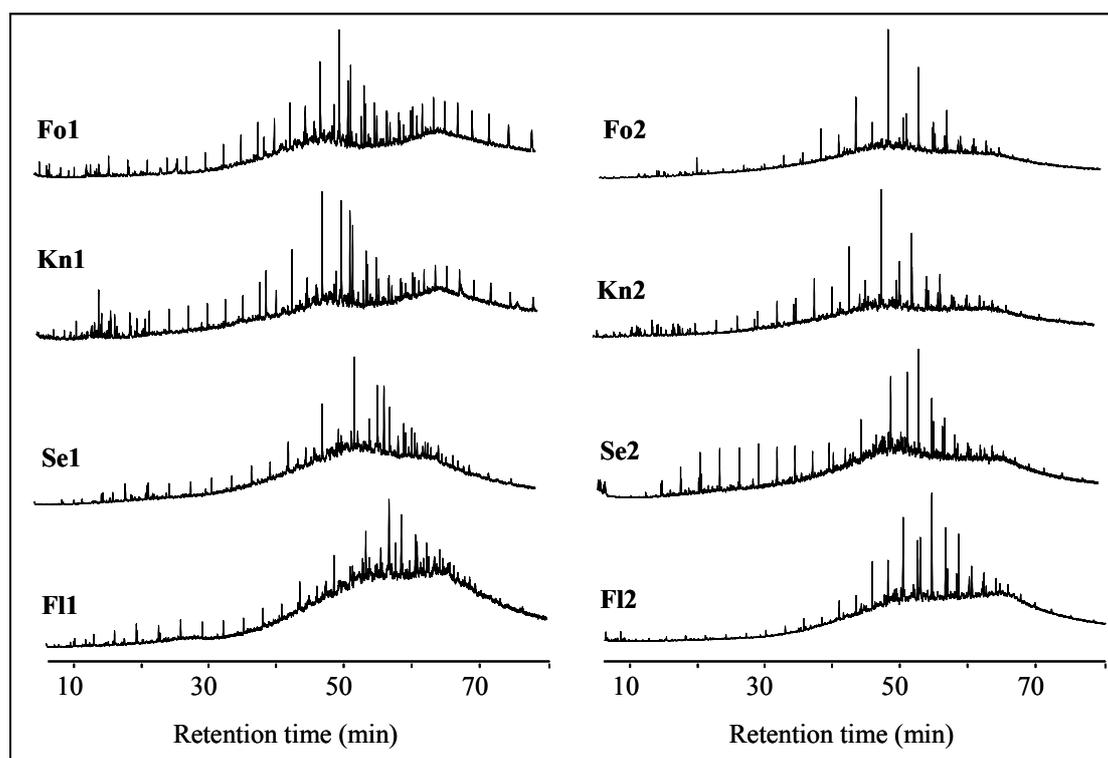


Figure IV. 14 : Evolution of the aliphatic GC-trace along the river.

from road asphalt from F01 to Se2, while it could be a combination of road asphalts and industrial lubricants in F11 and F12, supported by the increase in the amount of Fe_2O_3 (Table IV.8), which is the main component of steel plant sludge.

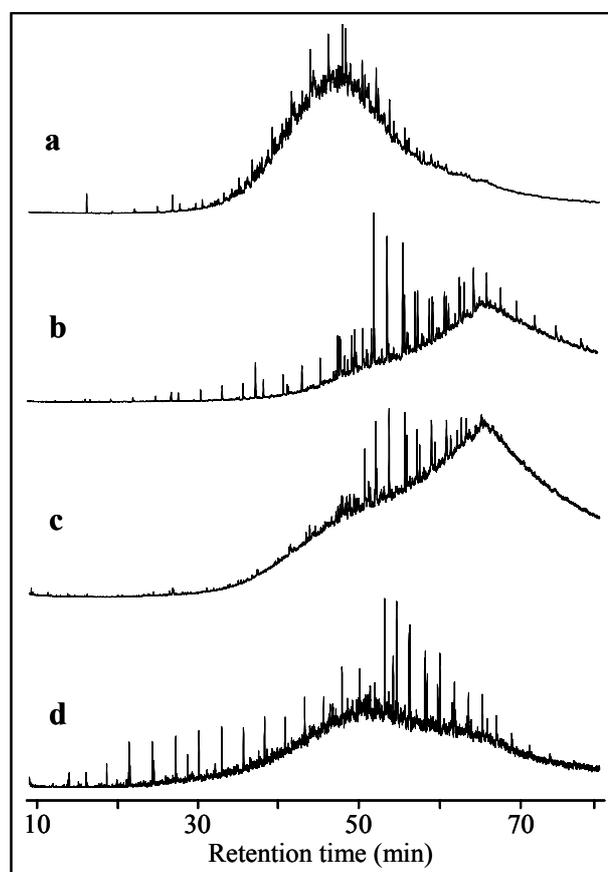


Figure IV. 15 : Aliphatic GC-traces of (a) motor oil, (b) road asphalt, (c) steel plant sludge and (d) road dusts.

III.2.4. Conclusions.

The analysis of sources of anthropogenic organic pollution in the Fensch River is of major concern since the PAHs concentrations in most of the analyzed sediments exceed European Union guidelines. The quantification of those target compounds is not sufficient as PAHs are not representative of the totality of the organic pollutants stored in sediments. This is partially obviated by the quantification and the classification of molecular markers according to their sources. Applied to Fensch River sediments, this approach highlights the increase in the anthropogenic impact on the river from upstream to downstream, which is strongly correlated with the land use that switches from natural to highly industrialized. Its source apportionment into sewage water, petrogenic and pyrogenic inputs and the application of specific ratios emphasize the main contribution of human waste in the upper part of the

river. This contamination could be related to the highly fractured subsoil that collects sewage waters from neighbouring towns in the upper part of the watershed area. Along the Fensch River this contamination seems to occur with the tributaries contributions located between Kn1 and Kn2 and between Kn2 and Se1. From Se1 to the confluence with the Moselle River, the relative contribution of sewage markers decreases and the impact of pyrogenic sources increases. Coal tar, urban air, wood and coal combustions appear to be the major pyrogenic sources. All along the river the proportion of petrogenic molecules remains constant. Used motor oil and road asphalt are the main sources of petrogenic matter in the upper part of the Fensch River. Industrial lubricants that occur in steel plant sludge are an additional source in the lower part of the river.

III.2.5. Acknowledgments.

This work is part of the ACI-ECODYN project supported by the CNRS and is included in the regional ZAM project. The authors thank the Regional Council of Lorraine (France) and the CNRS for their financial support and for the doctoral grant accorded to Laurent Jeanneau. The authors also thank the International Center for Water of Nancy (NANCIE) for their laboratory van, Mr. Ali FALL from the Val de Fensch for the valuable information on the Fensch River watershed and Mrs. Josette LABACHOT for the English review of this paper.

III.2.6. References.

- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environ Toxicol Chem* 1988; 17: 765-776.
- Benner BA, Gordon GE, Wise SA. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study. *Environ Sci Technol* 1989; 23: 1269-1278.
- Brunner PH, Capri S, Marcomini A, Giger W. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenol, nonylphenol monophenol and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage-sludge treatment. *Wat Res* 1988; 22: 1465-1472.
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Piérard C, Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar Chem* 1997; 58: 85-97.

- Denissenko MF, Pao A, Tang M-s, Pfeifer GP. Preferential formation of Benzo(a)pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in *P53*. *Science* 1996; 274, 430-432.
- Eganhouse RP, Blumfield DL, Kaplan IR. Petroleum hydrocarbons in stormwater runoff and municipal wastes: Input to coastal waters and fate in marine sediments. *Thalassia Jugoslavica* 1982; 18: 411–431.
- Eglinton G and Hamilton RJ. Leaf epicuticular waxes. *Science* 1967; 156: 1322-1335.
- Faure P, Landais P, Schlepp L, Michels R. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environ Sci Technol* 2000; 34: 1174-1181.
- Gogou A, Stratigakis N, Kanakidou M, Stephanou EG. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org Geochem* 1996; 25: 79-96.
- Gogou A, Bouloubassi I, Stephanou EG. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Mar Chem* 2000; 68: 265–282.
- Grimalt JO, Fernandez P, Bayona JM, Albaigés J. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ Sci Technol* 1990; 24: 357-363.
- Grossi V, Hirschler A, Raphel D, Rontani J-F, De Leeuw JW, Bertrand J-C. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Org Geochem* 1998; 29: 845-861.
- Hatcher PG and McGillivray PA. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environ Sci Technol* 1979; 13: 1225-1229.
- Jeanneau L, Faure P, Montarges-Pelletier E, Ramelli M. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system : changes in organic markers. *Sci Total Environ* 2006; 372: 183-192.
- Jeanneau L, Faure P, Montarges-Pelletier E. accepted for publication in *Sci Total Environ*.
- Killops SD and Howell VJ. Sources and distribution of hydrocarbons in Bridgwater Bay (Severn Estuary, UK) intertidal surface sediments. *Estuarine, Coastal Shelf Sci* 1988; 27: 237-261.
- Koma D, Hasumi F, Yamamoto E, Ohta T, Chung S-Y, Kubo M. Degradation of long-chain n-paraffins from waste oil of car engine by *Acinetobacter sp.* *J Biosci Bioeng* 2001; 91: 94-96.
- Kreider RE. Identification of oil leaks and spills. In: *Proc. 1971 Oil Spill Conf. API-USEPA-US Coast Guard, Washington, D.C.; 1971, pp. 119–124.*

- Laflamme RE and Hites RA. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 1978; 42: 289-303.
- Leeming R, Ball A, Ashbolt N, Nichols P. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Wat Res* 1996; 30: 2893-2900.
- Magee BR, Lion LW, Lemley AT. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environ Sci Technol* 1991; 25: 323-331.
- Montarges-Pelletier E, Faure P, Jeanneau L, Bihannic I, Barres O, Lartiges B.. The junction of Fensch and Moselle rivers, France. Mineralogy and composition of river materials. *Environ Geol* 2007; 53: 85-102.
- Mudge SM, Bebianno MJAF, East JA, Barreira LA. Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. *Wat Res* 1998; 33: 1038-1048.
- Phillips DH and Grover PL. Polycyclic hydrocarbon activation: bay regions and beyond. *Drug Metab Rev* 1994; 26: 443-465.
- Phillips KM, Ruggio DM, Ashraf-Khorassani M. Phytosterol composition of nuts and seeds commonly consumed in the United States. *J Agric. Food Chem* 2005; 53: 9436-9445.
- Prahl FG and Carpenter R. The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington. *Geochim Cosmochim Acta* 1979; 43: 1959-1972.
- Sicre MA, Marty JC, Saliot A, Aparicio X, Grimalt J, Albaigés J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea : occurrence and origin. *Atmos Environ* 1987; 21: 2247-2259.
- Simo R, Grimalt JO, Albaigés J. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 2697-2700.
- Simoneit BRT. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *Int J Environ Anal Chem* 1986; 23: 207-237.
- Stout SA, Uhler AD, Embso-Mattingly SD. Characterization of PAH sources in sediments of the Thea Foss/Wheeler Osgood Waterways, Tacoma, Washington. *Soil & Sed Contam* 2003; 12: 815-834.
- Stout SA, Uhler AD, Embso-Mattingly SD. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 2987-2994.

- Takada H and Ishiwatari R. Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs) : isomeric composition of C12 LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 1990; 24: 86-91.
- Takada H and Eganhouse RP. Encyclopedia of environmental analysis and remediation. In: Meyers RA, editors. John Wiley & Sons Inc, 1998, pp. 2883-2940.
- Wang Z, Fingas M, Lambert P, Zeng G, Yang C, Hollebone B. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *J Chromatogr A* 2004; 1038: 201-214.
- Wang Z, Stout SA, Fingas M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environ For* 2006; 7: 105-146.
- Wise SA, Benner BA, Byrd GD, Chesler SN, Rebbert RE, Schantz MM. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. *Anal Chem* 1988a; 60: 887-894.
- Wise SA, Hilpert LR, Rebbert RE, Sander LC, Schantz MM, Chesler SN, May WE. Standard reference materials for the determination of the polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fresenius J Anal Chem* 1988b; 332: 573-582.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 2002; 33: 489-515.
- Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, Kumata H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environ Sci Technol* 2002; 36: 1907-1919.

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	FII	F12	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	FII	F12
n-Alcanes																
C ₁₂	0,06	0	0,01	0,19	0,07	0,02	0,46	n.d.	0,46	2,94	0,07	1,95	0,38	0,14	2,17	0,57 ± 0,12
C ₁₃	0,1	0	0,05	0,37	0,05	0,04	0,68	n.d.	0,88	12,62	0,17	8,01	2,23	0,4	4,49	1,47 ± 0,97
C ₁₄	0,07	0	0,02	0,58	0,13	0,06	0,9	0,09 ± 0,06	0,42	3,11	0,07	1,95	0,43	0,11	1,47	0,49 ± 0,12
C ₁₅	0,13	0,41	0,04	0,64	0,16	0,11	1,08	0,14 ± 0,06	0,78	9,77	0,17	4,89	1,58	0,37	3,14	1,14 ± 0,52
C ₁₆	0,15	0,42	0,04	0,78	0,22	0,15	1,2	0,17 ± 0,08	0,41	3,04	0,07	1,75	0,47	0,11	1,42	0,56 ± 0,15
C ₁₇	0,32	0,96	0,08	1,54	0,49	0,28	2,09	0,29 ± 0,21	0,56	4,77	0,1	2,55	0,75	0,19	1,72	0,73 ± 0,22
pristane	0,05	0,13	0,01	0,15	0,19	0,08	0,71	0,18 ± 0,14	0,4	2,63	0,07	1,52	0,46	0,1	1,68	0,61 ± 0,14
C ₁₈	0,22	0,5	0,06	1	0,28	0,25	1,31	0,22 ± 0,14	0,4	2,71	0,07	1,44	0,48	0,1	1,23	0,61 ± 0,12
phytane	0,11	0,36	0,03	0,46	0,4	0,14	0,99	0,15 ± 0,09	0,43	2,1	0,08	1,25	0,42	0,11	1,35	0,61 ± 0,11
C ₁₉	0,2	0,49	0,05	0,84	0,25	0,25	1,33	0,27 ± 0,20	0,52	1,97	0,11	1,54	0,44	0,12	1,34	0,61 ± 0,08
C ₂₀	0,21	0,44	0,06	0,97	0,29	0,29	1,55	0,31 ± 0,23	0,59	2,22	0,1	1,41	0,47	0,15	1,23	0,60 ± 0,18
C ₂₁	0,2	0,6	0,05	1,26	0,28	0,24	1,36	0,34 ± 0,19	0,69	2,2	0,13	1,39	0,47	0,15	1,32	0,68 ± 0,20
C ₂₂	0,26	0,58	0,05	1,34	0,31	0,24	1,26	0,31 ± 0,11	0,9	3,24	0,15	2,29	0,6	0,19	1,67	0,88 ± 0,18
C ₂₃	0,32	1,15	0,07	1,79	0,42	0,21	1,51	0,34 ± 0,12	0,9	2,88	0,17	1,81	0,61	0,19	1,71	n.d.
C ₂₄	0,38	1,2	0,06	2,07	0,39	0,16	1,4	0,29 ± 0,08	1,11	2,7	0,19	2,1	0,71	0,24	1,71	n.d.
C ₂₅	0,47	2,58	0,07	2,95	0,62	0,18	2,27	0,62 ± 0,26	1,01	2,33	0,17	1,85	0,54	0,22	1,88	n.d.
C ₂₆	0,51	1,83	0,07	2,42	0,33	0,11	1,38	0,38 ± 0,07	1,05	2,84	0,17	2,11	0,59	0,21	2,16	n.d.
C ₂₇	0,63	4,79	0,13	5,19	1,19	0,25	4,38	1,32 ± 0,72								
Hopanes																
17 α -trisorhop	0,3	0,38	0,05	0,18	0,21	0,07	0,83	0,91 ± 0,81	0,8	0,72	0,09	0,35	0,37	0,11	1,55	2,01 ± 1,81
17 β -trisorhop	0,43	0,39	0,06	0,23	0,24	0,08	0,85	0,96 ± 0,68	0,6	0,57	0,06	0,24	0,24	0,08	1,14	1,41 ± 1,24
17 α ,21 β -norhop	1,94	1,99	0,23	0,92	0,97	0,3	3,74	4,99 ± 4,87	0,64	0,63	0,07	0,28	0,28	0,09	1,1	1,50 ± 1,31
18 α -neonorhop	0,35	0,36	0,04	0,13	0,2	0,05	0,75	0,67 ± 0,34	0,42	0,43	0,05	0,14	0,18	0,05	0,83	0,83 ± 0,53
17 α ,21 β -hopane	1,79	1,84	0,23	0,94	0,94	0,3	4,2	5,03 ± 4,51	0,47	0,53	0,05	0,2	0,19	0,05	0,76	0,69 ± 0,30
22S-C ₃₁ -17 α ,21 β	1,18	1,22	0,13	0,57	0,54	0,19	2,52	3,10 ± 2,78	0,43	0,36	0,03	0,13	0,11	0,04	0,64	0,48 ± 0,21
22R-C ₃₁ -17 α ,21 β	0,77	0,8	0,1	0,4	0,38	0,13	1,75	2,16 ± 1,97	0,65	0,47	0,06	0,23	0,22	0,06	0,74	0,77 ± 0,30
Gammacérane	0,65	0,67	0,06	0,34	0,2	0,09	0,93	0,90 ± 1,08	0,5	0,37	0,04	0,17	0,15	0,04	0,59	0,51 ± 0,23
17 α : 17 α (H) ; trisorhop : 22,29,30-trisorhopane ; norhop : 30-norhopane ; 17 α ,21 β : 17 α (H),21 β (H) ; C ₃₁ : homohopane ; C ₃₂ : bishomohopane ; C ₃₃ : trishomohopane ; C ₃₄ : tetrakisomohopane ; C ₃₅ : pentakisomohopane																

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	FII	F12	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	FII	F12	
Alkyl benzène linéaires																	
5-C ₁₀	n.d.	0,11	n.d.	0,29	0,05	0,02	0,24	n.d.	0,06	0,33	0,02	1,23	0,12	0,04	0,36	n.d.	
4-C ₁₀	n.d.	0,11	n.d.	0,36	0,05	0,02	0,17	n.d.	0,06	0,28	0,02	0,96	0,08	0,03	0,28	n.d.	
3-C ₁₀	n.d.	0,08	n.d.	0,31	0,03	0,02	0,18	n.d.	0,09	0,88	0,03	1,9	0,22	0,07	0,66	n.d.	
6-C ₁₁	0,04	0,23	n.d.	0,96	0,08	0,02	0,32	n.d.	0,06	0,43	0,02	1,03	0,13	0,04	0,4	n.d.	
5-C ₁₁	0,08	0,39	n.d.	1,2	0,16	0,05	0,46	n.d.	0,06	0,3	0,02	0,94	0,12	0,03	0,28	n.d.	
4-C ₁₁	0,13	0,3	n.d.	1,11	0,13	0,04	0,41	n.d.	0,06	0,21	n.d.	0,81	0,07	0,02	0,17	n.d.	
3-C ₁₁	0,06	0,21	n.d.	0,99	0,09	0,03	0,25	n.d.									
6-C ₁₂	0,07	0,65	0,02	1,41	0,21	0,05	0,53	n.d.									
5-C ₁₂	0,06	0,46	0,02	1,39	0,2	0,05	0,44	n.d.	201	110	331	1412	447	141	3571	1148 ± 704	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques																	
Na	0,22	0,21	0,09	0,29	0,17	0,11	5,66	0,86 ± 0,36	3,44	3,71	4,12	19,17	4,62	2,48	60,99	27,81 ± 11,72	
C ₁ -Na	0,09	0,06	0,03	0,69	0,09	0,04	6,01	0,74 ± 0,68	2,53	2,95	2,78	11,54	3,02	1,6	38,95	17,26 ± 7,69	
C ₂ -Na	0,08	0,04	0,03	2,26	0,16	0,02	8,17	1,45 ± 1,43	1,26	1,5	1,67	16,58	2,2	0,8	24,16	13,08 ± 6,10	
C ₃ -Na	n.d.	n.d.	0,03	1,32	0,13	n.d.	3,5	1,16 ± 1,15	n.d.	n.d.	0,37	2,92	n.d.	n.d.	4,44	3,06	
Acy	0,31	0,22	0,23	0,22	0,27	0,11	2,55	3,08 ± 0,93	n.d.	n.d.	n.d.	0,27	n.d.	n.d.	1	1,16 ± 0,31	
Ace	0,61	0,14	0,36	1,16	0,07	0,04	8,16	2,93 ± 2,92	1,77	1,87	1,32	4,69	1,82	0,91	24,65	12,01 ± 4,83	
Bp	0,02	0,02	0,01	0,35	0,04	0,01	3,02	0,34 ± 0,09	0,56	0,6	0,32	1,15	0,37	0,21	3,68	5,09 ± 2,69	
C ₁ -Bp	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,58	2,1	1,69	4,82	1,64	0,92	17,06	11,07 ± 3,66	
C ₂ -Bp	n.d.	n.d.	n.d.	0,85	0,08	n.d.	0,79	n.d.	0,52	0,76	0,52	7,38	0,72	0,43	8,31	6,76 ± 2,07	
F	0,34	0,19	0,13	3,28	0,23	0,08	10,73	2,97 ± 2,01	n.d.	n.d.	n.d.	4,55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
C ₁ -F	n.d.	n.d.	0,09	2,66	0,2	n.d.	1,29	0,68 ± 0,36	2,17	2,28	1,72	2,14	1,35	0,7	11,43	14,06 ± 4,34	
C ₂ -F	n.d.	n.d.	n.d.	0,97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	1,11	0,55	1,38	0,71	0,39	8,11	3,17 ± 1,69	
Ph	1,47	0,85	0,87	4,47	1,43	0,43	32,22	5,14 ± 2,02	1,7	1,19	1,05	1,17	0,72	0,41	7,81	5,87 ± 1,85	
An	1,61	1,36	1,45	23,16	1,94	0,94	41,64	6,46 ± 3,63	1,71	2,68	0,86	3,06	1,57	0,84	14,81	11,83 ± 4,80	
C ₁ -178	0,5	0,52	0,7	15,02	1,13	0,32	12,58	4,03 ± 2,11	1,23	2,15	0,24	2,34	1,29	0,48	16,2	8,96 ± 3,29	
C ₂ -178	0,34	0,34	0,44	13,87	1,07	0,17	6,53	2,75 ± 1,24	1,57	1,01	0,46	1,12	0,58	0,32	6,44	2,60 ± 0,73	
C ₃ -178	n.d.	n.d.	n.d.	4,85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,32	1,86	1,04	1,72	1,01	0,56	8,85	11,28 ± 3,57	
Cdef	0,17	0,15	0,21	2,14	0,06	0,08	4,61	2,13 ± 1,22	3,16	0,62	0,63	0,7	0,32	0,19	3,09	5,05 ± 1,58	
Ph-Na	0,15	0,28	0,18	4,69	0,21	0,16	3,56	1,53 ± 0,79	5,25	1,77	1,1	1,62	0,88	0,48	8,47	8,50 ± 2,83	
Na. Naphthalène ; Acy. Acénaphthylène; Ace. Acénaphthène ; Bp. Biphenyl ; F. fluorène ; Ph. Phénanthrène ; An. Anthracène ; Cdef. Cyclopenta(d,e,f)phenanthrène ; Ph-Na. Phénylnaphthalène ; F1. Fluoranthène ; Py. Pyrène ; Bn. Binaphthyl ; BaA. Benzo(a)anthracène ; Tri. Triphénylène; Ch. Chrysène; BbF. Benzo(b)fluoranthène; BjF. Benzo(j)fluoranthène; BkF. Benzo(k)fluoranthène; BeP. Benzo(e)pyrène; BaP. Benzo(a)pyrène; Pe. Pérylène; IP. Indéno(1,2,3-cd)pyrène; DhA. Dibenzo(a,h)anthracène; Bghi. Benzo(g,h,i)peryène																	

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	FII	F12	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	FII	F12	
n-Alcanols																	
C _{12:0}	n.d.	3,09	0,15	1,44	0,48	0,15	1,8	0,99 ± 0,06	C _{20:0}	n.d.	1,73	n.d.	0,96	0,34	0,12	0,89	n.d.
C _{13:0}	n.d.	0,95	0,09	0,82	0,27	0,1	0,84	n.d.	C _{22:0}	0,39	4,13	0,15	2,94	n.d.	n.d.	n.d.	1,55 ± 0,71
C _{14:0}	0,57	9,17	0,16	1,84	0,55	0,19	1,93	0,19	C _{23:0}	n.d.	0,99	n.d.	0,55	0,24	n.d.	n.d.	1,4
C _{15:0}	0,36	13,02	0,11	0,61	0,49	0,12	1,02	0,24 ± 0,67	C _{24:0}	0,24	16,59	0,32	6,26	3,23	0,52	4,13	3,33 ± 1,56
C _{16:0}	1,26	24,02	0,38	1,47	0,88	0,46	4,03	1,73 ± 0,36	C _{26:0}	1,73	62,59	0,54	7,59	3,89	0,98	8,05	3,61 ± 2,96
C _{17:0}	0	7,63	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	1	n.d.	C _{28:0}	2,52	25,55	0,74	7,3	3,9	0,81	6,14	4,48
C _{18:1}	0,71	11,92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	C _{30:0}	1,76	16,74	0,52	5,95	2,48	0,58	4,29	n.d.
C _{18:0}	1,04	7,5	0,29	2,32	0,8	0,43	3,68	1,42 ± 0,24	C _{32:0}	0,82	8,03	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acides n-alcanoïques																	
C _{12:0}	0,25	1,05	0,04	0,31	0,14	0,07	0,37	0,83 ± 0,11	C _{18:1}	n.d.	1,87	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{14:0}	0,31	1,76	0,06	0,29	0,3	0,09	0,34	1,05 ± 0,14	C _{18:2}	1,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{16:0}	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	C _{18:0}	1,33	3,45	0,24	1,98	0,53	0,68	1,89	7,41 ± 1,67
C _{15:0}	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	n.d.	n.d.	0,80 ± 0,05	C _{20:0}	0,31	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{16:0}	2,27	9,82	0,41	1,7	0,45	0,71	2,38	5,26 ± 0,77	C _{22:0}	0,89	n.d.	0,24	1,48	0,55	n.d.	1,26	n.d.
C _{18:0}	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	C _{23:0}	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{17:0}	0,24	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,09									
Produits de dégradation du phytol																	
neophytadiene	n.d.	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	phytol	0,08	0,38	0,01	0,02	0,04	0,04	0,03	n.d.
phytone	n.d.	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.									
Stéroïdes																	
coprostanol	36,44	93,92	3,65	78,55	27,86	4,1	50,75	4,08 ± 2,30	24 éthylcop	12,37	39,44	1,46	28,74	11,15	1,81	18,9	1,65 ± 0,88
epicoprostanol	1,62	4,66	0,39	4,91	2,59	0,32	4,2	0,43 ± 0,26	campestérol	1,95	12,38	0,47	3,42	2,09	0,53	7,88	n.d.
coprostanone	3,71	14,43	0,85	18,48	8,47	1,15	15,37	0,69 ± 0,66	stigmastérol	2,73	8,85	0,63	4,98	2,49	0,56	4,18	n.d.
cholestérol	18,93	79,89	3,08	31,42	8,07	2,47	41,61	1,39 ± 1,00	24 éthylcop-one	1,99	6,64	0,53	5,99	2,64	0,5	5,23	n.d.
cholestanol	5,24	12,14	0,75	17,81	6,88	0,85	8,08	1,53 ± 1,42	sitostérol	11,64	37,81	1,69	21,91	7,66	1,58	18,28	1,86 ± 1,12
brassicastérol	2,71	14,18	0,48	4,49	n.d.	0,42	4,03	n.d.	stigmastanol	2,89	8,67	0,68	9,12	4,02	0,55	4,17	0,71 ± 0,76

Cop. Coprostanol; Cop-one. Coprostanone

	Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	F11	F12		Fo1	Fo2	Kn1	Kn2	Se1	Se2	F11	F12	
Oxaarènes																		
DBF	0,05	0,12	0,06	2,63	0,18	0,07	21,89	3,37 ± 2,89	Thiaarènes	0,14	0,07	0,04	1,72	0,05	0,03	2,81	0,48 ± 0,17	
C ₁ -DBF	0,04	0,06	0,11	3,67	0,34	0,1	18,39	3,69 ± 2,66	DBT	n.d.	n.d.	n.d.	1,13	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	
BNF	0,7	0,53	0,48	1,79	0,57	0,28	6,96	6,16 ± 2,44	C ₁ -DBT	n.d.	n.d.	n.d.	0,73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
C ₁ -PF	0,19	0,16	0,12	n.d.	0,17	0,08	1,59	1,48 ± 0,84	C ₂ -DBT	0,75	0,44	0,52	0,83	0,65	0,3	4,31	2,79 ± 0,75	
PyF	n.d.	1,31 ± 0,39	BNT															
Azaarènes																		
azafluorene	0,55	n.d.	0,13	0,56	0,14	0,1	1,49	1,25	Plastifiant									
benzoacridine	0,79	n.d.	0,08	0,36	n.d.	0,1	2,06	0,48 ± 0,23	Ac. terphthalique	n.d.	27,19	n.d.	12,42	2,13	1,12	6,54	n.d.	
benzocarbazole	n.d.	n.d.	0,31	0,79	0,29	0,21	2,76	0,58 ± 0,25										
Cétones aromatiques																		
fluorénone	1,56	0,39	0,22	3,73	0,22	0,17	13,51	1,57 ± 0,49	phenindione	n.d.	n.d.	n.d.	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
anthrone	n.d.	n.d.	n.d.	0,81	n.d.	n.d.	0,69	0,05	benzanthrone	3,53	0,52	1,74	5,12	0,9	1,15	14,47	5,23 ± 1,23	
naphthopyranone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,7	n.d.	M=244 g/mol	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,70 ± 0,08	
anthraquinone	n.d.	n.d.	0,42	5,29	0,31	0,28	7,34	2,13 ± 0,86	qui M=258 g/mol	n.d.	n.d.	0,24	0,72	0,12	0,14	0,66	2,45 ± 0,09	
Cdef-one	1,14	n.d.	0,39	1,95	0,27	0,28	4,48	0,78 ± 0,21	M=254 g/mol	n.d.	n.d.	0,34	n.d.	n.d.	0,47	8,01	n.d.	

DBT. Dibenzothiophène ; BNT. Benzonaphthothiophène ; DBF. Dibenzofurane ; BNF. Benzonaphthofurane ; PF. Phenanthrofurane ; PyF. Pyrenofurane ; Cdef-one. Cyclopenta(d,e,f)phénanthrène ; qui. Quinone ; M. masse moléculaire.

Table IV. 12 : Quantification (µg/g) des marqueurs moléculaires dans les sédiments de la Fensch.

III.3. La matière organique sédimentaire du siphon.

Entre le point d'échantillonnage FI2 et la confluence avec la Moselle (voir Figure IV.8), la Fensch traverse un siphon situé sous le canal des mines de fer de la Moselle. De part sa géométrie, cet ouvrage a accumulé une partie des matières en suspension et des sédiments mobilisés en période de crue provenant de la Fensch. Cet ouvrage a été initialement conçu pour être curé tous les 5 ans. Cependant la première opération de curage a eu lieu en 2006 soit cinquante ans après sa mise en service. Cet ouvrage était rempli à 85 % par des sédiments.

Lors de l'échantillonnage, le conduit de gauche (en regardant de la sortie) était en cours de curage. Le sédiment accumulé entre 0 et 90 m à partir de la sortie du siphon avait été curé et stabilisé à la chaux. Ce sédiment était réparti en quatre tas (1, 2, 3 et 4) correspondant aux sédiments chaulés extraits du siphon à des distances de 0 à 30, 30 à 50, 50 à 70 et 70 à 90 m, respectivement. Un échantillon de chacun de ces tas a été analysé. En supplément un échantillon a été prélevé dans la benne servant à ramener le sédiment vers la zone de chaulage. Cet échantillon correspond au sédiment accumulé à une distance de 90 m à partir de la sortie. Ce sédiment est caractérisé par une couleur sombre et une forte odeur d'hydrocarbure. La composition de la matière organique sédimentaire a été étudiée sur la fraction 0-2 mm du sédiment 90 m en appliquant la méthode de classification des marqueurs moléculaires (III.3.1).

L'un des problèmes environnementaux majeurs est de quantifier les sources de pollution dans un système donné. La déconvolution et la quantification de l'UCM couplées à la quantification des marqueurs moléculaires pétroliers ont été utilisées de manière à approximer la quantité de source de MO pétrogénétique par unité de masse de sédiment. Le siphon de la Fensch a permis d'analyser un sédiment tout en connaissant le volume de matière sédimentaire accumulée, dont la masse a été déduite. Le couplage de ces deux données permet d'estimer la quantité de source de MO pétrogénétique accumulée dans le siphon (III.3.2).

Lors du tamisage du sédiment non chaulé, des morceaux de matrice organique visqueuse ressemblant à du goudron ont été observés dans la fraction 0-2 mm. Ces morceaux de matrice organique ont été séparés, de manière visuelle, du reste de la fraction 0-2 mm puis

ont été analysés. La composition moléculaire de ces particules organiques a été étudiée et discutée (III.3.3).

III.3.1. Matière organique sédimentaire.

La quantité de carbone organique dans le sédiment accumulé dans le siphon représente 6,72 % de la masse de sédiment. La teneur en MOE représente 37,0 % du carbone organique total (COT) soit 24870 µg/g de sédiment sec. Par ailleurs 63,1 % de la MOE a été quantifiée par CPG-SM, ce qui souligne une matière organique sédimentaire particulièrement riche en molécules organiques légères ($100 < M < 500$ g/mol). Parmi ces molécules, 0,1 % sont des marqueurs de la matière organique naturelle ce qui représente une teneur de 7,74 µg/g (Table IV.13).

Composition de la matière organique								
	COT	% MOE (/matrice)	% MOE (/COT)	% MOE quantifiée	% pol (/MOE)	% aro (/MOE)	% ali (/MOE)	% macro (/MOE)
Sédiment (90m)	6,72	2,5	37	63,1	18,5	36,4	41,6	3,4
Tas 1 (0-30m)	5,18	1,8	34	68,9	18,3	50,3	30,3	1,1
Tas 2 (30-50m)	n.d.	1,8	n.d.	66,3	15,1	43,7	30,8	10,3
Tas 3 (50-70m)	7,39	3,6	49,1	70,7	17,3	54	25,5	3,2
Tas 4 (70-90m)	7,37	2,3	31	55,9	17,7	48,2	34,1	0
PV (90m)	n.d.	25,8	n.d.	38,3	24,5	59	9,8	6,7
Différenciation des apports naturels et anthropiques								
	% naturel	% anthropique				% n-s		
		% pétrogénétique	% combustion	% eau usée	% n-s a			
Sédiment (90m)	0,13	98,74				1,13		
		43,21	42,26	0,24	14,28			
Tas 1 (0-30m)	0,03	99,35				0,62		
		31,91	54,34	0,03	13,72			
Tas 2 (30-50m)	0,03	99,27				0,70		
		27,61	57,11	0,01	15,27			
Tas 3 (50-70m)	0,07	99,41				0,53		
		34,57	49,27	0,01	16,15			
Tas 4 (70-90m)	0,08	99,26				0,66		
		28,92	54,78	0,01	16,3			
Goudron (90m)								

PV. Particules visqueuses; nat. Naturel; anth. Anthropique; n-s. molécules non spécifiques naturelles ou anthropiques; ba. Bactérien; ve. Végétal; pe. Pétrogénétique; co. Molécules issues de la combustion; e u. eaux usées; n-s a. molécules non spécifiques anthropiques

Table IV. 13 : Carbone organique total, quantité d'extrait organique, composition de l'extrait organique et répartition des marqueurs moléculaires.

Les marqueurs de l'anthropisation sont largement majoritaires représentant 98,7 % des molécules analysées soit une teneur de 5956,48 $\mu\text{g/g}$ soulignant le haut niveau de pollution dans cet ouvrage (Table IV.13). Ce fort degré d'anthropisation est aussi révélé par la somme des 8 HAP pris en compte par la législation européenne (1457,98 $\mu\text{g/g}$) qui est 168 fois supérieure à la valeur limite fixée par l'Union Européenne dans la Directive Dade sur l'Eau.

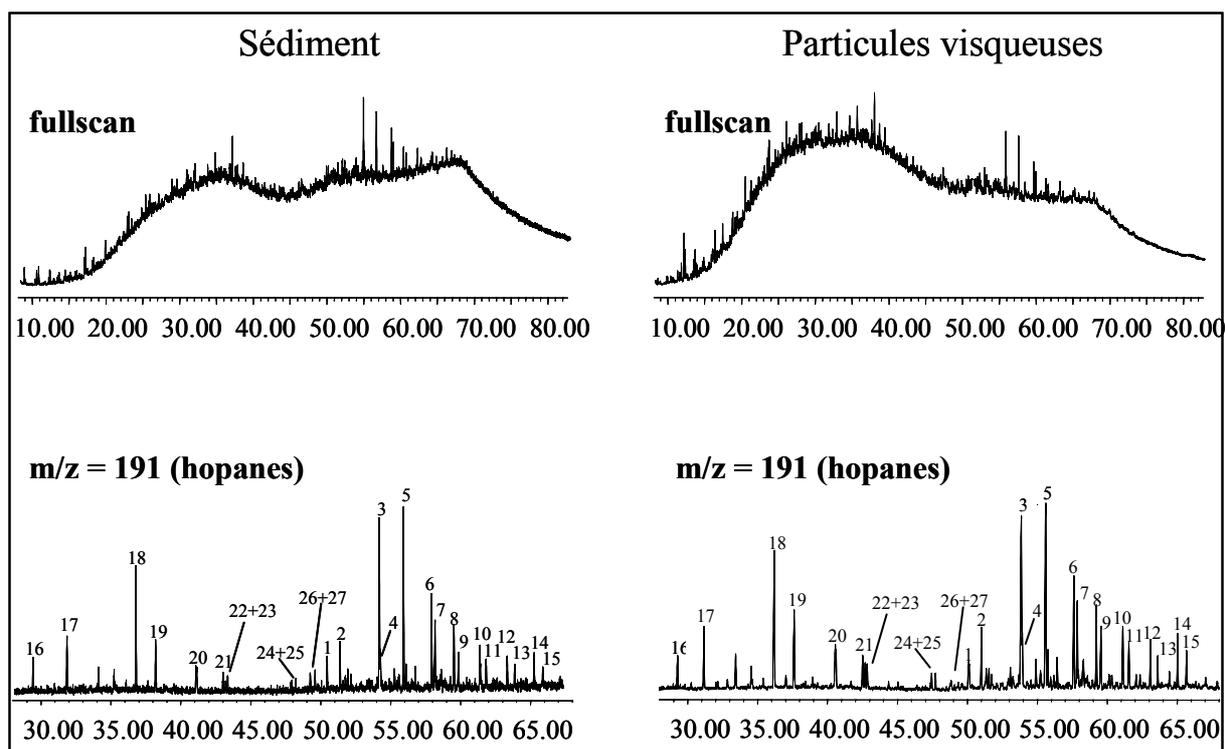


Figure IV. 16 : Chromatogramme (fullscan) des fractions aliphatiques du sédiment du siphon (90m) et des particules organiques retrouvées dans la fraction 0-2 mm de ce sédiment.

La matière organique d'origine anthropique est largement associée aux apports pétrogénétiques (43,2 %) et aux apports des procédés de combustion (42,3 %). Cette combinaison se traduit dans la fraction aromatique par une égale représentativité des HAP de bas poids moléculaires (49,9 %) et des HAP de haut poids moléculaire (51,1 %). Dans la fraction contenant les composés polaires, les molécules majoritaires sont les cétones aromatiques (65,1 %) et les azaarènes (20,7 %) qui proviennent des procédés de combustion et/ou d'apports pétrogénétiques. La fraction aliphatique est dominée par une large UCM présentant une répartition bimodale (Figure IV.16). La première partie de l'UCM est située entre le $n\text{-C}_{16}$ et le $n\text{-C}_{24}$ et la deuxième entre le $n\text{-C}_{24}$ et le $n\text{-C}_{40}$. La première est quasiment identique à celle observée dans des sédiments contaminés par du fioul n°6 (Banjoo et Nelson, 2005) utilisé pour la propulsion des navires et pour des moteurs industriels (Dahlmann, 2003).

Cette UCM est probablement héritée des activités portuaires à Illange (aire de stockage) ou de déversements industriels. La seconde partie de l'UCM ressemble à celle observée dans les sédiments prélevés dans la Fensch à Florange. Cette UCM est probablement due à un mélange d'huile de vidange, de bitume routier et de lubrifiants industriels présents dans les boues de laminoir. De plus les seuls signaux résolus sont ceux des biomarqueurs pétroliers comprenant les triterpanes tri et tétracycliques, les hopanes en configuration $17\alpha,21\beta$, les stéranes et les diastéranes (Table IV.14). La présence des triterpanes tri et tétracycliques souligne l'apport de produit pétrolier obtenu à partir du distillat intermédiaire tel que les huiles de vidange (Bieger et al., 1996) ou l'apport de fioul lourd utilisé dans l'industrie et pour la propulsion des bateaux (Wang et al., 2006).

III.3.2. Evaluation de la quantité de produits pétroliers déversés.

III.3.2.a. Introduction.

Les produits directement dérivé du raffinage du pétrole sont omniprésents dans nos sociétés modernes que ce soit sous forme de bitume routier, de lubrifiants ou de sources d'énergie (essence, diesel et fioul notamment). Cette utilisation généralisée est responsable de l'introduction de ces produits dans les enveloppes superficielles sous forme de déversements accidentels ou intentionnels et d'apports chroniques tels que les dépôts atmosphériques et le lessivage des surfaces urbaines et industrielles (Wang et Stout, 2007). Dans les sédiments de rivières et les sédiments marins, cette multiplicité d'apport résulte en la combinaison de toutes ces sources qui peuvent être différenciées par leurs empreintes chimiques.

La technique de l'empreinte chimique a été initiée dans les années 70 (Kreider, 1971) et appliquée aux déversements de type « marée noire ». Elle s'est développée par l'analyse des marqueurs moléculaires pétrogénétiques (MMP). Ces molécules permettent de caractériser, de corrélérer et d'identifier les sources de matière pétrogénétique dans la biosphère. Les MMP, tels que les stéranes, les terpanes tri et tétracycliques et les hopanes, ont été largement étudiés pour différencier les fluides pétroliers et pour déterminer leur source, leur environnement de dépôt ainsi que leur niveau de biodégradation (Peters et Moldowan, 1993). L'étude de l'empreinte chimique des MMP a été transposée aux thématiques environnementales afin d'étudier les origines de contamination et d'étudier leur transfert dans l'environnement (Wang et al., 2006).

La présence d'hydrocarbures dans les eaux issues du lessivage des surfaces urbaines est caractérisée par l'apparition lors des analyses par CPG-SM d'un mélange mal résolu sur les colonnes chromatographiques classiques appelé *unresolved complex mixture* ou UCM qui se caractérise par une déformation de la ligne de base. La présence d'une UCM peut résulter de la présence d'un fluide pétrolier biodégradé, de produits pétroliers non brûlés, de lubrifiants et de bitume routier qui entrent dans la composition des lixiviats urbains (Gogou et al., 2000). Ces mélanges complexes sont composés d'iso- et de cyclo-alcanes résistants à la biodégradation. La forme de l'UCM peut ainsi être utilisée pour déterminer les sources de MO pétrogénétique dans un sédiment même s'il a déjà subi une altération. L'enveloppe de l'UCM peut être déconvoluée de manière à différencier ses différents constituants (Stout et al., 2003). Les lixiviats urbains sont aussi caractérisés par la présence de marqueurs moléculaires pétroliers (MMP) dont les distributions peuvent permettre de reconnaître les sources pétrogénétiques (Bieger et al., 1996; Yunker et Macdonald, 2003; Wang et al., 2004).

Le curage du siphon en 2006 a été l'occasion de prélever 5 échantillons de sédiment provenant de différents points de l'ouvrage et de connaître le volume de sédiments accumulés. La méthode de l'empreinte chimique a ainsi été appliquée aux sédiments accumulés dans le siphon de manière à (1) différencier les sources de matière pétrogénétique et (2) approximer les masses de chacune de ces sources accumulées dans cet ouvrage.

	Sédiment				Particules visqueuses								
	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4					
n - alcanes													
C ₁₄	0,71	2	1,3	1,55	0,69	n.d.	C ₂₅	1,83	1,46	1,74	1,16	0,83	n.d.
C ₁₅	1,08	1,83	1,43	1,32	0,72	n.d.	C ₂₆	1,1	1,13	1,24	1,24	0,69	n.d.
C ₁₆	1,49	2,21	1,8	1,28	0,75	n.d.	C ₂₇	1,3	1,45	1,98	2,24	1,16	n.d.
C ₁₇	2	4,45	3,63	1,24	0,54	n.d.	C ₂₈	2,13	2,14	2,28	1,79	1,24	n.d.
pristane	3,27	1,67	3,73	3,75	2,42	n.d.	C ₂₉	2,4	3,3	2,22	1,93	1,58	n.d.
C ₁₈	1,95	2,57	2,26	1,68	0,89	n.d.	C ₃₀	1,98	1,07	2,19	1,77	0,69	n.d.
phytane	3,62	2,52	4,92	4,19	2,01	n.d.	C ₃₁	n.d.	1,35	2,01	1,95	0,96	n.d.
C ₁₉	1,86	2,39	1,98	1,4	0,78	n.d.	C ₃₂	n.d.	0,87	1,29	1,73	0,73	n.d.
C ₂₀	1,68	2,38	1,77	1,27	0,67	n.d.	C ₃₃	n.d.	0,77	1,48	1,82	0,99	n.d.
C ₂₁	1,3	2,21	2,47	1,62	0,79	n.d.	C ₃₄	n.d.	1,02	1,31	1,95	n.d.	n.d.
C ₂₂	1,53	2,12	2,27	1,54	1,01	n.d.	C ₃₅	n.d.	0,83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₂₃	1,51	1,65	2,2	1,19	0,72	n.d.	C ₃₆	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₂₄	1,49	1,38	1,84	1,14	0,7	n.d.							
Terpanes tri et tétra cycliques													
C ₂₀ tri	1,3	0,79	0,41	1,15	1,36	6,95	C ₂₆ tri (R)	0,52	0,32	0,16	0,5	0,52	2,86
C ₂₁ tri	1,79	1,06	0,55	1,68	1,78	3,71	C ₂₆ tri (S)	0,55	0,38	0,17	0,65	0,74	2,7
C ₂₃ tri	4,15	2,81	1,27	4	4,44	2,18	C ₂₈ tri (R)	0,44	0,41	0,2	0,73	0,61	1,73
C ₂₄ tri	2,07	1,21	0,51	1,85	2,07	17,49	C ₂₈ tri (S)	0,41	0,26	0,13	0,41	0,43	1,45
C ₂₅ tri (R et S)	1,62	1,12	0,5	1,72	1,71	7,73	C ₂₉ tri (R)	0,69	0,36	0,17	0,49	0,74	n.d.
C ₂₄ tétra	0,65	0,72	0,25	0,87	0,92	7,91	C ₂₉ tri (S)	0,54	0,35	0,18	0,7	0,71	n.d.
Hopanes													
17 α -trisorhop	1,1	1,24	0,38	1,13	1,64	4,8	22R-C ₃₂ -17 α ,21 β	1,69	1,57	0,53	1,64	1,69	6,07
17 β -trisorhop	1,7	1,67	0,52	1,69	2,08	6,54	22S-C ₃₃ -17 α ,21 β	1,99	1,27	0,55	1,88	1,82	6,49
17 α ,21 β -norhop	6,19	6,18	2,03	6,63	6,84	22,96	22R-C ₃₃ -17 α ,21 β	1,22	0,96	0,35	1,14	1,23	4,48
18 α -neonorhopane	1,15	1,27	0,43	1,25	1,53	3,96	22S-C ₃₄ -17 α ,21 β	1,27	0,95	0,34	1,14	1,27	4,82
17 α ,21 β -hopane	6,64	6,41	2,13	6,81	7,5	23,06	22R-C ₃₄ -17 α ,21 β	0,9	0,65	0,26	0,84	0,89	3,03
22S-C ₃₁ -17 α ,21 β	3,75	3,4	1,14	3,67	3,96	12,97	22S-C ₃₅ -17 α ,21 β	1,35	0,94	0,43	1,15	1,44	5,35
22R-C ₃₁ -17 α ,21 β	2,8	2,32	0,9	2,46	2,61	8,43	22R-C ₃₅ -17 α ,21 β	1,05	0,73	0,33	0,94	1,17	3,69
22S-C ₃₂ -17 α ,21 β	2,57	1,86	0,72	2,18	2,39	8,61							

17 α : 17 α (H) ; trisorhop : 22,29,30-trisorhopane ; norhop : 30-norhopane ; 17 α ,21 β : 17 α (H),21 β (H) ; C₃₁ : homohopane ; C₃₂ : bishomohopane ; C₃₃ : trishomohopane ; C₃₄ : tetrakishomohopane ; C₃₅ : pentakishomohopane

	Sédiment				Particules visqueuses							
	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4	Particules visqueuses			
Stéranes et diastéranes												
dia (20S) βα C ₂₇	0,39	0,3	0,12	0,32	0,37	n.d.	0,13	0,33	0,1	0,3	0,57	n.d.
dia (20R) βα C ₂₇	0,35	0,16	0,07	0,23	0,23	n.d.	0,36	0,48	0,18	0,52	0,56	n.d.
dia (20S) αβ C ₂₇	0,2	0,17	0,07	0,16	0,25	n.d.	0,92	0,68	0,29	1,02	0,92	n.d.
dia (20S) βα C ₂₈	0,25	0,17	0,12	0,35	0,39	n.d.	1,06	0,83	0,32	1,01	1,02	n.d.
dia (20R) βα C ₂₈	0,21	0,22	0,09	0,17	0,21	n.d.	0,77	0,6	0,23	0,83	0,75	n.d.
(20S) ααα C ₂₇ + dia	0,56	0,49	0,21	0,63	0,57	n.d.	0,81	0,6	0,25	0,8	0,86	n.d.
(20S) αβ C ₂₈												
(20R) αββ C ₂₇ + dia	1,01	0,9	0,33	1,1	0,99	n.d.	0,25	0,31	0,1	0,34	0,43	n.d.
(20S) βα C ₂₉												
(20S) αββ C ₂₇ + dia												
(20R) αβ C ₂₈	0,56	0,46	0,23	0,69	0,67	n.d.	0,31	0,29	0,08	0,26	0,31	n.d.
(20R) ααα C ₂₇	0,58	0,6	0,27	0,72	0,65	n.d.	0,34	0,31	0,1	0,33	0,51	n.d.
dia (20R) βα C ₂₉	0,48	0,36	0,23	0,57	0,68	n.d.	0,35	0,18	n.d.	0,2	0,25	n.d.
dia (20S) αβ C ₂₉	0,27	0,37	0,09	0,25	0,31	n.d.						
(20S) ααα C ₂₈	0,33	0,28	0,11	0,25	0,35	n.d.						
(20R) αββ C ₂₈ + dia	0,61	0,51	0,21	0,57	0,67	n.d.	9624	5686	4026	8967	4306	26571
(20R) αβ C ₂₉												
(20S) αββ C ₂₈	0,34	0,39	0,18	0,49	0,69	n.d.						
Hydrocarbures aromatiques polycycliques												
Na	85,56	26,15	45,17	246,14	34,27	395	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	70,37
C ₁ -Na	83,4	45,3	56,82	259,9	62,2	286	695	500	696	1651	811	8858
C ₂ -Na	79,83	53,29	59,63	202,16	78,79	287	253	300	362	1112	484	18255
C ₃ -Na	42,42	36,38	36,96	81,49	44,73	351	109	106	134	277	155	1855
Acy	24,35	29,12	31,54	61,28	30,78	375	38,04	35,13	45,38	84,28	50,58	477
Ace	258	211	254	768	227	2172	12,41	9,27	10,34	27,16	19,59	61,75
Bp	84,91	41,92	50,38	173,59	72,43	184	54,38	41,03	35,94	108	31,96	952
C ₁ -Bp	14,35	10,93	10,77	31,15	16,48	n.d.	476	524	647	1160	717	8085
C ₂ -Bp	16,24	15,26	13,99	36,58	19,79	n.d.	293	330	409	732	402	5050
F	351	196	127	677	166	2761	132	96,44	101	216	105	2990
C ₁ -F	31,71	26,11	21,97	72,78	25,07	564	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	485

dia: diacholestane; βα: 13β(H)-17α(H); ααα: 5α(H)-14α(H)-17α(H); C₂₈: 24-méthyl; C₂₉: 24-éthyl; C₃₀: 24-propyl

	Sédiment				Particules visqueuses						
	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4			
Hydrocarbures aromatiques polycycliques											
BaA	146	204	250	432	255	3327	BkF	128	198	124	877
Tri	23	37,14	27,98	54,78	36,06	502	BeP	235	369	228	1586
Ch	109	152	197	328	187	2255	BaP	350	578	344	2648
C ₁ -228	49,07	62,25	72,02	125	70,67	739	Pe	50,23	78,8	49,93	572
C ₂ -228	11,15	16,16	16,04	27,27	18,07	121	IP	198	306	192	1115
BbF	171	234	313	496	297	1691	DhA	52,26	91,5	54	309
BjF	51,97	77,71	83,26	150	91,4	6823	Bghi	173	257	163	805
n-Alcanols											
C _{12:0}	0,51	0,37	n.d.	0,96	0,43	n.d.	C _{18:0}	0,63	1,66	1,22	n.d.
C _{16:0}	0,87	0,45	0,78	1,98	1,38	n.d.	C _{30:0}	n.d.	2,48	1,24	n.d.
Acides n-alcanoïques											
C _{10:0}	0,08	n.d.	0,21	0,69	0,39	n.d.	C _{16:0}	1,84	5,57	3,68	414
C _{12:0}	0,8	n.d.	0,22	0,83	0,4	38,49	C _{17:0}	0,31	0,72	0,51	n.d.
C _{14:0}	0,07	n.d.	0,27	1	0,55	33,96	C _{18:0}	1,04	3,27	2,07	587
C _{15:0}	0,07	n.d.	0,23	0,64	0,42	n.d.					
Stéroïdes											
coprostanol	6,2	1,07	0,63	0,97	0,39	40,19	ethyl-coprostanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
épicoprostanol	1,95	0,66	0,45	0,88	0,28	32,29	sitostérol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
coprostanone	6,39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	48,54	stigmastanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
cholestérol	4,94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.					
Thiaarènes											
DBT	36,71	29,31	32,18	67,07	20,8	372	DBF	487	1374	647	2108
C ₁ -DBT (4)	8,69	2,07	2,84	n.d.	n.d.	105	C ₁ -DBF (4)	253	552	313	1648
C ₂ -DBT (6)	5,52	n.d.	1,09	n.d.	n.d.	32,39	BNF (7)	138	238	137	1138
BNT (2)	29,44	40,01	42,53	67,03	39,35	518	C ₁ -PF (14)	48,99	75,04	45,52	334

Na. Naphthalène ; Acy. Acénaphthylène ; Ace. Acénaphthène ; Bp. Biphényl ; F. fluorène ; An. Anthracène ; Cdef. Cyclopenta(d,e,f)phenanthrène ; Fl. Fluoranthène ; Py. Pyrène ; BaA. Benzo(a)anthracène ; Tri. Triphénylène ; Ch. Chrysène ; BbF. Benzo(b)fluoranthène ; BjF. Benzo(j)fluoranthène ; BkF. Benzo(k)fluoranthène ; BeP. Benzo(e)pyrène ; BaP. Benzo(a)pyrène ; Pe. Pérylène ; IP. Indéno(1,2,3-cd)pyrène ; DhA. Dibenzo(a,h)anthracène ; Bghi. Benzo(g,h,i)peryène ; DBT. Dibenzothiophène ; BNT. Benzonaphthofurane ; BNF. Benzofurane ; DBF. Dibenzofurane ; PF. Phenanthrofurane.

(n). nombre d'isomères quantifiés.

	Sédiment				Particules visqueuses								
	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4	Tas 1	Tas 2	Tas 3	Tas 4					
Azaarènes													
cyano Na (2)	4,54	4,74	3,07	30,82	1,95	19,33	benzoacridine (6)	18,77	35,02	39,23	99,99	40,06	204
carbazole	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,11	C ₁ -229 (13)	3,49	8,17	10,86	29,22	11,6	60,34
acridine (4)	9,03	10,59	18,09	52,41	19,15	57,66	azabenzopy (14)	24,22	52,95	65,31	144,83	64,18	379
C ₁ -179 (9)	1,95	6,42	8,72	24,77	9,93	29,35	dibenzoacridine (6)	7,15	18,13	19,99	45,71	17	199
azafluoranthene (9)	13,51	30,44	36,94	97,95	32,94	172	dibenzocarbazole (8)	5,59	21,69	22,4	58,67	24,85	298
benzocarbazole (6)	3,26	11,26	11,22	33,38	9,25	467	azadibenzopy (10)	5,48	11,62	13,69	27,49	12,79	151
Cétones aromatiques													
fluorénone	58,69	167	211	375	309	17,41	BaF-7-one	5,93	29,71	31,56	75,62	39,73	n.d.
périnaphthénone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,61	BbF-11-one	20,46	58,52	84,54	144	114	8,13
anthrone (4)	5,9	18,88	25,26	37,09	34,52	n.d.	BdeA-7-one	28,9	76,59	92,77	124	126	341
xanthone	2,04	2,27	2,68	7,13	3,5	n.d.	M = 244 g/mol (13)	9,29	26,61	37,38	88,75	40,07	65,94
naphthalide	4,4	1,63	1,92	4,41	2,02	n.d.	qui M = 258 g/mol (2)	4,34	5,5	6,23	13,6	7,71	n.d.
anthracene OMe	0	2,77	2,93	9,65	2	n.d.	M = 254 g/mol (5)	36,6	68,72	87,81	205	101	217
anthraquinone	50,87	65,15	84,23	145	88,28	49,66	qui M = 282 g/mol (2)	n.d.	5,67	8,18	16,58	10,86	n.d.
Cdef-one	8,73	24,77	46,18	69,27	78,17	12,92	M = 280 g/mol (10)	26,95	91,44	112	257	114	152
phenindione (2)	6,2	8,82	11,01	19,05	11,88	n.d.	M = 278 g/mol (2)	7,68	19,76	29,97	53,4	40,6	n.d.
Pn-pyranone	3,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34,46	M = 304 g/mol (12)	20,69	80,06	82,8	183	76,97	n.d.
BaF-11-one	4,18	37,67	41,72	184	10,46	n.d.	qui M = 306 g/mol	n.d.	4,49	n.d.	8,7	n.d.	n.d.

Na. Naphthalène ; Py. Pyrène ; Cdef-one. Cyclopenta(d,e,f)phénanthrène ; Pn-. Phénanthro ; BaF-11-one. 11(H)-Benzo(a)fluorèn-11-one ; BbF-7-one. 7(H)-Benzo(a)fluorèn-7-one ; BbF-11-one. 11(H)-Benzo(b)fluorèn-11-one ; BdeA-7-one. 7(H)-Benzo(d,e)anthracèn-7-one ; qui. Quinone; M. masse moléculaire.

Table IV. 14: Quantification (µg/g) des marqueurs moléculaires pour les échantillons provenant du siphon.

III.3.2.b. Résultats et discussions.

(1) Déconvolution de l'enveloppe de l'UCM.

Les UCM présentes dans les fractions aliphatiques des cinq sédiments échantillonnés lors du curage du siphon ont la même distribution bimodale. Cette distribution semble due à la combinaison d'au moins quatre sources pétrogénétiques (Figure IV.17) qui sont (1) du fioul lourd provenant soit des activités industrielles soit des activités portuaires, (2) de l'huile de vidange, (3) du bitume routier et (4) des lubrifiants industriels contenus dans les boues de laminoir (IV.4.2). Les bitumes routiers et les huiles de vidange ont été proposés comme sources de matière pétrogénétique lors de l'analyse de la matière organique sédimentaire de neuf rivières du nord-est de la France (Faure et al., 2000). Ces deux sources soulignent l'impact de l'urbanisation alors que le fioul lourd et les lubrifiants industriels mettent en avant l'impact de l'industrialisation dans la vallée de la Fensch.

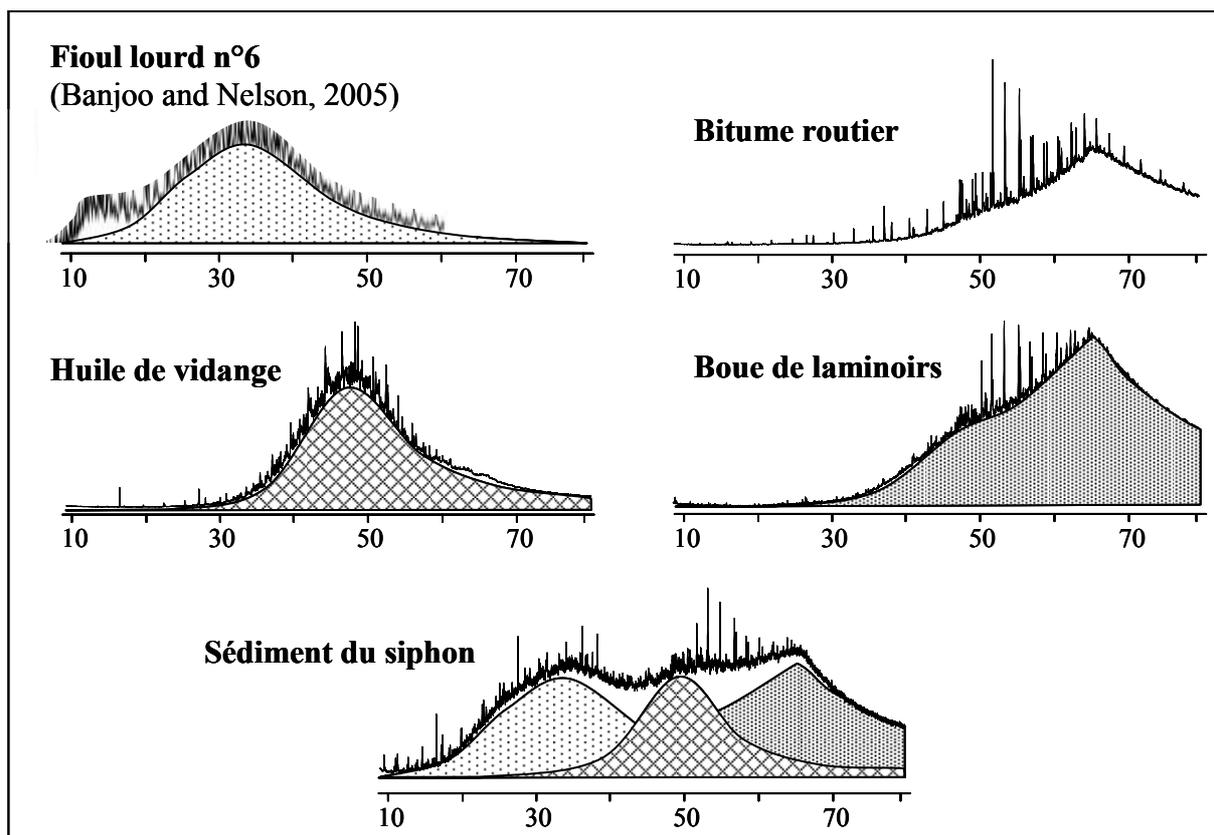


Figure IV. 17 : Comparaison de l'UCM des sédiments du siphon avec les UCM d'un fioul lourd, d'un bitume routier, d'une huile de vidange et de boues de laminoirs.

La contribution du fioul lourd à l'UCM du sédiment du siphon a été quantifiée en comparant avec la forme de l'UCM analysée dans des sédiments contaminés par du fioul lourd n°6 (Wang et al., 2002; Banjoo et Nelson, 2005). L'enveloppe de l'UCM obtenue dans ces publications a servi de « calque » qui a été reporté sur l'UCM des sédiments du siphon et ainsi intégrée en utilisant les paramètres d'intégration manuelle du logiciel d'exploitation des résultats de CPG-SM fourni par Agilent Technology (Figure IV.18). L'aire de l'UCM correspondant au fioul lourd représente 26.3 % de l'aire de l'UCM analysée dans le siphon. Les enveloppes des UCM des bitumes routiers et des boues de laminoirs sont similaires. Chacune des enveloppes de ces UCM a été dessinée à partir de la source pure puis les tracés ont été reportés sur l'UCM des sédiments du siphon pour être intégrés (Figure IV.19). La combinaison des bitumes routiers et des lubrifiants industriels issus des boues de laminoirs représente 36,8 % de l'aire de l'UCM des sédiments du siphon. Par différence, il est possible de déterminer la contribution des huiles de vidange qui représentent 36,9 % de l'aire de l'UCM des sédiments du siphon (Figure IV.17).

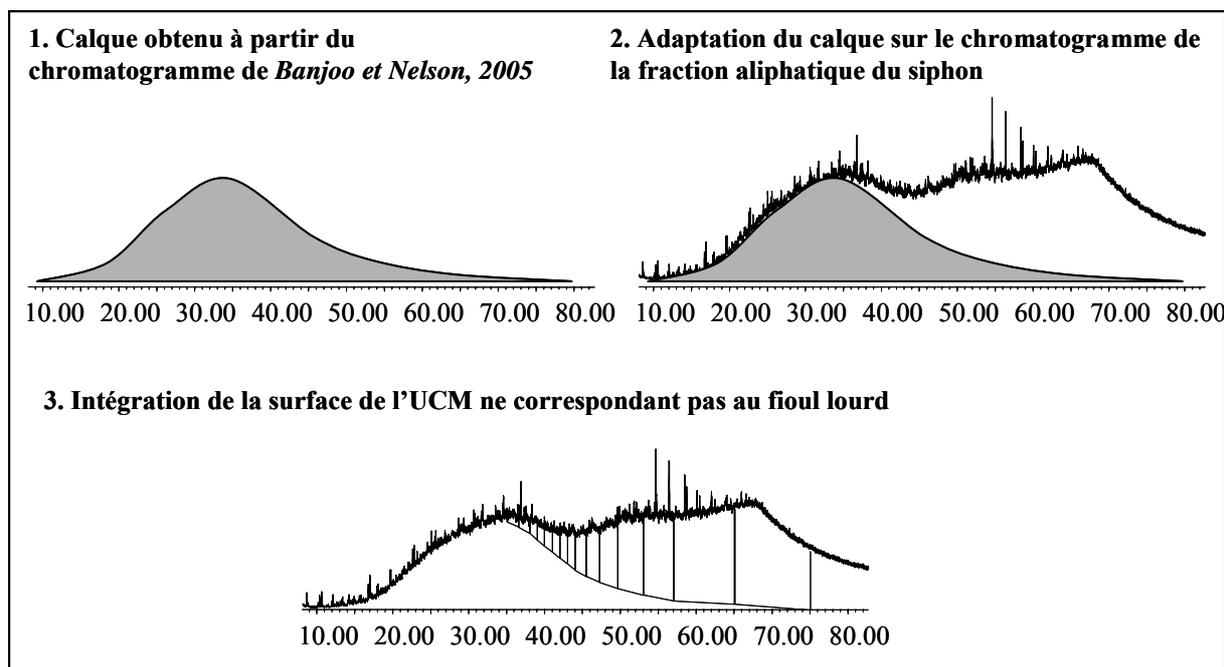


Figure IV. 18 : Déconvolution de l'UCM pour obtenir l'air correspondant au fioul lourd.

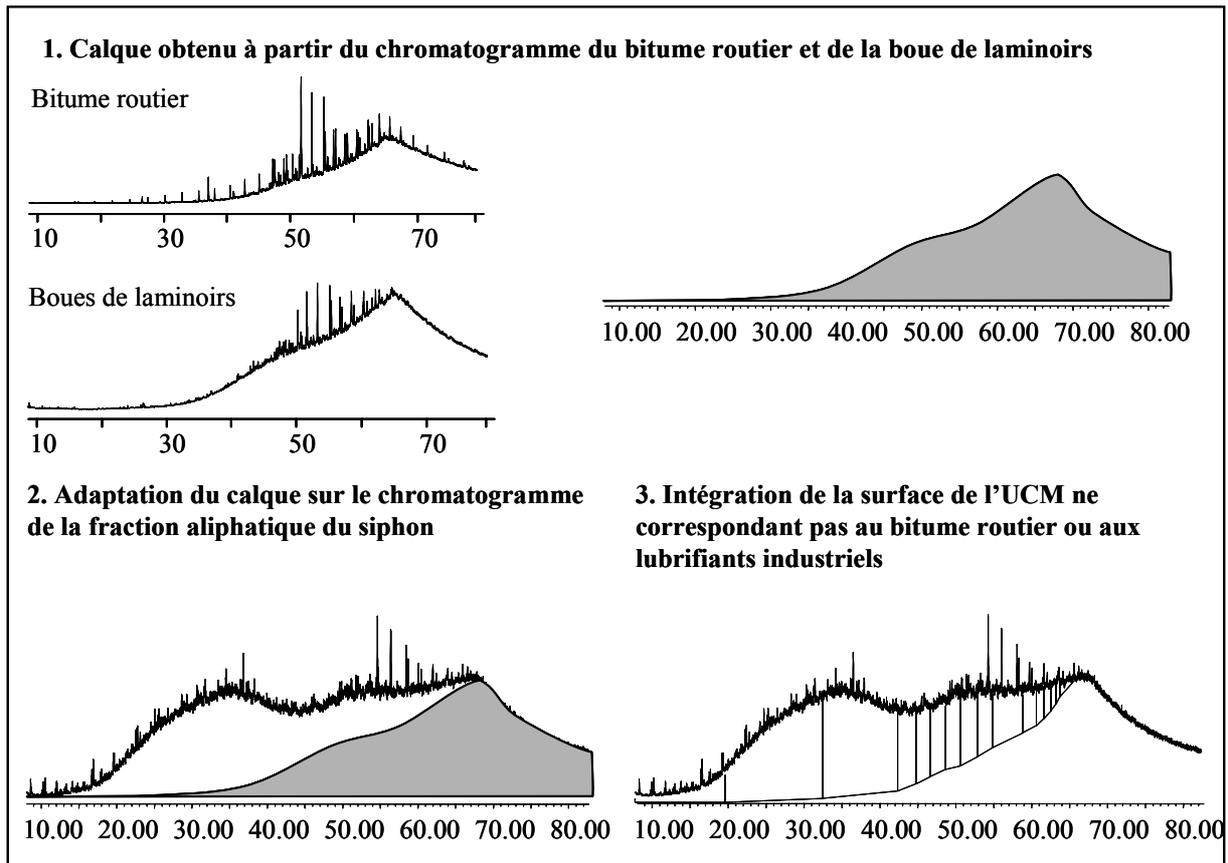


Figure IV. 19 : Déconvolution de l'UCM pour obtenir l'air correspondant au mélange de bitume routier et de lubrifiants industriels.

Les huiles de vidange et les bitumes routiers proviennent du lessivage des surfaces urbaines. La proportion de chacune de ces deux sources dans les poussières urbaines peut être utilisée de manière à déterminer la proportion de bitume routier dans l'UCM du siphon. Les trois poussières urbaines analysées (Knutange, Sérémange et Florange) ont la même forme d'UCM (Figure IV.20). La déconvolution de cette UCM montre qu'elle est composée à 55,8 % par de l'huile de vidange et à 44,2 % par du bitume routier. La transposition de ces résultats aux sédiments accumulés dans le siphon permet de calculer que 29,2 % de l'UCM du siphon est dû à du bitume routier et 7,6 % aux lubrifiants industriels contenus dans les boues de laminoir.

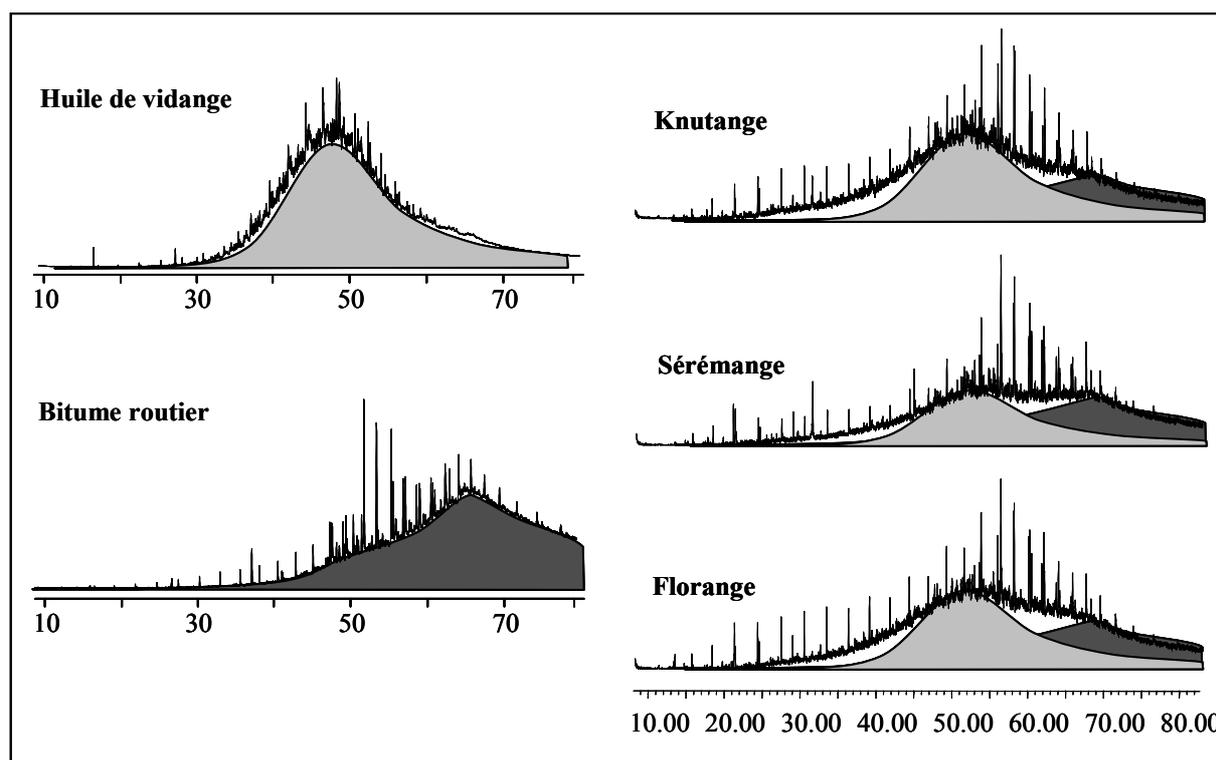


Figure IV. 20 : Déconvolution de l'UCM des poussières urbaines pour obtenir les proportions d'huile de vidange et de bitumes routiers.

(2) Représentativité de l'échantillon analysé.

La quantification des masses de chacune des quatre sources pétrogénétiques (fioul lourd, huile de vidange, bitume routier, boue de laminoir) a été réalisée sur le sédiment prélevé à 90 m de la sortie. Pour obtenir la masse de chacune de ces sources accumulée dans le siphon, il est nécessaire d'étendre cette quantification à tout le siphon ce qui demande de s'assurer de la représentativité du sédiment 90 m par rapport à la totalité du sédiment, d'un point de vue qualitatif et quantitatif. Les quatre autres échantillons prélevés ont été stabilisés à la chaux par la société de curage avant échantillonnage et le rapport chaux – sédiment n'est pas connu. La représentativité qualitative est étudiée en comparant les UCM et les distributions de MMP des quatre échantillons chaulés avec celles du sédiment 90 m. La représentativité quantitative est étudiée en comparant les quantifications de MMP dans ces cinq échantillons.

La résistance des MMP par rapport au processus de biodégradation augmente selon l'ordre suivant : isoprénoïdes < stéranes < hopanes < diastéranes (Moldowan et al., 1995) et leur distribution relative peut être utilisée comme indicateur de l'intensité de la

biodégradation subi. La distribution des MMP pour les cinq sédiments est similaire et n'évolue pas le long du siphon. Les points caractéristiques des cinq échantillons du siphon ont des coordonnées très proches dans les diagrammes ternaires C_{30} , C_{32} et C_{34} hopanes, C_{27} , C_{28} et C_{29} stérane et terpanes tricycliques, hopanes et stérane plus diastérane (Figure IV.21). Ces résultats soulignent que la matière organique accumulée dans le siphon a été soumise à une biodégradation identique sur l'ensemble du siphon et que le sédiment quantifié est représentatif de l'ensemble du siphon en terme d'intensité de biodégradation. De plus l'enveloppe de l'UCM garde la même distribution bimodale le long du siphon (Figure IV.22) ce qui suggère que sa déconvolution est valable tout le long du siphon.

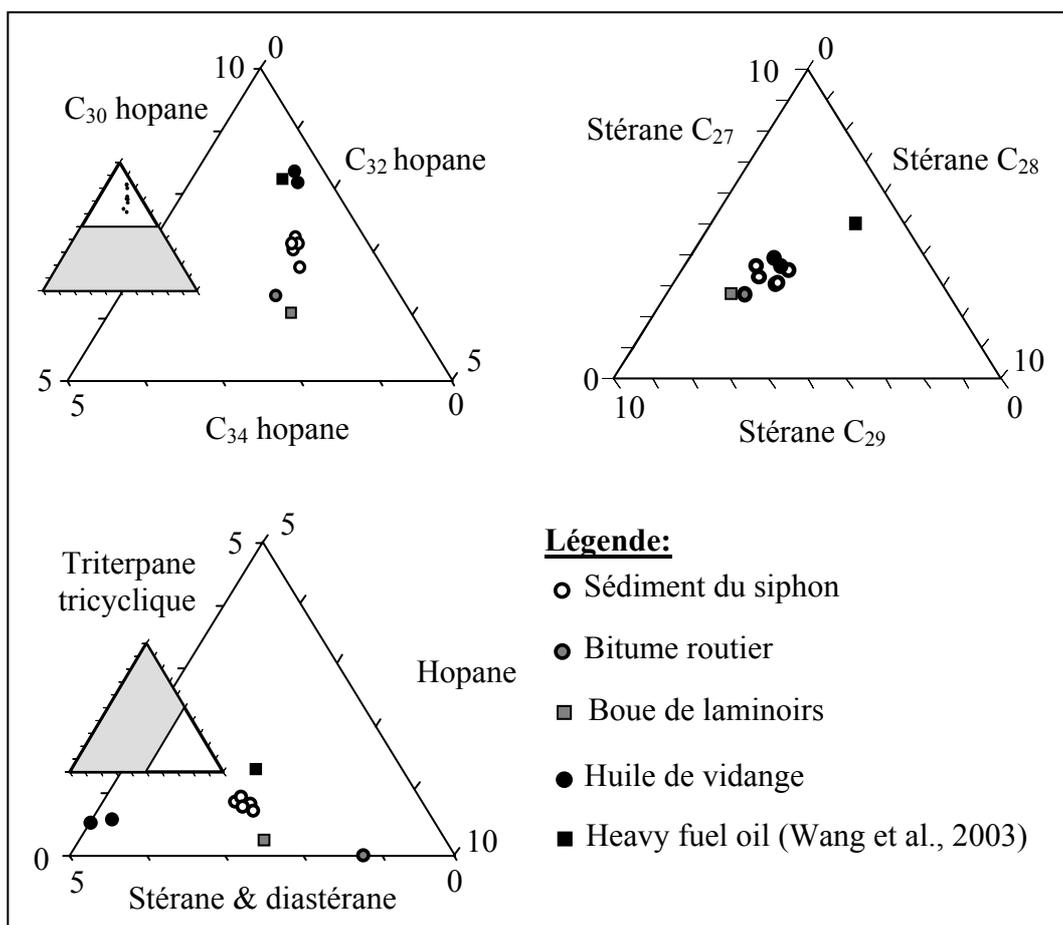


Figure IV. 21 : Représentation des cinq sédiments du siphon dans les diagrammes triangulaires portant sur les marqueurs moléculaires pétroliers et comparaison avec les sources pures.

La proportion chaux – sédiment pour les sédiments des tas 1, 2, 3 et 4 n'est pas connue, et il est ainsi impossible de connaître exactement la quantité initiale de MMP dans ces différents segments. Il est donc difficile de savoir si la quantité de MMP déterminés dans le

sédiment prélevé à 90 m est représentative de la totalité du sédiment accumulé dans le siphon. Cependant les MMP ont été quantifiés dans les quatre tas et les résultats de ces quantifications ont été comparés aux quantités de MMP dans le sédiment 90 m. En moyenne, les MMP dans les tas 1, 2, 3 et 4 représentent 86, 34, 105 et 121 % des MMP quantifiés dans le sédiment brut, respectivement (Table IV.14). Le rapport chaux/sédiment généralement employé lors de ce genre d'opération évolue entre 5 et 10 %. Cela met en évidence le fait que même si la quantité de MMP évolue le long du siphon, elle reste dans le même ordre de grandeur.

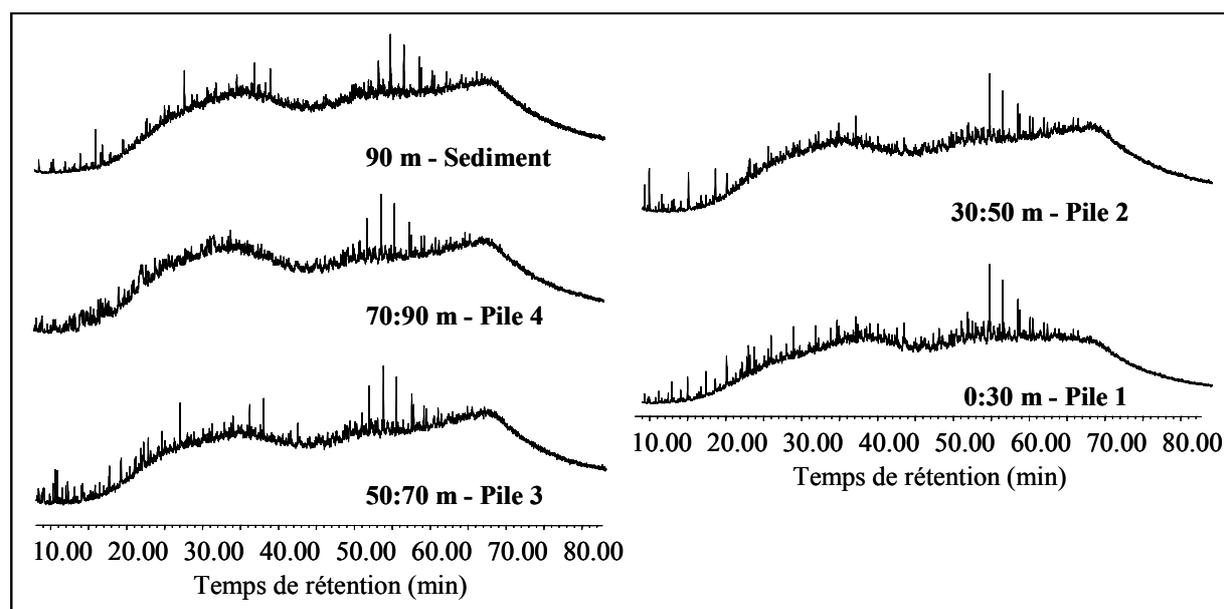


Figure IV. 22 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques des cinq sédiments provenant du siphon de la Fensch.

(3) Quantification des sources pétrogénétiques accumulées.

La biodégradation des MMP dans les huiles mères a été démontrée (Bost et al., 2001) cependant les hopanes en configuration $17\alpha,21\beta$ (hopanes ayant subis la diagénèse et la catagénèse) semblent résistants à la biodégradation sur les périodes mis en œuvre dans les études environnementales (Hughes et Holba, 1987; Le Dréau et al., 1996). Pour cette raison, le $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopane (Figure IV.23) a été proposé comme standard interne pour les études de biodégradation des dérivés pétroliers (Prince et al., 1994). La quantification des quatre sources pétrogénétiques dans les sédiments accumulés dans le siphon est basée sur ce principe de conservation du $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopane. Cette molécule a ainsi été quantifiée dans deux huiles de vidange, un bitume routier et une boue de laminoirs. Sa concentration

dans le fioul lourd a été estimée proche de celle obtenue dans du Heavy Fuel Oil par Wang et al. (2003) et qui est de 11,5 µg/g.

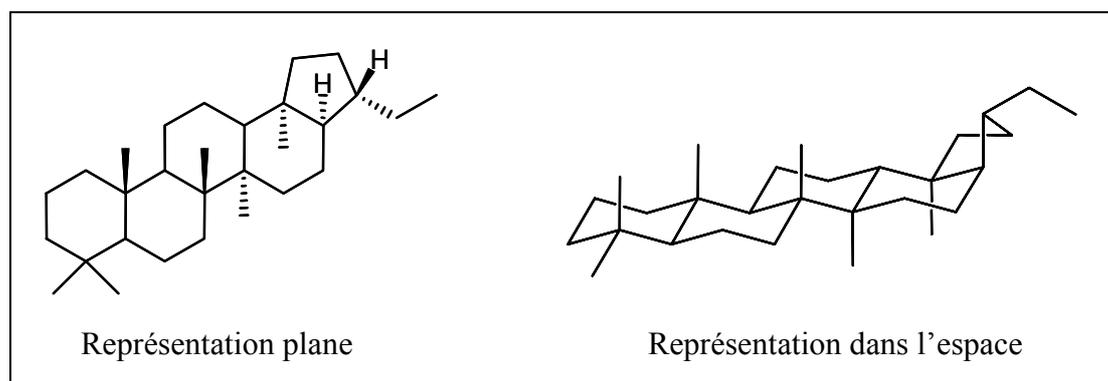


Figure IV. 23 : Formule développée du 17α(H),21β(H)-hopane selon la représentation de Haworth.

Le 17α(H),21β(H)-hopane présent dans les sédiments du siphon provient de la contribution de fiouls lourds, d'huiles de vidange, de bitumes routiers et de boues de laminoirs. En faisant l'hypothèse que la répartition calculée à partir de la déconvolution de l'UCM peut être transposée à celle du 17α(H),21β(H)-hopane, il est possible de calculer la quantité, en µg/g, de ce marqueur moléculaire pétrolier apportée par chacune des quatre sources dans le sédiment. Par gramme de sédiment, 1,75 µg de 17α(H),21β(H)-hopane proviendrait de l'apport des fiouls lourds, 2,45 µg de l'apport des huiles de vidange, 1,94 µg des bitumes routiers et 0,50 µg des boues de laminoirs (Table IV.15).

Sédiment du siphon (90 m)				
Densité (g/cm ³)				1,998
Masse totale (T)				2538
T 17α,21β-hopane (µg/g)				6,64
Différentiation des sources				
	Heavy Fuel Oil	Huile de vidange	Bitume routier	Boue de laminoirs
% de l'UCM	26,3	36,9	29,2	7,6
T 17α,21β-hopane (µg/g)	11,5	78,95	6,10	1,53
T source (mg/g)	151,9	31,0	317,9	329,8
Masse (T)	385	79	807	837

Table IV. 15 : Densité, masse et teneur en 17α,21β-hopane dans le sédiment du siphon (90 m) et résultats obtenus pour la différenciation des sources pétrogénétiques.

En connaissant la quantité de 17α(H),21β(H)-hopane dans les sources pétrogénétiques, il est possible de calculer la quantité en mg de chacune de ces quatre sources contenue dans

un gramme des sédiments du siphon. La quantité de ce MMP dans les huiles de vidange a été obtenue en faisant la moyenne des quantités déterminées dans les deux huiles de vidange analysées (voir § II.2.2). La quantité de ce hopane dans les fiouls lourds a été estimée proche de celle obtenue pour du heavy fuel oil (Wang, et al., 2003). Selon les résultats obtenus, l'équivalent de 151,9 mg de fiouls lourds, 31 mg d'huiles de vidange, 317,9 mg de bitumes routiers et 329,8 mg de boues de laminoirs auraient été stockés par gramme de sédiment du siphon (Table IV.15).

De manière à quantifier les masses de chacune des quatre sources pétrogénétiques majeures, il est nécessaire de connaître la masse de sédiment accumulée dans le siphon. Le volume de sédiments extrait du siphon lors de son curage est de 1270 m³. La densité du sédiment sec a été déterminée par la méthode du « remplissage de récipient » puis la densité du sédiment humide a été calculée à partir de la formule proposée par Balco et Stone, 2003 (équation IV.5).

$$\text{Equation IV.5. } \rho_{\text{wet}} = (1 - \rho_{\text{dry}} / \rho_{\text{quartz}}) + \rho_{\text{dry}}$$

Cette équation est obtenue en faisant l'hypothèse que les grains qui composent le sédiment sont majoritairement composés de quartz. Or cette hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas du sédiment du siphon puisque celui-ci est composé de différentes phases porteuses de fer, amorphes ou cristallisées, dont les principales sont la wustite (FeO), l'hématite (Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄). Une densité a été calculée en faisant la moyenne des densités de la wustite ($d = 5,88 \text{ g/cm}^3$), de l'hématite ($4,3 < d < 5,4 \text{ g/cm}^3$) et de la magnétite ($5,2 \text{ g/cm}^3$). Cette densité, nommée ρ_{fer} a été fixée à $5,14 \text{ g/cm}^3$ et a été utilisée de manière à modifier l'équation IV.5 en l'équation IV.6 :

$$\text{Equation IV.6. } \rho_{\text{wet}} = (1 - \rho_{\text{dry}} / \rho_{\text{fer}}) + \rho_{\text{dry}}$$

Cette équation permet d'avoir une approximation de la densité des sédiments accumulés dans le siphon. Cette densité estimée est de l'ordre de $1,998 \text{ g/cm}^3$. Le volume de sédiment extrait du siphon lors du curage de l'ouvrage étant de 1270 m³, la masse de sédiments accumulés est alors estimée à 2538 tonnes. L'obtention de la masse totale de sédiment accumulé dans le siphon permet de calculer la quantité accumulée, en tonne, de chacune des

quatre sources pétrogénétiques dans les sédiments du siphon. C'est l'équivalent d'environ 385 tonnes de fiouls lourds, 79 tonnes d'huiles de vidange, 807 tonnes de bitumes routiers et 837 tonnes de boues de laminoirs qui auraient été stockés dans les sédiments accumulés dans le siphon (Table IV.15).

III.3.2.c. Conclusion.

La connaissance du volume de sédiments accumulés dans le siphon connectant la Fensch et la Moselle couplée aux méthodes d'analyse basées sur l'empreinte chimique des marqueurs pétroliers a permis de faire une approximation de la quantité des dérivés pétroliers accumulés dans cet ouvrage. Ce calcul est basé d'une part sur la déconvolution de l'UCM et d'autre part sur la conservation des marqueurs moléculaires pétroliers et notamment du $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopane. Ce type de traitement de données moléculaires est prometteur mais reste au stade du développement car il est basé à ce jour sur un nombre d'approximation important. La détermination du pourcentage de chaque source via la déconvolution de l'UCM reste une tentative et demanderait la mise en place de nouveaux travaux expérimentaux afin de confirmer l'évolution de la forme de l'UCM lors des mélanges de sources et son évolution lors de la biodégradation. L'obtention de la masse de dérivés pétroliers est basée sur la quantité de $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopane dans chacune des sources. Cette étape pourrait être améliorée par l'analyse de plusieurs échantillons de chaque dérivé pétrolier de manière à avoir une vision statistique des différentes sources.

III.3.3. Particules organiques visqueuses.

Lors du tamisage de l'échantillon prélevé dans le siphon à 90 m de la sortie, des particules organiques visqueuses ont été récupérées dans la fraction 0-2 mm. Ces particules ont été séparées manuellement puis analysées selon la procédure d'analyse des matrices organiques visqueuses.

III.3.3.a. Composition moléculaire.

Ces particules ont été extraites au reflux du dichlorométhane pendant 1 heure à pression atmosphérique. Après filtration à $0,7 \mu\text{m}$, la quantité de matière organique extractible représente 25,8 % des particules. Les fractions aromatiques, polaires et aliphatiques

représentent 59,0, 24,5 et 9,8 % de cette MOE, respectivement. Le reste de l'extrait organique est composé de macromolécules qui restent bloquées dans les colonnes chromatographiques (Table IV.13).

La fraction aromatique est dominée par les HAP parents qui représentent 88,4 % des hydrocarbures aromatiques quantifiés. Parmi ces HAP parents, les molécules majoritaires sont l'anthracène, le phénanthrène et le fluoranthène. De plus il y a autant de composés légers (2 et 3 noyaux) que de composés lourds (4 noyaux et plus) (Table IV.14).

La fraction polaire contient majoritairement des azaarènes (68,4 %) et des cétones aromatiques (30,1 %) avec une forte prédominance (93,8 et 91,9 %, respectivement) des composés ayant 4 noyaux aromatiques et plus. Cette fraction polaire est aussi caractérisée par de fortes teneurs en coprostanol, epicoprostanol et coprostanone (40,2 ; 32,3 et 48,5 µg/g, respectivement) ainsi que par de fortes teneurs en acides *n*-hexadécanoïque et *n*-octadécanoïque (414 et 588 µg/g, respectivement) (Table IV.14).

La fraction aliphatique est composée d'une large UCM présentant une distribution bimodale (Figure IV.16). La première partie correspond à la partie légère de l'UCM retrouvée dans les sédiments du siphon. Elle est due à un apport de fioul utilisé dans les domaines industriel et maritime. La deuxième partie de l'UCM est moins abondante et elle correspond à la signature retrouvée dans les sédiments de la Fensch prélevés à Florange. De plus les seuls signaux résolus (Figure IV.16) sont ceux des biomarqueurs pétroliers comprenant les triterpanes tri et tétracycliques, les hopanes en configuration 17 α ,21 β .

III.3.3.b. Discussions.

La Figure IV.24 compare les distributions des HAP et des azaarènes provenant d'un goudron de houille frais provenant de la cokéfaction d'un charbon du carbonifère lorrain à celles provenant des morceaux de matrice organique retrouvés dans le siphon. La répartition des molécules organiques entre le goudron de houille et l'eau est fonction de la solubilité de la molécule organique pure dans l'eau (Lee et al., 1992). En ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques et les azaarènes, la solubilité dans l'eau est inversement proportionnelle à la masse moléculaire ce qui explique que les hydrocarbures aromatiques ayant entre 2 et 3 cycles soient les plus mobilisables lors d'expériences de lixiviation de goudron de houille

(Vulava et al., 2007). Les morceaux de matrice organique présents dans les sédiments du siphon correspondent à du goudron de houille qui a été intensément lixivié, favorisant la perte de ses hydrocarbures aromatiques et ses azaarènes de bas poids moléculaire.

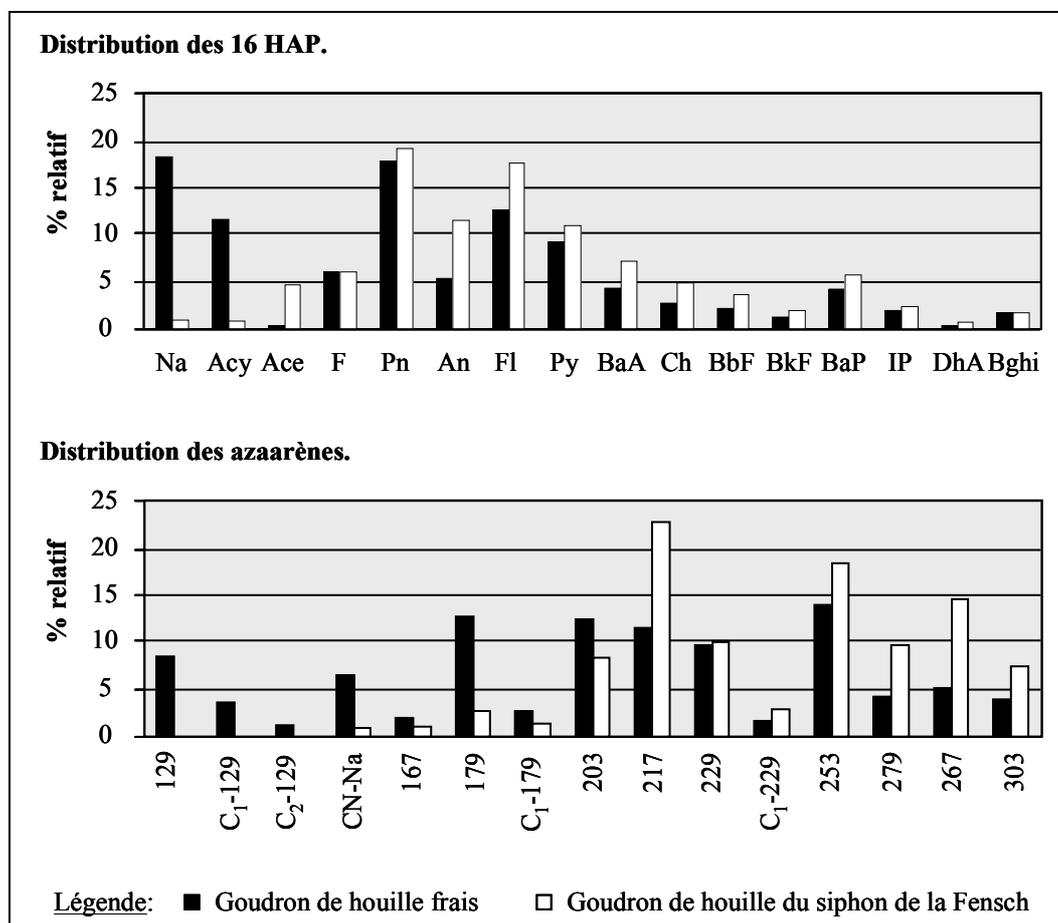


Figure IV. 24 : Comparaison entre les répartitions des HAP et des azaarènes dans un goudron de houille frais et les morceaux de goudron de houille présents dans le sédiment du siphon (90 m).

Cependant le phénomène de lixiviation ne permet pas d'expliquer la présence de stéroïdes (coprostanol, épicooprostanol et coprostanone) ainsi que la présence d'hydrocarbures aliphatiques présentant une distribution proche de celle observée dans le sédiment. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer la présence de ces molécules dans l'extrait organique de ce goudron de houille lixivié. La première est que ces molécules proviennent de l'extraction de grains de sédiment restés en contact avec le goudron de houille lors de la séparation visuelle. La deuxième est que, dans le sédiment, le goudron de houille se comporterait comme un piège à matière organique. Le caractère hydrophobe de ce goudron de houille favoriserait un transfert des micropolluants organiques du sédiment vers le goudron.

La quantification des marqueurs moléculaires pétroliers et des stéroïdes accumulés dans le goudron de houille montre qu'il faudrait en moyenne 4,69 g de sédiment par g de goudron de houille pour expliquer la présence de la totalité de ces molécules, ce qui rend la première hypothèse fautive. Le goudron de houille accumulé dans le sédiment du siphon présente donc des propriétés de sorption vis-à-vis des micropolluants organiques comme proposé par Bayard et al. (2000) pour le naphthalène. Il serait néanmoins nécessaire de réaliser des expériences de sorption entre des composés organiques purs (HAP, cétones aromatiques, hydrocarbures aliphatiques et stéroïdes) et un goudron de houille afin de déterminer des coefficients de partage entre le sédiment et le goudron de houille pour valider définitivement cette hypothèse.

III.3.4. Conclusion.

De part sa géométrie, le siphon représente une zone d'accumulation pour les matières en suspension et les sédiments remobilisés provenant de la Fensch. Le sédiment accumulé se compose de particules solides et de particules visqueuses correspondant à des morceaux de goudron de houille.

La matière organique sédimentaire accumulée dans le siphon est riche en molécules de faible masse moléculaire. Ces molécules sont en grande majorité d'origine anthropique et leur forte concentration rend ce sédiment particulièrement toxique. Le dosage des HAP pris en compte par la Directive Cadre sur l'Eau indique que ce sédiment est 168 fois plus contaminé que la valeur seuil. Les molécules anthropiques sont principalement issues des procédés de combustion et de produits directement issus de la distillation des bruts pétroliers. L'application des rapports entre HAP de même masse moléculaire semble indiquer que le goudron de houille serait la source majoritaire pour les molécules issues des procédés de combustion. Les produits pétroliers accumulés dans ce sédiment ont été identifiés par déconvolution de l'UCM et quantifiés en utilisant le $17\alpha,21\beta$ -hopane comme standard interne. Ces produits semblent essentiellement provenir de boues de laminoirs, d'huiles de vidange, de bitumes routiers et de fioul lourd.

Les morceaux de matrice organique visqueuse, isolés physiquement du sédiment du siphon, présentent une distribution de HAP et une distribution de azaarènes proche de celle d'un goudron de houille lessivé. Ces particules visqueuses contiennent de fortes quantités de

coprostanol, de coprostanone et de biomarqueurs pétroliers ainsi qu'une UCM dont l'enveloppe est proche de celle décrite dans le sédiment. Ces molécules ne rentrent pas dans la composition des goudrons de houille. Il est fort probable que ces molécules adsorbées à la surface des matières en suspension ayant sédimenté dans le siphon aient été transférées et absorbées au sein des morceaux de goudron de houille.

III.4. Mobilisation par l'eau de la MO du sédiment du siphon.

La matière sédimentaire accumulée dans le siphon mettant en connexion la Fensch et la Moselle a été lessivée par les eaux de la Fensch induisant une remobilisation de la matière organique stockée dans les sédiments du siphon. De manière à modéliser ce phénomène, le sédiment du siphon de la Fensch a été hydro extrait à l'eau distillé. Cet extrait aqueux a ensuite été fractionné par ultrafiltration tangentielle en fraction particulaire, colloïdale et dissoute de manière à étudier le risque toxicologique lié à cette remobilisation.

L'analyse de ces trois fractions a nécessité le développement de la technique d'extraction en phase solide dont la force motrice est l'affinité des molécules organiques pour les phases hydrophobes communément appelée « interaction hydrophobe ». Le développement de cette technique ainsi que les résultats des analyses des trois fractions issues du fractionnement de l'hydro extrait sont présentés en anglais sous forme d'article publié dans la revue *Journal of Chromatography A*.

Journal of Chromatography A 1173 (2007) 1-9

Influence de la matière organique naturelle sur l'extraction en phase solide des micropolluants organiques : Application à l'hydro extrait d'un sédiment fortement contaminé.

Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants: Application to the water-extract from highly contaminated river sediment.

L. Jeanneau*¹, P. Faure¹, E. Jardé²

¹ G2R, Nancy-Université, CNRS, BP 239, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, France

² CAREN, Geosciences Rennes, CNRS, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

Abstract.

In freshwater systems, organic micropollutants are bound to natural organic matter (NOM), which is responsible for a decrease of their recoveries by solid-phase extraction (SPE). This “negative effect” has been investigated for the SPE of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), oxygenated PAHs, nitrated PAHs and *n*-alkanes from salt water using Aldrich humic acid as a model of NOM. The effect has been partially obviated by the addition of isopropanol as a surfactant. The SPE protocol, developed with Isopropanol, has been applied to the water-extract of a highly contaminated sediment. The water-extract has been size fractionated by cross-flow ultrafiltration into particulate (PM), colloidal (CM) and truly dissolved matter (tDM). Organic extracts from SPE experiments have been analyzed by gas chromatography – mass spectrometry. The major classes of molecules are heteroatomic PAHs and PAHs. Those molecules are mainly bound to the tDM, which highlights: (1) the competition between organic micropollutants and natural organic molecules for available

sorption sites and (2) the toxicological hazard linked to the mobilization of sediments highly contaminated by both industrial and urban activities.

Key-words.

Solid phase extraction, surfactant, water-extraction, ultrafiltration, natural organic matter, aromatic compounds.

III.4.1. Introduction.

In water, organic micropollutants are interacting with natural organic matter (NOM), which enhances their solubility [1] and decreases their volatility [2] and their bioavailability [3]. NOM is a macromolecular phase responsible for the transport of hydrophobic micropollutants to sediments via weak interactions [4,5]. Modifications of physico-chemical and biological conditions and anthropogenic activities lead to the mobilization of sediments. This contributes to the transport of sedimentary particles which induces the transfer of organic carbon via physical and dissolution processes. The interactions between NOM and organic micropollutants lead to their reintroduction in hydrosystems thanks via the mobilization of sediments.

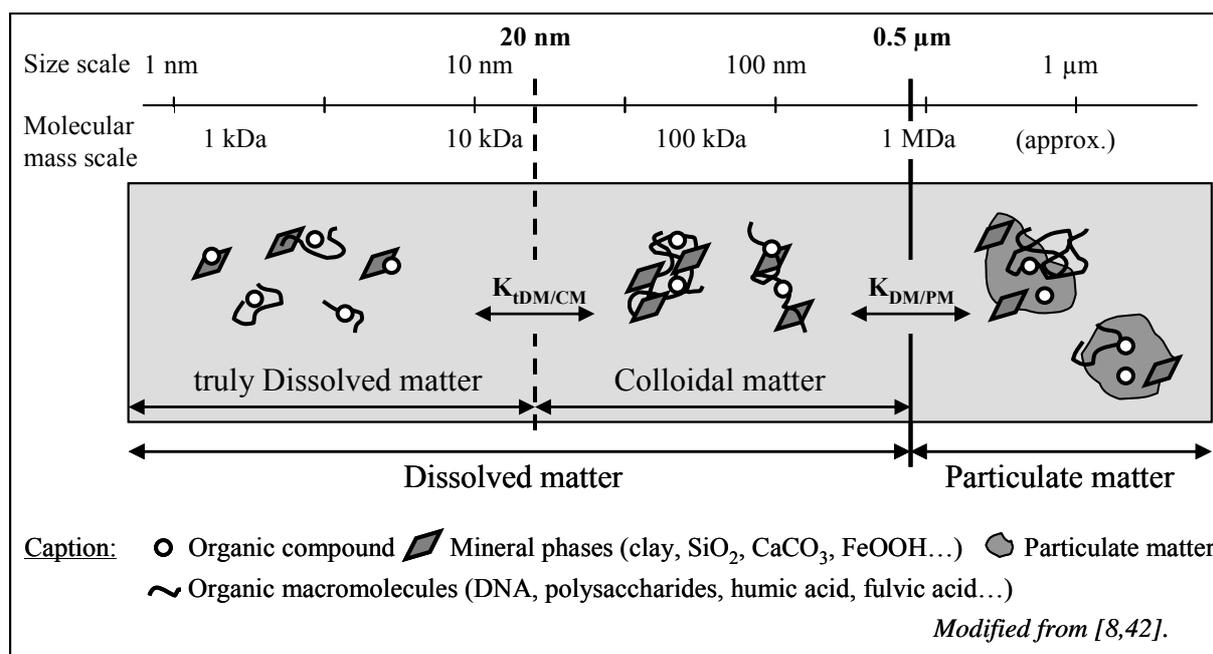


Figure IV. 25 : Schematic representation of the partition between particulate, colloidal and truly dissolved matter.

NOM in hydrosystems occurs in the particulate, colloidal and truly dissolved fractions (Figure IV.25). Although an operational distinction on the basis of size (membrane filtration, centrifugation, diffusion) is not fully satisfactory, it is useful for many operational questions [6]. Particulate matter (PM) is composed of aggregates that settle down due to gravity. The separation of particulate and dissolved matter (comprising colloidal and truly dissolved matter) can be performed by cross-flow ultrafiltration at 0.5 μm [7]. Colloidal matter (CM) comprises small aggregates that do not settle. It spans a wide size range about 1 nm to a few μm [8]. The limit between colloidal matter and truly dissolved matter (tDM) can be operationally set at 20 nm [9,10]. The more organic micropollutants are bound to tDM, the more bioavailable they are [11], which implies that it is necessary to investigate this fraction in order to evaluate the toxicological hazard linked to a water sample.

The investigation of the molecular composition of organic matter in hydrosystems has led to the development of analytical techniques such as solid-phase extraction (SPE). Its driving force is the affinity between organic matter and hydrophobic surfaces that are synthesized by grafting hydrophobic moieties on mineral surfaces. It has been used for the analyses of several organic micropollutants such as *n*-alkanes, pesticides, herbicides and aromatic hydrocarbons [12,13,14,15] in different types of water such as drinking water [16], precipitation [17,18,19], wastewater [20], seawater [21] and river water [22]. In environmental aqueous samples, organic compounds are mainly adsorbed onto organic macromolecules which could influence the efficiency of their extraction [23]. The interaction of dissolved organic macromolecules with the solid phase material induces a decrease of the availability of sorption sites leading to a decrease of the efficiency of SPE disks. This phenomenon has clearly been emphasized by SPE of pesticides from lake water samples, where more than 38 % of the target compounds were still in the aqueous phase after the extraction [23]. This “negative effect” of organic macromolecules seems to be obviated by dynamic ion-exchange SPE which consists of the addition of cetyltrimethylammonium bromide as ion exchanger and reverse-phase adsorbent [24]. In freshwater systems, 80-90 % of the NOM is composed of humic substances [25]. In laboratory experiments, commercial humic acids (HA) are commonly used as a model of NOM [26,27,28]. The influence of Aldrich HA as dissolved organic macromolecules on the SPE of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 2 azaarenes, 4 keto-PAHs, dibenzofuran and *n*-alkanes (from *n*-C₁₄ to *n*-C₃₅) from salt water has been studied and the addition of isopropanol as an organic modifier has been investigated in order to obviate the “negative effect” linked to NOM.

The European directive (No. 2000/60/CE) aims at the improvement of the quality of the water supplying by controlling and reducing the introduction of pollutants to hydrosystems. In order to reach this objective for surface and groundwater, it is necessary to understand the behavior of micropollutants in hydrosystems and to evaluate the risk linked to the mobilization of organic contaminants stored in sediments. Water-extraction performed in batch experiments have been applied to the investigation of the remobilization of heavy metals during mobilization of bottom sediments [29]. In this study, such an experimentation has been performed on sediment coming from the Fensch River that is one of the most contaminated hydrosystem in France due to past and present industrial activities [30,31]. The water-extract has been size fractionated by cross-flow ultrafiltration into PM, CM and tDM and their molecular compositions have been investigated.

The aims of this study were (1) a better understanding of the processes of SPE and especially the role of NOM and of isopropanol on the analysis of different classes of organic micropollutants in aqueous samples, (2) the analysis of the partition of molecules between particulate, colloidal and truly dissolved fractions mobilized by water-extraction of a highly contaminated sediment.

III.4.2. Experimental section.

III.4.2.a. Reagents and chemicals.

Dichloromethane (DCM), methanol (MeOH) and isopropanol were of HPLC grade and were purchased from VWR (Fontenay sous Bois, France). Perdeuterated *n*-alkanes ($[^2\text{H}_{34}]$ -hexadecane, $[^2\text{H}_{42}]$ -eicosane, $[^2\text{H}_{50}]$ -tetracosane and $[^2\text{H}_{62}]$ -triacontane) were purchased from Carlo-Erba SDS (Val de Reuil, France). PAHs calibration mix and the mixture of N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide and trimethylchlorosilane (99/1, v/v) (BSTFA: TMCS (99: 1)) was purchased from Supelco (St Quentin Fallavier, France). The solution mix of perdeuterated PAHs ($[^2\text{H}_8]$ -naphthalene, $[^2\text{H}_{10}]$ -acenaphthene, $[^2\text{H}_{10}]$ -phenanthrene, $[^2\text{H}_{12}]$ -chrysene and $[^2\text{H}_{12}]$ -perylene) and $[^2\text{H}_6]$ -2,2,4,4,6,6-cholestane were purchased from CDN Isotopes (Pointe-Claire, Quebec, Canada). Phenalen-1-one (perinaphthenone), 9H-fluorenone, sodium chloride (NaCl), sodium sulfate (Na_2SO_4) and the commercial HA were purchased from Aldrich (St Quentin Fallavier, France). Hydrochloric acid 37 % (HCl) and benzo[de]anthracen-7-one (benzanthrone) were purchased from Fluka (Seelze, Germany).

Dibenzofuran, 9,10-anthraquinone, acridine and 9H-carbazole were purchased from Acros Organics (Geel, Belgium) and the *n*-alkanes mix (from *n*-C₁₄ to *n*-C₄₀ plus pristane and phytane) was purchased from AccuStandard (New Haven, CT, USA).

III.4.2.b. Spiked water.

Three types of spiked water have been prepared in order to investigate (1) the “negative effect” of NOM on the SPE of organic micropollutants and (2) the impact of isopropanol, as organic modifier, on this “negative effect” (Figure IV.26). They were prepared the day of the analysis with ultrapure water obtained from a Millipore reagent water system (Billerica, MA, USA). For the first type, 2 L of water and 4 g of NaCl were stirred during 30 min. For the second and third types, 10 mg of HA were added to water and NaCl and the solutions were stirred during 1 h and then filtered through a glass fiber filter (0.7 µm) in order to avoid any clogging during SPE experiments. Target molecules (listed in Table IV.16) were dissolved in DCM at a concentration of 5 µg/mL. This organic solution was added to the aqueous solution at a concentration of 0.2 µg/L and stirred during 40 minutes. This concentration is in the order of the regulatory values fixed by the European directive (No. 2000/60/CE) for PAHs. The pH was then fixed at 1 with HCl. After this step, for the third type, isopropanol was added in the proportion 10: 1 (water: isopropanol) [32]. Then the organic matter was extracted by SPE. Each experiment has been performed three times for accuracy.

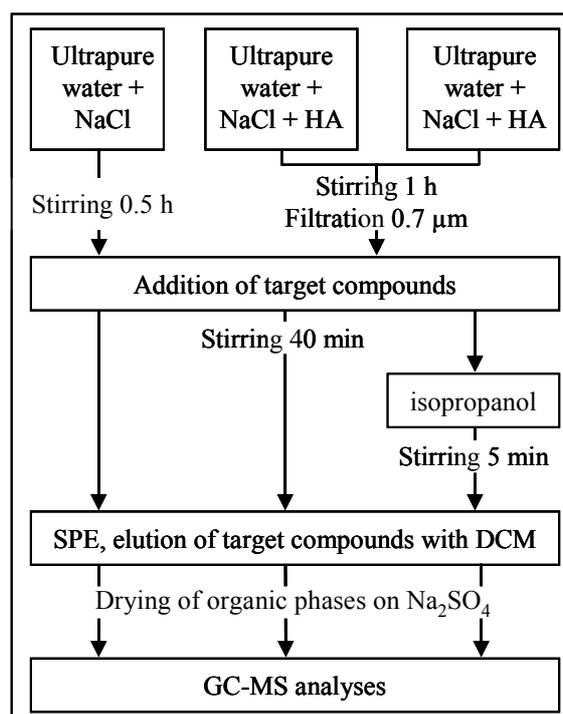


Figure IV. 26 : Schematic representation of the protocol for spiked waters.

III.4.2.c. Environmental sample.

The sediment has been collected in the Fensch River located in the North-East of France. This is a small hydrosystem (watershed area: 83 km²) that undergoes an important anthropogenic contamination due to the high concentration of industrial activities comprising iron mining, coking plant and steel industry [33]. Urbanization is also responsible for the anthropogenic pressure in the valley: the population density is 5 times higher than the averaged value for this part of France. The sampling site is located 100 m upstream the confluence between the Fensch River and the Moselle River that is the most important hydrosystem in the North-East of France. The sediment has been sampled in a pipe that has been built in the fifties under a channel that deserves an industrial harbor. Due to its geometry, the pipe is acting as a preferential settling area. It has been dredged in April 2006 for the first time since its building and at this time it was filled with sediment. The sediment has been sampled during the dredging. It has been freeze-dried during two days and then sieved at 2 mm with a stainless steel sieve.

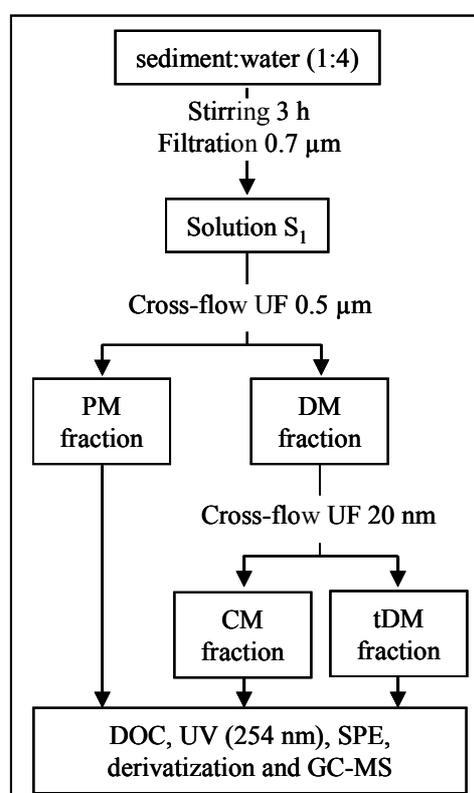


Figure IV. 27 : Schematic representation of the protocol for the water-extraction of the sediment.

The freeze-dried sediment has been water-extracted with a (4: 1) water: sediment ratio using an orbital shaker Heidolph REAX 2 (Schwabach, Germany) during 3 h at room temperature. The extraction time has been determined by laboratory experiments as the length to reach a stationary concentration for DOC (data not shown). After sedimentation the system was filtered through a glass fiber filter (0.7 μm). The filtrate was ultrafiltered by cross-flow ultrafiltration at 0.5 μm and at 20 nm in order to separate the PM (> 0.5 μm), CM (20 nm – 0.5 μm) and tDM (< 20 nm) (Figure IV.27).

The measurement of the dissolved organic carbon (DOC) has been performed on a Shimadzu TOC 5050A monitor (Duisburg, Germany) coupled with an automatic sampler ASI 5000A according to the standard method NF EN 1484 (1987).

The aromaticity of POM, COM and DOM has been obtained by the specific ultraviolet absorbance method SUVA_{254} . The absorbance at 254 nm has been measured with a spectrophotometer Jenway 6405 (Dunmow, England) with a quartz cell. The value of the SUVA_{254} is calculated as the ratio of the absorbance on the DOC in mg/L multiplied by one hundred. This value is correlated to the percentage of aromaticity of the organic matter via the equation IV.7 [34]:

$$\text{Equation IV.7:} \quad \text{aromaticity (\%)} = 6.52 * \text{SUVA}_{254} + 3.63$$

Organic matter from PM, CM and tDM fraction has been extracted by SPE using isopropanol as a surfactant. This operation has been performed three times for accuracy. Organic phases were dried over Na_2SO_4 , concentrated to 100 μL under a gentle stream of nitrogen and then spiked with internal standards (0.1 μg). The organic solutions were then analyzed by GC-MS after derivatization of carboxylic acids and of alcohols into their trimethylsilyl esters and ethers, respectively. This reaction has been performed by adding BSTFA: TMCS (99: 1) during 15 min at 60°C. The results of quantification presented in Table 3 are the average of three analyses and the uncertainties correspond to the standard deviation.

III.4.2.d. Solid-phase extraction.

SPE experiments were performed with a filtration system provided by Supelco. The vacuum was obtained with a N86KT pump from Laboport (Supelco provider) and SPE disks used were Supelco ENVI-18 DSK (47 mm diameter). They were cleaned by elution of 15 mL of DCM and the vacuum was held for five minutes until dryness. Prior to the analysis they were conditioned with 15 mL of MeOH followed by 30 mL of ultrapure water. During the conditioning step, SPE disks must be prevented from dryness. After elution of 20 mL of ultrapure water, samples were added. After complete elution the vacuum was held for 30 seconds in order to remove water. Then disks were soaked with 20 mL of DCM during one minute and the vacuum was connected in order to complete the elution of the organic compounds. DCM was used because it has been proved to be more efficient than methanol to recover benzo[a]pyrene [35]. Organic phases were dried over Na₂SO₄, concentrated to 100 µL under a gentle stream of nitrogen and then spiked with internal standards for the quantification of target molecules by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS).

III.4.2.e. GC-MS analyses.

Quantitative analyses were carried out by gas chromatography (Hewlett-Packard G1800A (Agilent Technologies; Massy, France)) equipped with a capillary column DB 5-MS 60 m*0,125 mm coupled to mass spectrometry (Hewlett-Packard G1034C) operating in the fullscan mode. Samples were injected in the splitless mode at 300 °C. The oven temperature was programmed from an initial temperature of 70 °C (held at 2 min) to 130 °C at 15 °C min⁻¹ then from 130 °C to 315 °C (held at 15 min) at 3 °C min⁻¹. Helium was the carrier gas with a flow rate of 1.4 mL min⁻¹ [30]. Quantification was performed by the internal standard method. Five perdeuterated PAHs ([²H₈]-naphthalene, [²H₁₀]-acenaphthene, [²H₁₀]-phenanthrene, [²H₁₂]-chrysene and [²H₁₂]-perylene), four perdeuterated *n*-alkanes ([²H₃₄]-hexadecane, [²H₄₂]-eicosane, [²H₅₀]-tetracosane and [²H₆₂]-triacontane) and [²H₆]-2,2,4,4,6,6-cholestane were added in the organic fractions before GC-MS analyses.

III.4.3. Results and discussion.

III.4.3.a. Spiked water.

The results for the recovery of target molecules from spiked water are summarized in Table IV.16. The recoveries of PAHs from salt water range between 59 and 72 % for the two, three and four rings molecules and it decreases for the largest molecules. This decreasing recovery could be due to greater interactions with the glass of the bottles [36]. The recoveries of PAHs from salt water are lower than those found in tap water that range between 81 and 96 % [24]. The recovery of oxygenated PAHs is higher than the recovery of PAHs. Among azaarenes, acridine is not extracted from the water sample by SPE while 83 % of the carbazole is extracted. The recovery of *n*-alkanes is very low and evolves with the number of carbon atoms. From *n*-C₁₄ to *n*-C₁₈ the recovery ranges from 2 to 12 % and then it increases from *n*-C₁₉ to *n*-C₂₄. The *n*-alkanes with 25 to 31 carbon atoms present the best recoveries ranging from 22 and 32 %. Then the recovery decreases for the *n*-C₃₂, *n*-C₃₃, *n*-C₃₄ and *n*-C₃₅.

The recovery of each target molecule is decreased by the addition of HA. The two and three rings PAHs present the smallest variations. For those molecules the occurrence of macromolecules induces a decrease of the recovery ranging from 15 to 26 %. The impact of HA is the most important for high molecular weight PAHs with a decrease of the recovery ranging from 33 to 76 % compared to their recoveries in salt water. The addition of HA also decreases the recovery of oxygenated and nitrated PAHs, the impact is in the same order than the impact on the PAHs structurally close. The addition of HA does not allow the extraction of acridine and induces a decrease of the recovery of *n*-alkanes, but there is no general trend for those aliphatic structures that can be emphasized by those experiments.

These results highlight the strong influence of NOM on the SPE of organic micropollutants from water samples. This phenomenon has a great impact on the application of SPE to environmental samples in which organic micropollutants are bound to organic macromolecules. The addition of surfactant to the water sample has been proved to improve the efficiency of SPE. As demonstrated in [24], cetyltrimethylammonium bromide inhibits the impact of organic macromolecules on the SPE of PAHs. Nevertheless, this chemical is noxious and environmentally hazardous. It could be replaced by a safer surfactant from an

ecological point of view. Isopropanol has been used to enhance the SPE of PAHs from drinking water, sea water and river water [32] but, to our knowledge, its ability to obviate the “negative effect” of HA has never been quantified on the SPE of PAHs, oxygenated and nitrated PAHs and *n*-alkanes.

Target compounds	Water	Water, HA	Water, HA, isopropanol	HA impact	Isopropanol impact
<i>PAHs</i>					
Naphthalene	68 ± 5	58 ± 4	39 ± 10	-15	-33
Acenaphthylene	63 ± 7	52 ± 3	66 ± 13	-18	28
Acenaphthene	57 ± 4	46 ± 4	61 ± 14	-21	33
Fluorene	69 ± 7	52 ± 3	69 ± 16	-26	33
Phenanthrene	60 ± 6	45 ± 4	62 ± 15	-26	40
Anthracene	67 ± 7	45 ± 4	61 ± 11	-33	34
Fluoranthene	59 ± 5	40 ± 2	58 ± 14	-33	46
Pyrene	69 ± 5	43 ± 2	66 ± 18	-37	53
Benzo[a]anthracene	72 ± 3	36 ± 2	67 ± 18	-50	83
Chrysene	64 ± 2	26 ± 3	54 ± 16	-60	110
Benzo[b]fluoranthene	40 ± 5	12 ± 2	30 ± 13	-32	40
Benzo[k]fluoranthene	29 ± 3	7 ± 2	25 ± 12	-71	149
Benzo[a]pyrene	52 ± 3	24 ± 2	39 ± 10	-76	245
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	29 ± 7	18 ± 2	30 ± 11	-54	62
Dibenzo[a,h]anthracene	17 ± 2	11 ± 2	24 ± 10	-39	71
Benzo[g,h,i]perylene	21 ± 2	7 ± 2	17 ± 10	-38	119
<i>Oxygenated PAHs</i>					
Dibenzofuran	60 ± 5	46 ± 3	62 ± 15	-24	36
Fluorenone	77 ± 8	58 ± 5	52 ± 9	-26	33
Perinaphtenone	99 ± 11	77 ± 7	36 ± 4	-25	-10
Anthraquinone	67 ± 8	50 ± 3	45 ± 7	-26	40
Benzanthrone	88 ± 10	60 ± 2	84 ± 20	-37	-48
<i>Azaarenes</i>					
Acridine	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0		
Carbazole	83 ± 8	58 ± 6	47 ± 8	-29	-20
<i>n-Alkanes</i>					
C ₁₄	12 ± 2	5 ± 7	29 ± 14	-35	279
C ₁₅	2 ± 2	4 ± 2	20 ± 9	207	203
C ₁₆	4 ± 5	7 ± 2	29 ± 14	110	232
C ₁₇	6 ± 7	5 ± 0	26 ± 9	19	252
Pristane	15 ± 10	7 ± 1	25 ± 8	-36	157
C ₁₈	8 ± 9	7 ± 3	27 ± 12	3	216
Phytane	19 ± 13	9 ± 2	25 ± 8	-43	135
C ₁₉	20 ± 13	11 ± 1	30 ± 15	-27	112
C ₂₀	11 ± 18	7 ± 3	35 ± 15	-12	260
C ₂₁	20 ± 11	9 ± 3	31 ± 13	-37	146
C ₂₂	14 ± 12	7 ± 4	30 ± 14	-24	176
C ₂₃	16 ± 2	11 ± 3	28 ± 13	1	71
C ₂₄	23 ± 6	19 ± 2	32 ± 10	35	3
C ₂₅	28 ± 18	21 ± 3	56 ± 13	39	45
C ₂₆	32 ± 31	23 ± 4	34 ± 6	61	-35
C ₂₇	33 ± 30	26 ± 6	36 ± 6	84	-41
C ₂₈	26 ± 27	26 ± 8	35 ± 4	160	-48
C ₂₉	32 ± 27	25 ± 7	38 ± 8	113	-45
C ₃₀	25 ± 22	23 ± 7	33 ± 7	127	-41
C ₃₁	22 ± 19	18 ± 7	35 ± 13	82	-14
C ₃₂	19 ± 13	11 ± 1	29 ± 11	49	4
C ₃₃	17 ± 13	15 ± 9	29 ± 12	48	17
C ₃₄	18 ± 11	11 ± 4	28 ± 13	-27	120
C ₃₅	18 ± 12	17 ± 3	27 ± 14	-2	56

Table IV. 16 : Recovery (%) of target molecules from water, water plus humic acid (HA) and water plus HA with isopropanol. Impact of HA on the recovery of target molecules from salt water (HA impact) and impact of isopropanol on the recovery of target molecules from salt water with HA (isopropanol impact).

The results of the impact of isopropanol on the recovery of target molecules are summarized in Table IV.16. The addition of Isopropanol to the second type of spiked water prior to the extraction step induces an increase of the recovery for the majority of target compounds. For PAHs, dibenzofuran and benzanthrone, the recoveries obtained with isopropanol are in the range of those obtained with salt water. The efficiency of the SPE of *n*-alkanes has been improved by 1.1 to 9.3 orders of magnitude compared to the results for salt water. Nevertheless, isopropanol leads to a decrease of the recoveries of fluorenone, perinaphthenone, anthraquinone and carbazole. Moreover, acridine is still not extracted by this method.

Those experiments underline the impact of organic macromolecules on the SPE of polar and non-polar molecules, which is called “negative effect”. This phenomenon seems to be due to clogging of SPE disks, which induces a competition between organic macromolecules and organic molecules for the available sorption sites. This “negative effect” could be prevented by the addition of isopropanol. The effect of isopropanol is more effective for the SPE of non-polar molecules than of polar molecules. This protocol does not allow the SPE of acridine. It must be due to the pH of the solution. At pH 1, acridine ($pK_a = 5.6$) is under its cationic form, while carbazole ($pK_a = 21.1$) is under its neutral form. The cationic form of acridine could enhance its solubility and decrease its hydrophobic interaction with the SPE disk.

The protocol developed with isopropanol has been applied to the water-extracted fraction from the highly contaminated sediment of the Fensch River in order to investigate the partition of organic molecules between PM, CM and tDM.

III.4.3.b. Water-extraction experiment.

The sediment coming from the pipe of the Fensch River has been contaminated by pyrogenic and petrogenic inputs leading to a high concentration of PAHs (4369 ppm - $\mu\text{g/g}$ of freeze-dried sediment), which is 168 times higher than the European union regulatory value and high concentrations of keto-PAHs: fluorenone 59 ppm, anthraquinone 51 ppm, benzanthrone 59 ppm [31].

The concentration of dissolved organic carbon (DOC) has been determined in the raw solution after filtration at 0.7 μm (S_1) and in the particulate, colloidal and truly dissolved fractions. After filtration, the concentration of DOC in S_1 is 35.97 mg/L. The amount of organic carbon (OC) that can be exported by water mixing is calculated as the ratio of the global mass of OC in S_1 on the total organic carbon (TOC) in the sediment. This OC represents 0.46 % of the TOC of the sediment. The amounts of DOC in PM, CM and tDM fractions have been determined after cross-flow ultrafiltration. The values presented correspond to the amounts of DOC for the PM, CM and tDM fractions in S_1 (Table IV.17). The OC mobilized by water mixing is mainly included in or bound to macromolecules whose size is lower than 20 nm, which is the most bioavailable fraction. The % of OC involved in aromatic structure is around 30 % in PM, CM and tDM fractions (Table IV.17), which is in the range of the values obtained by ^{13}C NMR for HA, degraded lignin and peat [37].

Sediment			
TOC (%)			3.78
Efficiency of hydro-extraction (% of TOC)			0.46
Water	PM	CM	tDM
Size interval	0.5 - 0.7 μm	20 - 500 μm	< 20 nm
% of aromaticity	34.84	26.62	27.18
DOC (mg/L) regard to S_1	4.59	4.30	9.84

S_1 is the aqueous solution obtained by hydro-extraction of the sediment after the filtration step at 0.7 μm .

Table IV. 17 : Total organic carbon in the sediment, efficiency of the organic carbon extraction and organic carbon repartition of the in the particulate, colloidal and truly dissolved fractions.

The organic matter in the three fractions has been extracted by SPE and the main molecules bound to PM, CM and tDM have been quantified by GC-MS. The results for each molecule are expressed in $\mu\text{g/L}$ of S_1 (Table IV.18). $K_{\text{DM/PM}}$ is defined as the ratio of the amount of a molecule in dissolved matter (CM plus tDM) on the amount of this molecule in PM and $K_{\text{tDM/CM}}$ as the ratio of the amount of a molecule in tDM on the amount of this molecule in CM [9]. For those ratios, the amounts of molecules are expressed in $\mu\text{g/g}$ of organic matter in PM, CM and tDM. In order to simplify the equation, the amounts of molecules are expressed in $\mu\text{g/g}$ of organic carbon, which allows the calculation of organic-carbon-based partition factor [1].

Molécules	CI	PM	CM	tDM	K _{DM/PM}	K _{tDM/CM}
<i>PAHs</i>						
Naphthalene	a	n.d.	0.39 ± 0.15	16.01 ± 5.54	n.d.	18.1
Acenaphthylene	a	0.33 ± 0.00	0.26 ± 0.05	0.91 ± 0.02	2.2	1.5
Acenaphthene	a	2.39 ± 0.34	0.74 ± 0.25	7.82 ± 0.93	1.9	4.6
Fluorene	a	2.30 ± 0.32	0.60 ± 0.17	6.78 ± 0.12	1.7	4.9
Phenanthrene	a	1.19 ± 0.11	0.24 ± 0.06	2.38 ± 0.15	1.1	4.3
Anthracene	a	1.10 ± 0.06	1.01 ± 0.22	2.43 ± 0.12	2.0	1.2
Fluoranthene	a	0.19 ± 0.03	n.d.	0.13 ± 0.01	0.3	n.d.
Pyrene	a	0.09 ± 0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[a]anthracene	a	0.52 ± 0.18	0.50 ± 0.01	1.61 ± 0.61	2.5	1.4
Chrysene	a	0.03 ± 0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[b]fluoranthene	a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[k]fluoranthene	a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[a]pyrene	a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno[1.2.3-c.d]pyrene	a	0.06 ± 0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,h]anthracene	a	0.03 ± 0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[g,h,i]perylene	a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Heteroatomic aromatic compounds</i>						
Naphthalene carbonitrile (isomer 1)	b	6.40 ± 0.71	4.02 ± 1.20	13.96 ± 0.51	1.7	1.5
Dibenzofuran	a	2.80 ± 0.48	0.81 ± 0.24	8.80 ± 0.41	1.8	4.7
Naphthalene carbonitrile (isomer 2)	b	0.43 ± 0.03	0.25 ± 0.10	0.85 ± 0.03	1.6	1.5
Acetonaphthone	b	1.21 ± 0.09	0.87 ± 0.26	2.74 ± 0.22	1.8	1.4
Fluorenone	a	8.16 ± 0.76	7.27 ± 2.51	37.99 ± 0.21	3.1	2.3
Naphthenic acid (isomer 1) *	b	1.67 ± 0.06	1.57 ± 0.37	2.81 ± 0.03	1.8	0.8
Dibenzothiophene	b	2.57 ± 0.14	2.31 ± 0.69	5.03 ± 0.53	1.9	1.0
Naphthenic acid (isomer 2) *	b	6.08 ± 0.26	7.05 ± 1.60	12.54 ± 0.63	2.2	0.8
Acridine	a	0.75 ± 0.08	0.60 ± 0.05	1.29 ± 0.05	1.6	0.9
Carbazole	a	5.05 ± 0.66	2.91 ± 0.88	11.07 ± 0.36	1.6	1.7
Naphthopyranone	b	5.79 ± 0.24	4.93 ± 1.49	10.47 ± 0.36	1.8	0.9
Anthraquinone	a	10.11 ± 0.18	5.56 ± 1.36	28.66 ± 1.01	1.9	2.3
Naphthalene dicarboxylic acid anhydride	b	2.32 ± 0.67	1.05 ± 0.14	3.14 ± 2.11	1.1	1.3
Naphthalimide	b	1.44 ± 0.10	1.20 ± 0.29	3.41 ± 0.86	2.0	1.2
Benzo(a)fluorenone	b	0.35 ± 0.02	0.29 ± 0.02	0.77 ± 0.00	1.9	1.2
Benzo(b)fluorenone	b	0.40 ± 0.03	0.28 ± 0.03	0.73 ± 0.01	1.6	1.1
Benzanthrone	a	1.76 ± 0.06	0.93 ± 0.02	4.89 ± 2.72	1.9	2.3
Keto-PAH (m/e = 254)	b	0.55 ± 0.01	0.35 ± 0.01	1.37 ± 0.45	1.9	1.7
<i>Linear carboxylic acid</i>						
C _{10:0} *	b	0.37 ± 0.03	0.18 ± 0.07	0.54 ± 0.10	1.2	
C _{12:0} *	a	1.16 ± 0.38	0.81 ± 0.16	1.19 ± 0.29	1.2	0.6
C _{14:0} *	a	1.34 ± 0.44	0.92 ± 0.29	1.20 ± 0.06	1.2	0.6
C _{16:0} *	a	5.93 ± 1.73	4.92 ± 1.65	6.54 ± 0.21	1.4	0.6
C _{18:1} *	b	1.01 ± 0.59	0.56 ± 0.25	0.64 ± 0.01	0.9	0.5
C _{18:0} *	a	5.27 ± 1.51	5.02 ± 1.26	6.98 ± 0.70	1.6	0.6
<i>Steroid</i>						
Coprostanol ^{&}	b	0.29 ± 0.02	0.37 ± 0.07	0.26 ± 0.03	1.7	0.3
Cholesterol ^{&}	a	0.13 ± 0.05	0.08 ± 0.04	0.10 ± 0.00	1.0	0.5
Sitosterol ^{&}	b	0.16 ± 0.01	0.13 ± 0.04	0.17 ± 0.02	1.4	0.6

* analyzed under its trimethylsilyl ester form; [&] analyzed under its trimethylsilyl ether form; n.d.: not determined. a: molecule determined by comparison with pure standard. b: molecule determined by comparison with mass spectra data bank.

Table IV. 18 : Confidence index (CI), results of the quantification (µg/L) of molecules extracted by SPE and analyzed by GC-MS in the particulate (PM), colloidal (CM) and truly dissolved matter (tDM). Partition factor between particular and dissolved matter (K_{DM/PM}) and between truly dissolved and colloidal matter (K_{tDM/CM}).

The organic molecules are mainly bound to the tDM (206.19 $\mu\text{g/L}$), then with the PM (82.95 $\mu\text{g/L}$) and with the CM (58.98 $\mu\text{g/L}$). The amount of identified molecules is strongly correlated with the amount of dissolved organic carbon. The molecular compositions of the three fractions are closed and are dominated by aromatic structures (Figure IV.28). The major class of molecules is heteroatomic PAHs. The main identified heteroatomic aromatic compounds are naphthalene carbonitrile, dibenzofuran, fluorenone, naphthenic acid, carbazole, naphthopyranone, anthraquinone and benzanthrone. The heteroatomic aromatic compounds are mainly bound to the DOM (Figure IV.29a). The partition factors $K_{\text{DM/PM}}$ calculated for those molecules range from 1.1 to 3.1 with a mean value at 1.8 (Table IV.18). The higher than the unity those values are, the more the molecules are preferentially bound to DM. The partition factors $K_{\text{tDM/CM}}$ calculated for those molecules range from 0.8 to 4.7 with an averaged value at 1.6 (Table IV.18). The higher than the unity those values are, the more the molecules are preferentially bound to tDM. Those results suggest that the heteroatomic aromatic molecules are preferentially bound to DM, in which they are equally bound to tDM and CM with the exception of dibenzofuran, fluorenone, acridine, anthraquinone, benzanthrone and the keto-PAH ($M = 254 \text{ g/mol}$) that are preferentially bound to tDM.

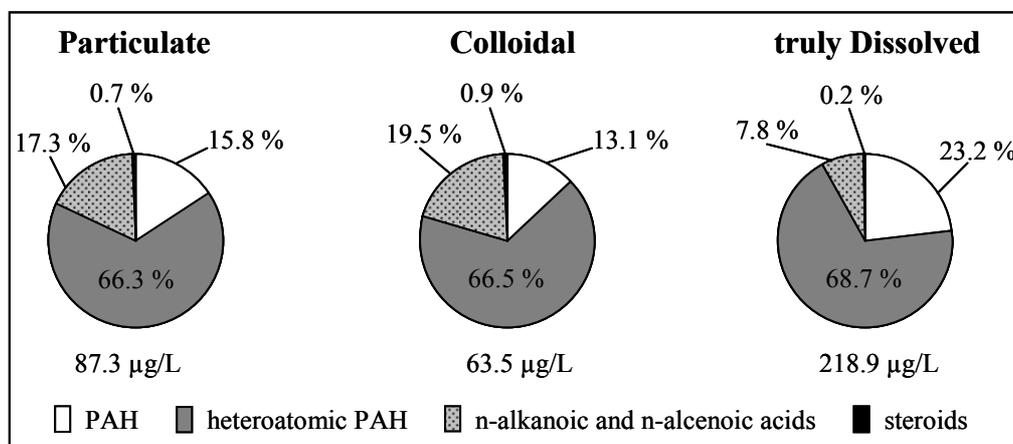


Figure IV. 28 : Composition of organic matter in particulate, colloidal and truly dissolved matter from the water-extract of the Fensch River sediment.

The amount of PAHs in S_1 is in the same order as in surface waters of Tianjin in China [38], that are known to be highly contaminated rivers. PAHs that occur in the PM, CM and tDM fractions are two, three or four rings structures with the exception of indeno[1,2,3-cd]pyrene and dibenzo[a,h]anthracene that were bound to the PM. The values of $K_{\text{DM/PM}}$ and $K_{\text{tDM/CM}}$ (Table IV.18) and the repartition (Figure IV.29b) suggest that the low molecular

weight molecules from naphthalene to anthracene are preferentially bound to tDM whereas high molecular weight PAHs (more than three aromatic rings) are preferentially bound to PM with the exception of benzo[a]anthracene that is preferentially bound to dissolved matter, in which it is equally distributed between tDM and CM. Although the degree of aromaticity is in the same range in PM, CM and tDM, the partition of PAHs evolves with the molecular weight. The partition seems to be mainly linked to the K_{ow} and with a less impact to the aromaticity of the binding ligands.

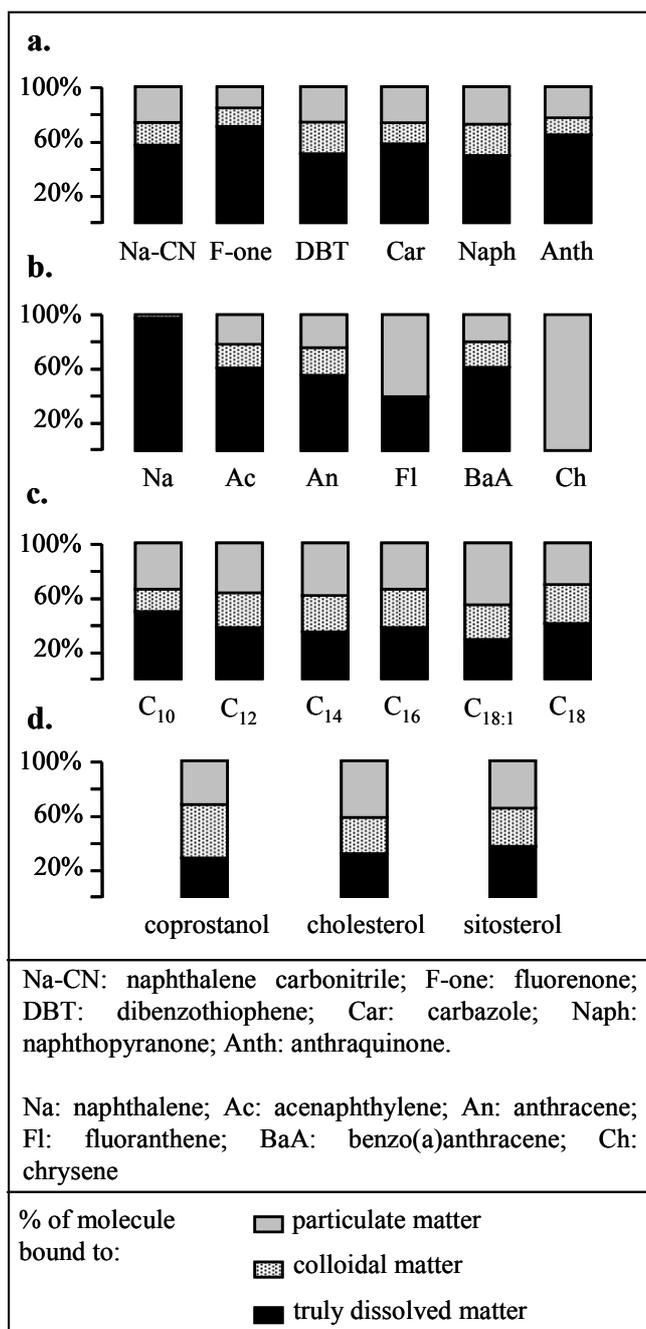


Figure IV. 29 : Repartition of organic molecules between particulate, colloidal and truly dissolved matter.

Five *n*-alkanoic acids ($C_{10:0}$, $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$ and $C_{18:0}$) and one *n*-alkenoic acid (oleic acid: $C_{18:1\omega9}$) have been identified in the three fractions. Those molecules represent 17.3, 19.5 and 7.8 % of the molecules identified in each fraction, respectively and are equally distributed between PM, CM and tDM (Figure IV.29c). This partition results in $K_{DM/PM}$ close to the unity (Table IV.18). $K_{tDM/CM}$ ranges from 0.5 to 1.3, which suggests that *n*-alkanoic and *n*-alkenoic acids in DM are preferentially bound to CM.

Coprostanol (5β -cholsetan- 3β -ol), cholesterol (cholest-5-en- 3β -ol) and sitosterol (24β -ethylcholest-5-en- 3β -ol) have been identified in small quantities in the three fractions (Figure IV.28). Those molecules are equally distributed between PM, CM and tDM (Figure IV.29d), which results in $K_{DM/PM}$ close to the unity (Table IV.18). $K_{tDM/CM}$ ranges from 0.3 to 0.6, which suggests that steroids in DM are preferentially bound to CM.

With the exception of coprostanol that derives from waste water treatment plant inputs, *n*-alkanoic acids and steroids come from natural input, which highlights the competition between organic micropollutants and natural organic molecules for available sorption sites on organic macromolecules [39].

The molecules bound to PM, CM and tDM are mainly heteroatomic aromatic molecules. Some of those molecules are characteristic of the semipolar fraction of atmospheric particulate extracts that are highly mutagenic in bacterial and human cells [40,41]. Since those molecules are preferentially bound to tDM, their transfer via mobilization processes and their bioavailability are increased, which underlines the toxicological hazard linked to the water-extraction of this sediment.

III.4.4. Conclusion.

The “negative effect” of organic macromolecules observed in water on the SPE of PAHs, carbazole, dibenzofuran, keto-PAHs and *n*-alkanes has been underlined. This “negative effect” seems to be due to clogging phenomenon that can be partially avoided by the addition of isopropanol before the extraction step. The “negative effect” is totally obviated for the SPE of PAHs, dibenzofuran and benzantrone. Moreover isopropanol

improves the recovery of n-alkanes. Nevertheless the recoveries of carbazole, fluorenone, perinaphthenone and anthraquinone are decreased by the addition of isopropanol.

The application of SPE, using isopropanol as surfactant, to water-extraction experiments followed by cross-flow ultrafiltration allows the investigation of the organic molecules bound to PM, CM and tDM. This protocol performed on a highly contaminated sediment due to industrial and urban activities emphasizes: (1) the water-extracted molecules are mainly heteroatomic aromatic compounds that are characteristic of semipolar fraction of organic matter extracted from vehicle exhaust which is highly mutagenic. (2) They are preferentially bound to tDM that is the most bioavailable phase, which underlines the toxicological hazard linked to the remobilization of this highly contaminated sediment. (3) The occurrence of both anthropogenic and natural molecules evidences the competition between those molecules for the available sorption sites on macromolecules.

III.4.5. Acknowledgments.

This work is part of the ACI-ECODYN project supported by the CNRS and is included in the regional ZAM project. The authors thank the Regional Council of Lorraine (France) and the CNRS for their financial support and for the doctoral grant accorded to Laurent Jeanneau. The authors thank also Mr. Ali FALL from the Val de Fensch for providing us the sediment of the pipe and Mrs. Josette LABACHOT for the English review of this paper.

III.4.6. References.

- [1] C.T. Chiou, R.L. Malcolm, T.I. Brinton, D.E. Kile, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 502.
- [2] J.F. McCarthy, L.E. Roberson, L.W. Burrus, *Chemosphere* 19 (1989) 1911.
- [3] M. Alexander, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2713.
- [4] K.C. Jones, J.A. Stratford, P. Tidridge, K.S. Waterhouse, A.E. Johnston, *Environ. Pollut.* 56 (1989) 337.
- [5] B.R. Magee, L.W. Lion, A.T. Lemley, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 323.
- [6] W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*, Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., (1996).
- [7] H.M. Macrellis, C.G. Trick, E.L. Rue, G. Smith, K.W. Bruland, *Marine Chem.* 76 (2001) 175.

- [8] F. v. d. Kammer, M. Baborowski, S. Tadjiki, W. Jr. v. Tümpling, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31 (2003) 400.
- [9] J. Wu, E. Boyle, W. Sunda, L-S. Wen, *Science* 293 (2001) 847.
- [10] B.A. Bergquist, J. Wu, E.A. Boyle, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (2007) 2960.
- [11] Y. Wang, Y. Huang, J.N. Huckins, J.D. Petty, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3689.
- [12] G.A. Junk and J.J. Richard, *Anal. Chem.* 60 (1988) 451.
- [13] R.A. Gimeno, A.F.M. Altelaar, R.M. Marcé, F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 958 (2002) 141.
- [14] R. Alzaga, P. Montuori, L. Ortiz, J.M. Bayona, J. Albaiges, *J. Chromatogr. A* 1025 (2004) 133.
- [15] X. Huang, T. Pedersen, M. Fischer, R. White, T.M. Young, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3263.
- [16] M.S. Garcia-Falcon, M. Perez-Lamela, J. Simal-Gandara, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 6897.
- [17] G. Kiss, Z. Varga-Puchony, J. Hlavay, *J. Chromatogr. A* 725 (1996) 261.
- [18] G. Carrera, P. Fernandez, R.M. Vilanova, J.O. Grimalt, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 245.
- [19] B.M.J. Herbert, C.J. Halsall, L. Fitzpatrick, S. Villa, K.C. Jones, G.O. Thomas, *Chemosphere* 56 (2004) 227.
- [20] F. Buseti, A. Heitz, M. Cuomo, S. Badoer, P. Traverso, *J. Chromatogr. A* 1102 (2006) 104.
- [21] A. Filipkowska, L. Lubecki, G. Kowalewska, *Anal. Chim. Acta* 547 (2005) 243.
- [22] W. Guo, M. He, Z. Yang, C. Lin, X. Quan, H. Wang, *Chemosphere* 68 (2007) 93.
- [23] J.J. Ridal, M.E. Fox, C.A. Sullivan, R.J. Maguire, A. Mazumber, D.R.S. Lean, *Anal. Chem.* 69 (1997) 711.
- [24] N. Li and H.K. Lee, *J. Chromatogr. A* 921 (2001) 255.
- [25] S. Plugmacher, C. Pietsch, W. Rieger, C.E.W. Steinberg, *Sci. Total Environ.* 357 (2006) 169.
- [26] A.A. MacKay and B. Canterbury, *J. Environ. Qual.* 34 (2005) 1964.
- [27] T. Weber, T. Allard, E. Tipping, M.F. Benedetti, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7488.
- [28] T. Kohn, M. Grandbois, K. McNeill, K.L. Nelson, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4626.
- [29] F. Bordas and A. Bourg, *Water Air Soil Pollut.* 128 (2001) 391.
- [30] L. Jeanneau, P. Faure, E. Montargès-Pelletier, M. Ramelli, *Sci. Total Environ.* 372 (2006) 183.

- [31] L. Jeanneau, P. Faure, E. Montargès-Pelletier, accepted for publication to *Sci. Total Environ.*
- [32] I. Urbe and J. Ruana, *J. Chromatogr. A* 778 (1997) 337.
- [33] E. Montargès-Pelletier, L. Jeanneau, P. Faure, I. Bihannic, O. Barres, B.S. Lartiges, *Environ. Geol.* 53 (2007) 85.
- [34] J.L. Weisharr, G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4702.
- [35] J.L. Robinson, J. John, A.I. Safa, K.A. Kirkes, P.E. Griffith, *J. Chromatogr.* 402 (1987) 201.
- [36] R.M. Marcé and F. Borrull, *J. Chromatogr. A* 885 (2000) 273.
- [37] B. Chefetz, A.P. Deshmukh, P.G. Hatcher, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2925.
- [38] Z. Cao, Y. Wang, Y. Ma, Z. Xu, G. Shi, Y. Zhuang, T. Zhu, *J. of Hazard. Mat. A* 122 (2005) 51.
- [39] L. Tremblay, S.C. Kohl, J.A. Rice, J-P. Gagne, *Chemosphere* 58 (2005) 1609.
- [40] M. Strandell, S. Zakrisson, T. Alsberg, R. Westerholm, L. Winqvist, U. Rannug, *Environ. Health Perspect.* 102 (suppl. 4) (1994) 85.
- [41] M.P. Hannigan, G.R. Cass, B.W. Penman, C.L. Crespi, A.L. Lafleur, W.F. Jr. Busby, W.G. Thilly, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 438.
- [42] L. Tremblay, S.D. Kohl, J.A. Rice, J-P. Gagne, *Marine Chem.* 96 (2005) 21.

III.5. Conclusion.

L'analyse de la matière organique sédimentaire (MOS) le long de la Fensch est importante car la teneur en HAP est supérieure à la valeur fixée par la Directive Cadre sur l'Eau sur la majeure partie du linéaire de la rivière. La quantification des molécules analysées par CPG-SM et leur classification selon leur source permettent d'avoir un aperçu de la qualité des molécules organiques sédimentaires qui ne sont pas liées par des interactions fortes aux macromolécules organiques et aux phases minérales du sédiment.

De l'amont à l'aval de la Fensch, l'analyse et la quantification des marqueurs moléculaires montrent une anthropisation croissante. En amont, la contamination est principalement due à des rejets d'eaux usées. Il semblerait que l'importance de cette pollution soit due à la fracturation du sous-sol qui induit la collecte d'eaux usées provenant de localités situées en amont du bassin versant. De l'amont vers l'aval, la proportion des marqueurs des eaux usées diminue et celle des marqueurs des procédés de combustion augmente. Les dépôts atmosphériques, les poussières urbaines ainsi que le goudron de houille apparaissent comme les sources principales pour ces composés. Le long de la rivière la proportion de marqueurs pétrogénétiques reste constante. Les huiles de vidange et les bitumes routiers sont les sources principales pour ces molécules de Fontoy à Sérémange. Les lubrifiants industriels présents dans les boues de laminoirs sont une source additionnelle pour la partie aval de la rivière, de Florange à la confluence.

Les MES ainsi que les sédiments remobilisés provenant de la Fensch se sont accumulés dans le siphon qui relie la Fensch à la Moselle. Les sédiments accumulés dans cet ouvrage étaient fortement contaminés, avec des teneurs en HAP 168 fois supérieures à la valeur définie par l'Union Européenne dans la DCE. La signature moléculaire correspond à la signature enregistrée à Florange en amont du siphon à laquelle s'additionnent des composés de bas poids moléculaires. Goudron de houille, huiles de vidange, fioul lourd, bitumes routiers et lubrifiants industriels sont les sources majeures pour les molécules anthropiques accumulées dans ce sédiment.

L'hydro extraction suivie du fractionnement par ultra filtration tangentielle de ce sédiment a permis d'étudier la signature et la répartition des molécules entre les fractions particulaire, colloïdale et dissoute. Les molécules extraites par extraction sur phase solide et

analysée par CPG-SM sont principalement des composés aromatiques hétéroatomiques qui sont des molécules représentant un danger d'un point de vue toxicologique. Ces composés sont principalement liés à la fraction dissoute qui est la plus biodisponible ce qui augmente encore le danger que représente la remobilisation de ce sédiment.

Le sédiment du siphon a été curé, le risque lié à sa remobilisation est donc pour l'instant écarté. Cependant ce processus naturel a eu lieu pendant plusieurs décennies, impliquant le transfert de micropolluants organiques hors du siphon vers l'aval. A la sortie de cet ouvrage, la Fensch coule dans un lit bétonné, calibré avec des berges imposantes, rendant impossible le processus de sédimentation. Les particules provenant des MES et des sédiments remobilisés de la Fensch et du siphon ont ainsi pu rejoindre la Moselle.

IV. Transfert de pollution à la confluence entre la Moselle et la Fensch.

IV.1. Introduction.

L'ensemble des résultats concernant l'étude de la matière organique sédimentaire de la Fensch de l'amont à l'aval (§ III.2) a montré clairement que ce cours d'eau est fortement contaminé par des hydrocarbures et par des rejets d'eaux usées. Outre le compartiment sédimentaire qui présente une dynamique de transfert propre (remobilisation des sédiments principalement lors des crues), la phase aqueuse participe activement au transfert des contaminants sous la forme de particules en suspension ou sous forme dissoute (§ III.4). Tous ces modes de transports (sédimentaire, MES et dissous) conduisent au transfert des contaminants en aval et notamment dans la Moselle qui est le milieu récepteur de la Fensch.

Afin d'évaluer les conséquences de ces apports de contaminants organiques déversés par la Fensch, plusieurs campagnes d'échantillonnage de sédiments ont été effectuées dans la Moselle pour évaluer le degré d'anthropisation du compartiment sédimentaire de cette rivière. Des prélèvements de sédiments ont été réalisés en amont de la confluence afin de connaître l'état de contamination de la Moselle avant les apports de la Fensch. A ce niveau, les eaux de la Moselle ont déjà traversé des zones potentiellement polluantes (grandes agglomérations, zones industrielles : § II.1.2). En zone aval de la confluence, une première campagne d'échantillonnage effectuée en janvier 2004 a permis de dresser un premier bilan de l'impact des rejets de la Fensch sur la Moselle (§ IV.4.2). Toutefois, plusieurs campagnes complémentaires de prélèvement ont été réalisées (juin 2004, février 2005 et juin 2005) afin de rendre compte de la forte hétérogénéité spatiale de la signature moléculaire enregistrée dans les sédiments de la Moselle en zone aval ainsi que de l'impact des conditions d'hydrodynamisme sur la répartition et le devenir des contaminants (§ IV.4.3).

Enfin, en complément du travail portant sur le compartiment sédimentaire, le transfert des contaminants organiques via les MES a été étudié. Des MES ont été prélevées dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence lors de la première phase d'échantillonnage (IV.4.4). Cette dernière partie a pour objectif d'évaluer la nature et la

quantité des contaminants organiques qui sont transportés par la phase aqueuse de la Fensch et de quantifier l'impact de ces MES sur la signature moléculaire des MES de la Moselle.

IV.2. Impact de la Fensch sur la Moselle.

L'analyse de la matière organique accumulée dans les sédiments superficiels de la Fensch et de la Moselle prélevés en janvier 2004 a permis de mettre en avant l'impact de la Fensch sur la signature moléculaire sédimentaire. Les résultats et interprétations sont présentés en anglais sous forme d'article publié dans la revue *Science of the Total Environment*.

Science of the Total Environment 372 (2006) 183–192

Impact d'une rivière fortement contaminée sur un hydrosystème plus important : Modification des marqueurs moléculaires

Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers

Laurent Jeanneau¹, Pierre Faure¹, Emmanuelle Montarges-Pelletier², Marion Ramelli¹

¹UMR 7566 CNRS G2R, Université Henri Poincaré - Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex France, France

²UMR 7569 CNRS LEM, Institut National Polytechnique de Lorraine, 15 avenue du Charmois, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex France, France

Abstract.

The Fensch River is a tributary of the Moselle River. It is a highly contaminated river that drains an industrial area. The objective of this preliminary study is to determine its impact on the Moselle River by analysing the extractable organic matter (EOM) coming from the sediments at the molecular scale. EOM is described in term of aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons and polar compounds. EOM coming from Fensch River sediments is mainly composed of anthropogenic molecules.

Aromatic hydrocarbons are dominated by parent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) underlining the pyrogenic origin of this fraction. Aliphatic hydrocarbons consist of diagenetic hopanes and a broad UCM that are characteristics of thermal mature organic matter. Upstream the confluence the EOM of the Moselle River is mainly from vegetal origin. It is composed of high molecular weight *n*-alkanes with an odd over even predominance, degradation products of phytol and stigmasterol. The occurrence of PAHs and diagenetic hopanes underlines that the Moselle River is already contaminated before the confluence. The Fensch River input drastically changes the EOM of the Moselle River. Amount of PAHs is

doubled and the fingerprints of both aliphatic hydrocarbons and polar compounds highlight the combination of both natural and anthropogenic sources.

Keywords.

PAHs, *n*-alkanes, biomarkers, heteroatomic PAHs, river sediments.

IV.2.1. Introduction.

North-East of France was the place of intensive steel and coal industries during the first industrial revolution in the middle of the 19th century. It is the most important ferriferous basin in Europe with an area of 12,000 km². The related industrial activities have sharply increased the anthropogenic pressure on ecosystems during the last two centuries. One of the main hydrosystem in this part of France is the Moselle River. The Moselle watershed is the study area of a regional research program (ZAM) that aims at a better understanding of the hydrosystem running in order to help in controlling the safety of water supplying and in defining remediation policies.

The Fensch River is a tributary of the Moselle River. It drains one of the most industrialized valleys of the Moselle watershed. It is a small hydrosystem that undergoes an important anthropogenic process. The steel industry in this valley has begun in the 18th century with an exponential increase until the middle of the 20th century.

The first objective of this paper is to define the organic fingerprint of the extractable organic matter coming from the sediments of the Fensch River inherited from two centuries of steel industry and from the related urbanization. The second one is to track its impact on the Moselle River by checking the evolution of the extractable organic matter (EOM) upstream and downstream the confluence.

The sedimentary organic matter is described at the molecular scale. This “molecular marker” approach (Takada and Eganhouse, 1998) has been applied to determine levels and sources of pollution in hydrosystems such as rivers (Yunker et al., 2002a) or seas (I Salau et al., 1997). Among anthropogenic biomarkers, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are considered as major pollutants by the US Environmental Protection Agency (US-EPA)

because of their carcinogenic and mutagenic effects (Grimmer et al., 1983) and their stability in the environment. Because of their multiple sources such as vehicle emissions (Nielsen, 1996), wood and grass combustion (Freeman and Cattell, 1990; Jenkis et al., 1996) or petroleum (Wang and Fingas, 1997), PAHs are generally used as markers of human activity. As they are poor source specific, the evolutions of linear and branched alkanes such as pentacyclic triterpanes included in the aliphatic hydrocarbons and of *n*-alkanols, sterols and heteroatomic PAHs included in polar compounds are studied in order to have a good overview of the chemical composition of the EOM and to characterize the origin of the different inputs.

IV.2.2. Methods.

IV.2.2.a. Study area and sampling.

The Moselle River (MR) is a left side tributary of the Rhine River. It takes its source in the Vosges Mountain on granitic bedrock and flows on sandstone and on limestone in the plains of North-East of France stretching 560 km long with a watershed area of 35,000 km².

Upstream the confluence with the Fensch River, the watershed area is 10,857 km² and the water discharge is 22.4 m³/s. The Fensch River (FR) is a left side tributary of the MR. It flows on a carbonaceous ground 14.5 km long with a watershed area (WA) of 83 km². Its water discharge is 0.825 m³/s. This river drains forest areas (36% of the WA), agriculture areas (21% of the WA) and urbanized areas (25% of the WA) that comprise coal and iron mines, coal and steel industries. The pathway of the FR has been physically modified under anthropogenic pressure. The major part of the river bed has disappeared under urbanization and industrialization. A waste water treatment plant (WWTP) is located on the river upstream of the sampling site. Between the sampling site and the confluence, the FR flows through a pipe located under a canal built to service an industrial harbour. River sediments have been sampled using a Plexiglas® pipe in the FR before the pipe and in the MR upstream and downstream the confluence (Figure IV.30) in January 2004.

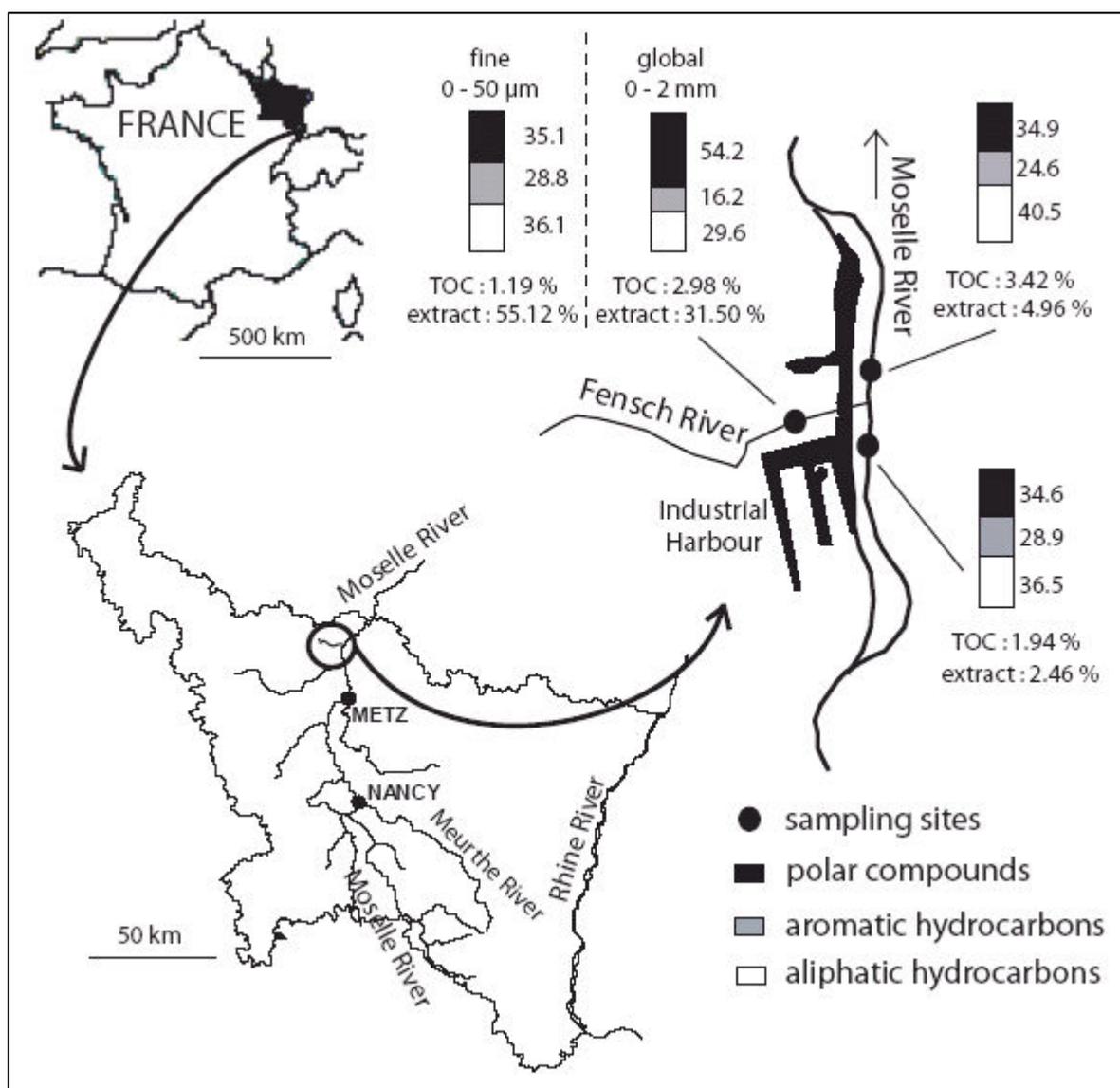


Figure IV. 30 : Location, sampling sites and composition of the sedimentary organic matter. Total Organic Carbon (TOC) is given in percentage of freeze dried sediment. The amount of extractable organic matter (extract) is given in percentage of TOC. Amount of polar compounds, aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons are given in percentage of the extract.

IV.2.2.b. Analytical procedures.

Samples were freeze-dried, sieved and crushed. For qualitative studies the EOM was extracted with dichloromethane using an accelerated solvent extractor (Dionex® ASE 200) under 130 °C, 100 bar. After precipitation of molecular sulphur by adding metallic copper, filtration and concentration under a gentle stream of nitrogen, extract was fractionated by liquid chromatography. High molecular weight resins were removed with alumina using dichloromethane as liquid phase. They were recovered with a mixture of methanol and dichloromethane 1/1. Then aliphatic, aromatic and polar fractions were isolated by liquid

chromatography on a silica column with successive elution by *n*-hexane, a mixture of *n*-hexane and dichloromethane (2/1), and a mixture of methanol and dichloromethane (1/1), respectively. For the three sampling sites, the molecular analyses have been performed on the global fraction (0–2 mm). For the FR sediment, the composition of the EOM into aliphatic and aromatic hydrocarbons and polar compounds has also been studied on the fine fraction (0–50 µm).

Each fraction (aliphatic, aromatic and polar) was qualitatively analysed by capillary GC-MS using a Hewlett Packard G1800A equipped with a capillary column DB 5-MS 60 m*0,125 mm coupled with a mass spectrometer in the fullscan mode. Samples were injected in the splitless mode at 300 °C. The oven temperature was programmed from an initial temperature of 70 °C (held at 2 min) to 130 °C at 15 °C min⁻¹ then from 130 °C to 315 °C (held at 15 min) at 3 °C min⁻¹. Helium was the carrier gas with a flow rate of 1.4 mL min⁻¹. The polar fractions were analysed after derivatisation using BSTFA+TMCS (N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide). Hopanes, *n*-alkanoic acids, *n*-alkanols, sterols, stanols and *n*-alkanes were determined by GC-MS using the *m/z* 191, 117, 103, 129, 215 and 57 as diagnostic ions, respectively. Hopanes, *n*-alkanes, pristane and phytane were quantified by adding cholestane-d6 and perdeuterated hexadecane, eicosane, tetracosane and triacontane as internal standards. The unresolved complex mixture (UCM) was quantified with the signal of the perdeuterated triacontane.

For quantification of PAHs, the procedure of extraction has been duplicated to determine analytical errors. Freeze-dried sediments were extracted in the presence of florisil (1 g), sodium sulphate (1 g) and metallic copper (300 mg) to remove high molecular weight resins, water and molecular sulphur, respectively. The quality of the quantification was monitored by adding 20 µg of three recovery standards (2-fluorobiphenyl, p-terphenyl and dibenzo(a,h)anthracene d14). After concentration under a nitrogen gentle stream, dilution of the extract at 10 mL in chloroform and addition of 5 perdeuterated PAHs as internal standards (naphthalene d8, acenaphthene d10, phenanthrene d10, chrysene d12, perylene d12) PAHs were quantified by GC-MS.

PAHs quantifications were performed on an Agilent 6890N packed with an apolar capillary column DB 5-ms 60 m*0,125 mm coupled with an Agilent 5973 mass selective detector on the single ion monitoring mode using a time window-scheduled acquisition with

the diagnostic ions at m/z 128, 136, 152, 154, 164, 166, 172, 178, 188, 202, 228, 240, 244, 252, 264, 276, 278 and 292. The oven temperature program used was the same as that for qualitative analyses. Dibenzofurane was quantified by comparison with fluorene, assuming that their response factors were similar.

IV.2.2.c. Chemicals.

Perdeuterated *n*-alkanes were purchased from Carlo-Erba SDS. PAHs calibration mix, 2-fluorobiphenyl and *p*-terphenyl were purchased from Supelco. The mix solution of perdeuterated PAHs (internal standards) and cholestane d6 were purchased from CDN Isotopes supplied in France by Cluzeau. dibenzo(a,h)anthracene d14 was purchased from Dr Ehrenstorfer GmbH.

IV.2.3. Results and discussion.

IV.2.3.a. Composition of the sedimentary organic matter.

Although amounts of extractable organic matter (EOM) may vary sharply in recent sediments, analysing the EOM against total organic carbon (TOC) and quantification of each compound family against the extract provide a first overview of the sedimentary organic matter (Figure IV.30). The sediments from the FR are rich in EOM. In the global fraction (0–2 mm) it represents 0.94% of the sediment and is mainly composed of polar compounds (54.2%). The composition of the fine fraction is different. The EOM represents 0.66% of the sediment and in the extract of this fine fraction, the relative proportions of the three molecular families are close to 1. In MR Upstream sediments the EOM reaches 0.05% of the sediment. The relative proportions of the three molecular families in the extract are close to 1. Fine particles seem to be responsible for the transfer of pollution from the FR to the MR inducing an increase of the TOC and of the EOM (0.17% of the sediment) without changing the composition of the EOM.

IV.2.3.b. Aromatic hydrocarbons.**(1) Quantification of PAHs.**

The 16 PAHs listed by the US-EPA are quantified and indices are calculated to distinguish between sources (Table IV.19). The anthropogenic impacts on the FR and on the MR are compared to the European legislation on PAHs in river sediments. This legislation takes into account 8 PAHs: naphthalene (48 ppb), anthracene (34 ppb), fluoranthene (83 ppb), indeno(1,2,3-cd) perylene (560 ppb), benzo(b)fluoranthene (170 ppb), benzo(k)fluoranthene (14 ppb), benzo(a)pyrene (7600 ppb) and benzo(g,h,i)perylene (140 ppb). The global threshold value is then set at 8.649 ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$).

	MR Upstream	MR Downstream	Fensch River
Na	0.54 ± 0.02	0.93 ± 0.14	1.67 ± 0.11
Ayl	1.65 ± 0.17	2.50 ± 0.49	5.45 ± 0.06
Aen	0.61 ± 0.07	0.97 ± 0.18	3.61 ± 0.14
F	1.14 ± 0.13	1.72 ± 0.37	2.88 ± 0.05
Pn	3.27 ± 0.08	6.22 ± 0.49	7.76 ± 0.24
An	3.21 ± 0.09	6.18 ± 0.48	5.12 ± 0.01
Fl	4.69 ± 0.46	11.06 ± 0.18	26.10 ± 1.61
Py	3.19 ± 0.29	7.06 ± 0.12	17.87 ± 0.89
BaA	1.94 ± 0.18	4.67 ± 0.03	13.52 ± 0.63
Ch	1.85 ± 0.09	4.10 ± 0.18	10.06 ± 0.19
IP	3.35 ± 0.07	6.05 ± 0.62	15.62 ± 0.24
BbF	2.51 ± 0.20	5.80 ± 0.10	16.46 ± 0.77
BkF	2.29 ± 0.12	3.69 ± 0.54	8.01 ± 0.10
BaP	3.17 ± 0.09	5.15 ± 0.62	12.49 ± 0.09
DhA	1.33 ± 0.17	1.68 ± 0.50	2.43 ± 0.14
Bghi	1.71 ± 0.02	3.36 ± 0.23	9.47 ± 0.27
Σ 8PAHs	21.47 ± 0.46	42.22 ± 2.91	94.94 ± 3.21
Σ	36.45 ± 0.55	71.12 ± 5.29	158.52 ± 5.05
% of HMW	0.71	0.74	0.83
An/178	0.50	0.50	0.40
BaA/228	0.51	0.53	0.57
BaA/Ch	1.24	1.23	1.13
BbF/BkF	1.58	1.95	1.73
IP/Bghi	1.29	1.14	1.10

Na, naphthalene ; Ayl, acenaphthylene ; Aen, acenaphthene ; F, fluorene ; Pn, phenanthrene ; An, anthracene ; Fl, fluoranthene ; Py, pyrene ; BaA, benzo(a)anthracene ; Ch, chrysene ; IP, indeno(1,2,3-cd)pyrene ; BbF, benzo(b)fluoranthene ; BkF, benzo(k)fluoranthene ; BaP, benzo(a)pyrene ; DhA, dienzo(a,h)anthracene ; Bghi, benzo(g,h,i)perylene ; Σ, sum of the 16 PAHs ; Σ 8PAHs, sum of the 8 PAHs listed by the European legislation ; HMW, High Molecular Weight PAHs (4 to 6 rings).

Table IV. 19 : Quantification of the 16 PAHs of the USEPA list. Values are the mean of two analyses and errors are the deviation. Indices calculated on those data. Results of quantification are given in ppm or microgram per gram of freeze-dried sediment.

The concentration of PAHs in the sediment of the FR is very high reaching 158 ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$ of freeze dried sediment). The distribution is dominated by heavy aromatic hydrocarbons from Fl to BaP. Such a concentration orders this hydrosystem as a poor quality river at the same level as in Tianjin Rivers in China that are known to be highly contaminated rivers (Shi et al., 2005). When focusing on the 8 PAHs of the European legislation, the amount of PAHs in this river is more than 10 times higher than the recommended value.

Sediments coming from the MR Upstream are characterized by a distribution dominated by Fl (see Table IV.19 for the identification of PAHs) with an important contribution of Low Molecular Weight (LMW) PAHs from Na to An. The global concentration of PAHs is 36 ppm. Compared to the European legislation the amount of PAHs is 2.5 times higher than the recommended value, which underlines the fact that the MR is already polluted before the confluence with the FR.

The amount of PAHs in the MR Downstream is twice higher than upstream the confluence due to the FR input. After the confluence the total amount of PAHs reaches 71 ppm. The amount of PAHs regards to the European legislation is 5 times higher than the recommended value. The PAHs distribution in the MR exhibits low evolutions with a weak enrichment of 3% in High Molecular Weight (HMW) PAHs (4 to 6 rings).

(2) *Source apportionment.*

In order to allow the discrimination of organic inputs, two ratios are calculated to distinguish between pyrogenic and petrogenic inputs and three ratios to distinguish between pyrogenic sources (Table IV.19). The ratios that allow the discrimination between pyrogenic and petrogenic inputs are based on differences of heat of formation of the same molecular mass isomers. Pyrogenic process is a fast reaction that forms the less stable isomer (the kinetic product). Diagenesis favours the most stable isomer (the thermodynamic product) by increasing the time of reaction. The use of such ratios in environmental studies involves two hypotheses. The first one is that both isomers undergo the same processes, and the second one is that they have the same physico-chemical constants (Zhang et al., 2005). As those hypotheses are rarely confirmed (Masclat et al., 1986; Kamens et al., 1988), interpretations must be done carefully.

The An/178 ratio (Budzinski et al., 1997) anthracene to anthracene plus phenanthrene and the BaA/228 ratio (Yunker et al., 2002b) benzo(a)anthracene to benzo(a) anthracene plus chrysene distinguish petrogenic and pyrogenic inputs. For the first one, petrogenic inputs show a value lower than 0.10 and pyrogenic inputs exhibit higher values. For the second one values lower than 0.20 highlight petrogenic inputs, from 0.20 to 0.35, they characterize a combination of contributions and values higher than 0.35 represent pyrogenic processes. The values obtained for those ratios in the three sampling sites evidence the pyrogenic origin of those aromatic fractions. The ratios BaA/Ch, BbF/BkF and IP/Bghi have been tested to differentiate between vehicle exhausts, coal or coke burning, wood burning and smelter exhausts (Dickhut et al., 2000). The values obtained for the ratios BaA/Ch and IP/Bghi in river sediments characterize coal or coke burning as a source of PAHs while results for the BbF/BkF ratio are closer to those obtained for vehicle emissions. PAHs of this hydrosystem seem to be inherited from both industrial activities and the road traffic.

IV.2.3.c. Aliphatic hydrocarbons.

Aliphatic fractions are composed of resolved alkanes, unresolved alkanes resulting in an unresolved complex mixture (UCM) and biological markers (biomarkers) such as bi-, tri-, tetra- and penta-cyclic triterpanes originating from bacteria lipidic membranes (prokaryotes) (Ourisson et al., 1982). *n*-Alkanes can derive from epicuticular waxes of higher plant (Eglinton and Hamilton, 1967) characterizing natural input or from petrogenic products such as fuel, lubricating oils, waste oils or road asphalt (Koma et al., 2001; Kaplan et al., 2001). The UCM of hydrocarbons consists of a mixture of alicyclic and branched alkanes (Frysiner et al., 2003) that is characteristic of thermal mature organic matter (Farrington and Quinn, 1973) or of biodegradation processes (Seifert and Moldowan, 1980). As this study is focused on recent sediments sampled at the water-sediment interface, we assume that biodegradation processes are low and that the UCM is mainly composed of thermal mature organic matter. Among aliphatic biomarkers, this study is focused on pentacyclic triterpanes or hopanes. They mostly come from the C₃₅ bacteriohopanepolyols that is still the major series in all hopanoid-producing bacteria (Rohmer and Ourisson, 1976; Ourisson et al., 1979). Due to their resistance toward degradation and the chemical stability of their cyclic skeleton (Rubinstein et al., 1977), hopanes are slightly modified during diagenesis and catagenesis. They evolve from a 17 β , 21 β to a 17 α , 21 β configuration that is more stable. Moreover, the biological configuration of hopanes is 22R. During diagenesis and catagenesis

it is gradually converted to a mixture of 22R and 22S diastereoisomers. The evolution of the organic matter during dia and catagenesis is drawn by the 22S/ (22S+ 22R)-C₃₁:C₃₅ hopane ratio (Philp, 1985; Peters and Moldowan, 1993). Diagenetic hopanes (17 α , 21 β configuration) are characteristic of thermal mature organic matter and occur in petroleum by-products such as lubricating oils, muffler soot and road dust (Rogge et al., 1993; Bieger et al., 1996).

	MR Upstream	MR Downstream	Fensch River
n-alk ¹	10.32	5.86	5.51
Hop ²	2.00	3.83	76.86
UCM ³	157.12	343.87	1560.89
CPI ⁴	7.83	3.90	1.51
UCM/n-alk	15.23	58.72	283.40
Hop/n-alk	0.16	0.75	13.61
22S/(22S+22R) C31	0.56	0.59	0.57
22S/(22S+22R) C32	0.57	0.60	0.59
22S/(22S+22R) C33	0.66	0.65	0.70
22S/(22S+22R) C34	0.57	0.54	0.58
22S/(22S+22R) C35	0.67	0.70	0.64

¹ n-alk, sum of resolved linear alkane; ² Hop, diagenetic hopanes; ³ UCM, unresolved complex mixture; ⁴ CPI, carbon preference index.

Table IV. 20 : Quantification of aliphatic hydrocarbons and indices for aliphatic hydrocarbons. Results of quantification are given in ppm or microgram per gram of freeze-dried sediment.

(1) *Fingerprints of aliphatic fractions.*

The results of the quantification of *n*-alkanes, diagenetic hopanes and the unresolved complex mixture (UCM) are summarized in Table IV.20. The carbon preference index (CPI) calculated on linear alkanes has been studied in order to differentiate between natural and petrogenic aliphatic hydrocarbons (Equation IV.8). It is considered as a scale between petrogenic inputs, values close to 1 and natural inputs, values higher than 4 (Giger et al., 1974). The ratio UCM/*n*-alk underlines the occurrence of the UCM compared to the resolved *n*-alkanes and the ratio Hop/*n*-alk draws the occurrence of the diagenetic pentacyclic triterpanes (hopanes) compared to the resolved *n*-alkanes. The ratios UCM/*n*-alk and Hop/*n*-alk are used to characterize the aliphatic fractions coming from the three sampling sites (Table IV.20) and to draw the anthropogenic pressure.

Equation IV.8.
$$\text{CPI} = 0.5 * \left(\sum_{12}^{16} \frac{2n+1}{2n} + \sum_{12}^{16} \frac{2n+1}{2n+2} \right)$$

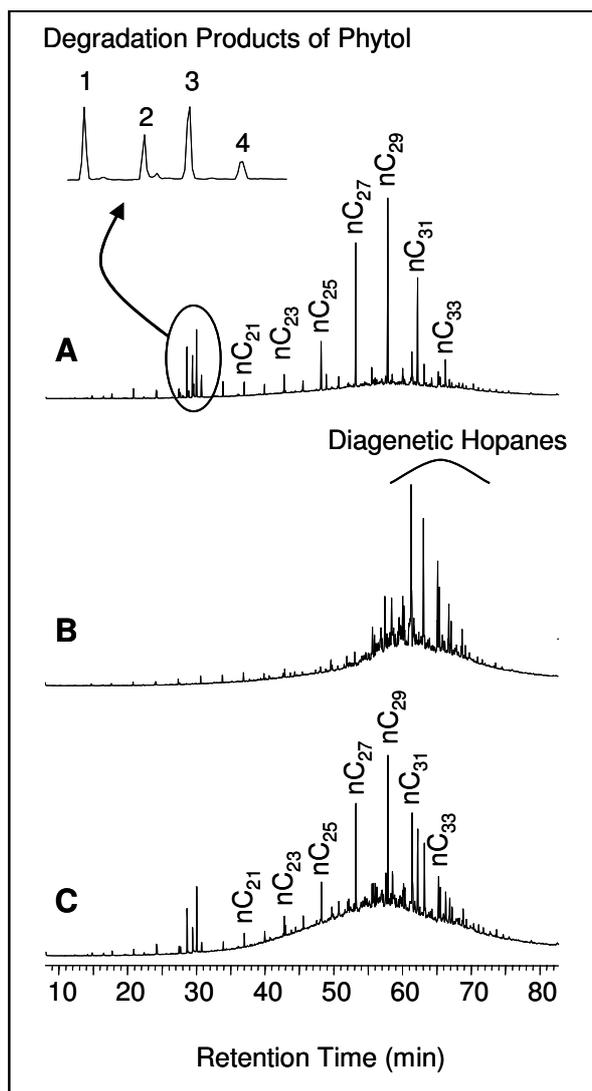


Figure IV. 31 : Chromatographic GC-MS profiles (fullscan) of aliphatic hydrocarbons coming from river sediment of the Moselle River upstream (A), the Fensch River (B), the Moselle River downstream (C). Focus on the degradation products of phytol: 1. neophytadiene, 2. phyta-1,3(Z)-diene, 3. phyta-1,3(E)-diene, 4. phyta-2(E),4(E)-diene.

The distribution of the aliphatic hydrocarbons extracted from sediments of the MR Upstream (Figure IV.31A) is characterized by a preponderance of *n*-alkanes with an odd over even carbon number predominance in the range *n*-C₂₅ to *n*-C₃₄ thus giving a high value of CPI (7.83). Such a fingerprint is typical of epicuticular waxes of higher plants (Eglinton and Hamilton, 1967). The occurrence of neophytadiene, phyta-1,3(Z)-diene, phyta-1,3 (E)-diene and phyta-2(E),4(E)-diene coming from the biodegradation of phytol (Grossi et al., 1998) that is the ester-linked side-chain of chlorophyll-*a* (Rontani and Volkman, 2003) is an additional clue of the major contribution of higher plants to this organic matter. The occurrences of

diagenetic hopanes (2.00 ppm) highlight that this hydrosystem is already contaminated by thermal mature organic matter before the confluence with the FR. The low values for the ratios Hop/*n*-alk and UCM/*n*-alk indicate that this pollution is diluted by natural inputs.

The molecular fingerprint of the aliphatic fraction coming from the FR sediments (Figure IV.31B) exhibits a very broad UCM which is emphasized by the very high value of the UCM/*n*-alk ratio at 283.40. The ratio Hop/*n*-alk is correlated with the predominance of diagenetic hopanes (76.86 ppm). It highlights the high degree of contamination of the FR by oil-derived hydrocarbons (Faure et al., 2000). The linear alkanes are minor products in this sample and they exhibit a low CPI close to one characteristic of a petrogenic input.

The distribution of aliphatic hydrocarbons from MR Downstream (Figure IV.31C) shows the presence of both organic matter sources described in Figure IV.31A and B. The occurrence of biodegradation products of phytol and the odd over even predominance of heavy *n*-alkanes (CPI=3.9) represent the vegetal input that is similar to the vegetal input observed in MR upstream. As compared with Figure IV.31B, the UCM in IV.31C has become broader with a UCM/*n*-alk ratio at 58.72. The CPI exhibits an intermediate value emphasising the combination of sources. The influence of the FR is also marked by an increase of diagenetic hopanes (3.83 ppm) with an intermediate value for the Hop/*n*-alk ratio.

(2) *Source apportionment of the thermal mature organic matter.*

Due to their chemical stability, biomarkers are affected neither by distillation processes nor by biodegradation reactions (Peters and Moldowan, 1993). Their distribution in environmental samples can then be correlated with their distribution in the petroleum byproduct contaminant and with their distribution in the original crude oil (Pieri et al., 1996).

The distribution of diagenetic hopanes is similar in the three sampling sites; as an example their distribution in FR sediments is shown in Figure IV.32. They are characterized by the predominance of the 17 α (H), 21 β (H) 30-norhopane and the 17 α (H), 21 β (H)-hopane associated with the progressive decrease of homohopanes pairs with carbon number increase (Table IV.21). They are also characterized by the occurrence of gammacerane, which is generally observed in hypersaline sedimentary deposits (Henderson et al., 1968). The values

obtained for the 22S/ (22S+22R)-C₃₁:C₃₅ hopane ratios are shown in Table IV.20. They are similar in the three sampling sites. They are higher than 0.57 which indicates that the main phase of oil generation has been reached (Seifert and Moldowan, 1980). As the diagenetic hopanes show the same distribution in the three sampling sites, they come from the same thermal mature organic matter.

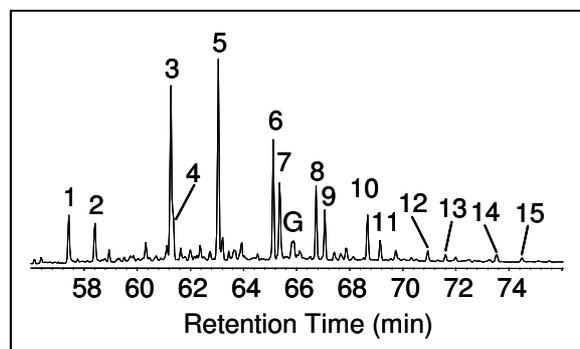


Figure IV. 32 : Chromatographic GC-MS profiles ($m/z = 191$) of pentacyclic triterpanes coming from the Fensch River sediments (see identification Table IV.21).

Symbol	Molecule	Carbon no.
1	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane	C27
2	17 β (H)-22,29,30-trisnorhopane	C27
3	17 α (H),21 β (H)-30-norhopane	C29
4	18 α (H)-30-norneohopane	C29
5	17 α (H),21 β (H)-hopane	C30
6	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	C31
7	22R-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane	C31
G	Gammacérane	C31
8	22S-17 α (H),21 β (H)-30-bishomohopane	C32
9	22R-17 α (H),21 β (H)-30-bishomohopane	C32
10	22S-17 α (H),21 β (H)-30-trishomohopane	C33
11	22R-17 α (H),21 β (H)-30-trishomohopane	C33
12	22S-17 α (H),21 β (H)-30-tetrakishomohopane	C34
13	22R-17 α (H),21 β (H)-30-tetrakishomohopane	C34
14	22S-17 α (H),21 β (H)-30-pentakishomohopane	C35
15	22R-17 α (H),21 β (H)-30-pentakishomohopane	C35

Table IV. 21 : Pentacyclic triterpanes Identification in GC-Traces of Figure IV.32.

The aliphatic fingerprint found in the FR characterizes the pollution from petrogenic origin. This fingerprint is marked by a broad UCM and diagenetic hopanes. It could be inherited from oil by-products obtained from the vacuum distillate such as road asphalt, lube oil or grease (Wang et al., 2004). Due to the industrial activities and the high density of the network associated, all of those products are potential sources of pollution.

This fingerprint has been found in sediment of many rivers in this part of France (Faure et al., 2000). It has been attributed to particles of road asphalt. This source could explain the background value observed in MR upstream (2.0 ppm). As the network density is much more important in the FR watershed than in the MR watershed in this area, and because of the poor physical quality of the FR, the network input must be higher in the FR. However the differences of network density cannot explain that the hopane content is 35 times higher in the FR than in MR upstream. This difference could also be due to industrial inputs of lube oil or grease in the FR.

The similarity between UCM in FR and in MR Downstream emphasizes that the increase of the anthropogenic pressure in the MR must be due to the FR input and not to an accidental oil spillage in the MR.

IV.2.3.d. Polar compounds.

This chemical family is composed of different molecular types with different chemical functionalities. Among polar compounds this present study is focused on sterols, including coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol), coprostanone (5 β -cholestan-3-one), cholesterol (cholest-5-en-3 β -ol), cholestanol (5 α -cholestan-3 β -ol), ethylcoprostanol (24-ethyl-5 β -cholestan-3 β -ol), sitosterol (24 β -ethylcholest-5-en-3 β -ol), stigmasterol (24 β -ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol) and stigmastanol (24 β -ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol), heteroatomic aromatic molecules and n-alkanols that are the major polar compounds observed in the samples (Table IV.22). The different ratios calculated on polar compounds are based on the integrations of peak area of each product. The polar fraction from the FR is dominated by sterols (47%) and heteroatomic aromatic compounds (31%). Before the confluence polar fractions from the MR is mainly composed of n-alkanols (51%). After the confluence n-alkanols are still predominant but the FR input generates an increase of heteroatomic aromatic compounds content.

(1) Sterols.

Among the eight sterols analysed, this discussion is focused on stigmasterol and coprostanol that are the main sterols observed. Stigmasterol has a vegetal origin and seems to be specifically required for cell proliferation (Hartmann, 1998). Coprostanol is produced by microbial reduction of cholesterol in the human digestive system (Kirchmer, 1971). Although

it is produced by other animal species such as pigs or horses (Leeming et al., 1996) this molecule is often used as a waste water treatment plant (WWTP) marker (Hatcher and McGillivray, 1979).

The occurrence of each compound is drawn by the ratio stigmasterol/coprostanol (Table IV.22). In the sediments from MR Upstream stigmasterol is the major sterol which indicates a strong vegetal input. Coprostanol occurs in low amount in those sediments. On the contrary coprostanol is the major sterol in the FR sediments. This observation can be linked to the WWTP located upstream the sampling site in the FR. The FR input induces a decrease of the stigmasterol/coprostanol ratio in the MR sediments which highlights the impact of the WWTP on the water quality of the MR.

	MR Upstream	MR Downstream	Fensch River
% n-alk ¹	50.88	46.98	22.16
% sterol	43.60	35.22	46.91
%aro ²	5.52	17.80	30.93
DFu ³ (ppm)	0.14	1.03	3.49
n-alk/(aro+n-alk)	0.90	0.73	0.53
Stig ⁴ /Cop ⁵	7.00	1.95	0.85

¹ n-alk, n-alkanol: sum of all n-alkanols; ² aro, aromatic: sum of OPAHs and NPAHs; ³ DFu : dibenzofurane; ⁴ Stig, stigmasterol; ⁵ Cop, coprostanol.

Table IV. 22 : Composition of polar fractions, quantification of dibenzofurane and indices calculated for polar compounds on the basis of the peak area of each product.

(2) Oxygenated PAHs and azaarenes.

Azaarenes (NPAHs) have been tested as source markers of fossil fuel related contamination (Osborn et al., 1997) and as tracers of coal transport to aquatic sediments (Barrick et al., 1984). Their sources are similar to those of PAHs such as vehicle exhausts, coal burning (Sawicki et al., 1965) or bitumen spreading. Oxygenated PAHs (OPAHs) result from the incomplete combustion of gasoline, diesel, coal, wood and municipal waste combustion (Choudhury, 1982; Ramdahl, 1983; Spitzer and Takeuchi, 1995). They are also considered as transformation products of PAHs through photodegradation (Kot-Wasik, 2004) or biodegradation. Those molecules are known to have mutagenic and carcinogenic effects (Durant et al., 1996; Lewtas, 1993). Their occurrence clearly suggests anthropogenic inputs.

Two NPAHs (benzo(a)acridine and benzo(c)carbazole) and seven OPAHs (fluorenone, dibenzofurane, 9,10-anthracenedione, cyclopenta (def)phenanthrenone, benzo(c)fluoren-7-one, benzo(de)anthracen-7-one, cyclopenta(def)chrysen-4-one) have been identified. NPAHs and OPAHs represent approximately 30% of the polar fraction coming from FR sediments. They are quite inexistent in river sediments from MR Upstream and their amount is increased by the FR input.

Both NPAHs observed have four aromatic rings as described in lake sediments of Switzerland (Wakeham, 1979). On the contrary major NPAHs found in America (Furlong and Carpenter, 1982) are LMW molecules. This difference has been interpreted in terms of greater coal combustion in Europe. Among OPAHs dibenzofurane is considered as a typical compound of coal tar leaching and has been found as major contaminants in groundwater under a coal gasification plant (Zwiener and Frimmer, 1998). The occurrence of NPAHs and dibenzofurane in river sediments could be correlated to the water leaching of coal tar that is the residue of coal treatment.

(3) *n*-Alkanols.

n-Alkanols have two main sources: higher plants contribute to the range C₂₂ to C₃₀ (Rieley et al., 1991) while occurrence of *n*-alkanols in the range C₁₄ to C₂₀ could be due to microbial input (Weete, 1976). Their occurrence clearly suggests natural inputs. *n*-Alkanols found in sediments from FR and MR are in the range of C₁₄ to C₃₀ with a predominance of even over odd carbon number.

Among polar compounds, the anthropogenic pressure in hydrosystem can be drawn by the ratio *n*-alkanol/ (*n*-alkanol+aromatic) where aromatic is the sum of NPAHs and OPAHs (Table IV.22). This ratio decreases from MR Upstream (0.90) to Downstream (0.73) and exhibits the lowest value in the FR (0.53). This decreasing order highlights the elevated level of pollution in the FR and the increase of the anthropogenic pressure in the MR due to the FR input.

IV.2.4. Conclusion.

The analysis of the sedimentary organic matter at the molecular scale is a good tool to monitor the influence of the Fensch River on the Moselle River. It allows the differentiation between sources of organic matter such as vegetal, pyrogenic or petrogenic organic matter and the input due to the waste water treatment plant. The anthropogenic pressure in the Fensch River is from pyrogenic, petrogenic and WWTP origins. Upstream the confluence the EOM from the MR is mainly inherited from natural inputs. Occurrences of PAHs and diagenetic hopanes highlight that this hydrosystem is already polluted before the confluence. All the markers analysed emphasize the increase of the anthropogenic pressure in the Moselle River due to the confluence with the Fensch River. Aromatic hydrocarbons dominated by parent PAHs highlight a mix of pyrogenic sources of pollution which is correlated with the history of the valley. However aliphatic hydrocarbons emphasize a major petrogenic input probably inherited from oil by-products obtained from the vacuum distillate or from road asphalt. In addition the analysis of polar compounds characterizes two additional potential sources of pollution: WWTP effluents and coal tar water leaching.

IV.2.5. Acknowledgments.

This work is part of the ACI-ECODYN project supported by the CNRS and is included in the regional ZAM project. The authors thank the Regional Council of Lorraine (France) and the CNRS for their financial support and for the doctoral grant accorded to Laurent Jeanneau.

IV.2.6. References.

- Barrick RC, Furlong ET, Carpenter R. Hydrocarbon and azaarene markers of coal transport to aquatic sediments. *Environmental Science and Technology* 1984;18:846–54.
- Bieger T, Hellou J, Abrajano Jr TA. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Marine Pollution Bulletin* 1996;32: 270–4.
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 1997;58:85–97.
- Choudhury DR. Characterization of polycyclic ketones and quinones in diesel emission particulates by gas chromatography/ mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 1982;16:102–6.

- Dickhut RM, Canuel EA, Gustafson KE, Liu K, ARzayus KM, Walker SE, et al. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environmental Science and Technology* 2000;34: 4635–40.
- Durant JL, Busby Jr WF, Lafleur AL, Penman BW, Crespi CL. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research* 1996;371:123–57.
- Eglinton G, Hamilton RJ. Leaf epicuticular waxes. *Science* 1967;156: 1322–35.
- Farrington JW, Quinn JG. Petroleum hydrocarbons and fatty acids in wastewater effluents. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 1973;45:704–12.
- Faure P, Landais P, Schlepp L, Michels R. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environmental Science and Technology* 2000;34:1174–81.
- Freeman DJ, Cattell FCR. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 1990;24:1581–5.
- Fryzinger GS, Gaines RB, Xu L, Reddy CM. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 2003;37:1653–62.
- Furlong ET, Carpenter R. Azaarenes in Puget sound sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1982;46:1385–96.
- Giger W, Reinhard M, Schaffner C, Stumm W. Petroleum-derived and indigenous hydrocarbons in recent sediments of Lake Zug, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 1974;8:454–5.
- Grimmer G, Brune H, Deutsch-Wenzel R, Naujack K-W, Misfeld J, Timm J. On the contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogenic impact of automobile exhaust condensate evaluated by local application onto mouse skin. *Cancer Letters* 1983;21: 105–13.
- Grossi V, Hirschler A, Raphel D, Rontani J-F, De Leeuw JW, Bertrand J-C. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Organic Geochemistry* 1998;29:845–61.
- Hartmann M-A. Plant sterols and the membrane environment. *Trends in Plant Science* 1998;3:170–5.
- Hatcher PG, McGillivray PA. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science and Technology* 1979;13:1225–9.

- Henderson W, Eglinton G, Simmonds P, Lovelock J. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum. *Nature* 1968;219:1012–6.
- I Salau JS, Tauler R, Bayona JM, Tolosa I. Input characterization of sedimentary organic contaminants and molecular markers in the northwestern Mediterranean Sea by exploratory data analysis. *Environmental Science and Technology* 1997;31:3482–90.
- Jenkis BM, Jones AD, Turn SQ, Williams RB. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science and Technology* 1996;30:2462–9.
- Kamens RM, Guo Z, Fulcher JN, Bell DA. The influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 1988;22:103–8.
- Kaplan IR, Lu S-T, Alimi HM, MacMurphey J. Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants. *Environmental Forensics* 2001;2:231–48.
- Kirchmer CJ. 5 β -cholestan-3 β -ol: an indicator of fecal pollution. Thesis of the University of Florida: Gainesville. 1971.
- Koma D, Hasumi F, Yamamoto E, Ohta T, Chung S-Y, Kubo M. Degradation of long-chain n-paraffins from waste oil of car engine by *Acinetobacter* sp. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2001;91:94–6.
- Kot-Wasik A. Studies on fluorene stability in different liquid media. *Analytica Chimica Acta* 2004;505:289–99.
- Leeming R, Ball A, Ashbolt N, Nichols P. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research* 1996;30:2893–900.
- Lewtas J. Complex mixtures of air pollutants: characterizing the cancer risk of polycyclic organic matter. *Journal of Environmental Health* 1993;100:211–8.
- Masclet P, Mouvier G, Nikolaou K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 1986;20:439–46.
- Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment* 1996;30: 3481–90.
- Osborn PJ, Preston MR, Chen H-Y. Azaarenes in sediments, suspended particles and aerosol associated with River Mersey estuary. *Marine Chemistry* 1997;58:73–83.
- Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 1979;51:709–29.

- Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial biochemistry—from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences* 1982;7:236–9.
- Peters KE, Moldowan JM. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall; 1993. p. 363.
- Philp RP. *Fossil Fuel Biomarkers - Applications and Spectra*, Ed. 1985; Elsevier, Amsterdam, pp. 27–40.
- Pieri N, Jacquot F, Mille G, Planche JP, Kister J. GC-MS identification of biomarkers in road asphalts and in their parent crude oils. Relationships between crude oil maturity and asphalt reactivity towards weathering. *Organic Geochemistry* 1996;25:51–68.
- Ramdahl T. Polycyclic aromatic ketones in environmental samples. *Environmental Science and Technology* 1983;17:666–70.
- Rieley G, Collier RJ, Jones DM, Eglinton G. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.— I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 1991;17: 901–12.
- Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 1993;27:1892–904.
- Rohmer M, Ourisson G. Dérives du bacteriohopane: variations structurales et répartition. *Tetrahedron Letters* 1976;17:3637–40.
- Rontani J-F, Volkman JK. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry* 2003;34:1–35.
- Rubinstein I, Strausz OP, Spyckerelle C, Crawford RJ, Westlake DWS. The origin of oil sand bitumens of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1977;41:1341–53.
- Sawicki E, Meeker JE, Morgan MJ. Column chromatographic separation of basic polynuclear aromatic compounds from complex mixtures. *Journal of Chromatography, A* 1965;17:252–6.
- Seifert WK, Moldowan JM. In: Douglas AG, Maxwell JR, editors. *Physics and chemistry of the earth*, vol. 12. Pergamon; 1980. p. 230–59.
- Shi Z, Tao S, Pan B, Fan W, He XC, Zuo Q, et al. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution* 2005;134:97–111.
- Spitzer T, Takeuchi T. Determination of benzantrone in environmental samples. *Journal of Chromatography, A* 1995;710:109–16.

- Takada H, Eganhouse RP. In Encyclopedia of environmental analysis and remediation. In: Meyers RA, editor. John Wiley & Sons, Inc.; 1998. p. 2883–940.
- Wakeham SG. Azaarenes in Recent lake sediments. *Environmental Science and Technology* 1979;13:1118–23.
- Wang Z, Fingas M. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography, A* 1997;774:51–78.
- Wang Z, Fingas M, Lambert P, Zeng G, Yang C, Hollebone B. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *Journal of Chromatography, A* 2004;1038:201–14.
- Weete JD. In: Kolattukudy PE, editor. *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. Amsterdam: Elsevier; 1976. p. 349–418.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 2002a;33:489–515.
- Yunker MB, Backus SM, Graf Pannatier E, Jeffries DS, Macdonald RW. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2002b;55:1–31.
- Zhang XL, Tao S, Liu WX, Yang Y, Zuo Q, Liu SZ. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science and Technology* 2005;39:9109–14.
- Zwiener C, Frimmer FH. Application of headspace GC/MS screening and general parameters for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1998;360:820–3.

IV.3. Variabilité spatiale de l'impact.

L'impact de la Fensch sur la Moselle a été démontré. Cependant un seul point dans la zone aval a été étudié, ce qui ne permet pas de savoir si le transfert de pollution entre les deux rivières se fait de manière homogène ou hétérogène. Comme la morphologie de la zone aval est accidentée et irrégulière, la sédimentation et la conservation de la matière sédimentaire ne sont pas homogènes ce qui peut influencer sur la fraction lipidique de la matière organique sédimentaire.

L'hétérogénéité des processus de transfert et de conservation des micropolluants organiques de la Fensch vers la Moselle est présentée sous la forme d'un article en anglais publié dans la revue *Science of the Total Environment*.

Science of the Total Environment 389 (2008) 503–513

Application d'une approche quantitative multimoléculaire à l'étude de la variation spatiale du transfert de pollution de la Fensch vers la Moselle (France).

Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France).

Laurent Jeanneau^{1*}, Pierre Faure¹, Emmanuelle Montarges-Pelletier²

¹ G2R, Nancy-Université, CNRS, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex (France).

² LEM, Nancy-Université, CNRS, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex (France).

Abstract.

The lipidic fraction from 8 sediments sampled at the confluence between the Fensch River (FR) and the Moselle River (MR) have been analyzed by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) in order to investigate the transfer of organic micropollutants from the FR to the MR. Molecular markers have been quantified and classified into five categories: natural, petrogenic, pyrogenic and sewage water markers and non-specific molecules. This classification coupled with the quantification of the molecules allows the comparison between anthropogenic and natural inputs and the source apportionment of anthropogenic molecules that are not covalently bound to sedimentary organic macromolecules. The transfer and the fate of organic micropollutants in river sediments seem to be controlled by the water flow. Low water flow conditions induce the settling of fine particles, which could limit the biodegradation. This leads to the preservation of the original anthropogenic fingerprint that is rich in low molecular weight molecules. In high water flow conditions, sediments are mainly composed of coarse particles, limiting the preservation of organic matter, which leads to a persistent anthropogenic fingerprint, mainly composed of high molecular weight compounds.

Key-words.

Sedimentary organic matter, multimolecular approach, quantification, source apportionment.

IV.3.1. Introduction.

The industrial revolution occurring during the last two centuries has induced over-consumption of fossil organic matter as the major source of energy, which has sharply increased the anthropogenic pressure on the biosphere. The most known consequence is the increase in the amount of greenhouse effect gases in the atmosphere, which could play on the Global Warming (Arrhenius, 1896; IPCC 2001). Since (1) the efficiency of pyrogenic processes is not total and (2) crude oils are used for the production of lubricant and road asphalt, organic pollutants from these sources can be released on continental surfaces and to hydrosystems by water-leaching.

The first industrial revolution has induced intensive steel and coal activities in the North-East of France due to occurrence of coal and iron ores, which has resulted in an increase in the demography. Although the industrial activity has decreased for twenty years, its environmental impact still occurs. The Moselle River is the most important hydrosystem in this area and its quality is strongly affected by past and present industrial activities and by an intense urbanization. The Fensch River (FR) is a tributary of the Moselle River (MR). It drains one of the most industrialized valleys of the Moselle watershed, which results in pyrogenic matter, petrogenic and wastewater treatment inputs. This small hydrosystem has undergone an important anthropogenic process already described in our preliminary works (Jeanneau et al., 2006; Montarges-Pelletier et al., 2007). The impact of these processes on the quality of the sedimentary organic matter of the Moselle River has been underlined but the spatial variation of this impact in term of organic markers is still unknown.

The impact of fossil organic matter is quantified in environmental samples by the analysis of the sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) listed by the US-Environmental Protection Agency (US-EPA). Since PAH have several sources (Freeman and Cattell, 1990; Nielsen, 1996; Wang and Fingas, 1997) this quantification allows neither the comparison between anthropogenic and natural inputs nor the differentiation between the different sources of anthropogenic organic matter. Moreover it characterizes a few part of the

organic matter that can be analyzed by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS). In order to differentiate between sources of organic matter, the molecular marker approach has been developed based on the potentiality of molecules to be source specific (Takada and Eganhouse, 1998). Such an approach, applied to molecules identified and quantified by GC-MS, allows classifying them by their source and then to differentiate the inputs of organic matter that occurs in environmental samples.

In the present study, the molecular markers identified by GC-MS in the extractable organic matter (EOM) have been quantified and classified by their source into natural, pyrogenic, petrogenic and sewage water (SW) markers, and non-specific molecules. This molecular classification has been developed in order (1) to compare anthropogenic and natural inputs and (2) to differentiate between sources of anthropogenic matter. Since this study is based on the analysis by GC-MS of the molecules that are soluble in organic solvent, the quantification and the source apportionment of the pollution is performed in the compartment of molecules that are not covalently bound to the organic macromolecules of the sediment. This source apportionment has been applied to eight river sediments sampled in the FR and in the MR upstream and downstream the confluence in order to investigate (1) the spatial variability of the impact of the FR on the MR and (2) the fate of organic contaminants in sediments.

IV.3.2. Materials and method.

IV.3.2.a. Sampling area.

As shown on Figure IV.33, the sampling area is the confluence between the Moselle River (MR) and the Fensch River (FR). It is located in the downstream area of the French part of the MR watershed, in the north of the main cities of Nancy and Metz and in the South-West of the borders with Luxembourg and Germany. The FR takes its source in Fontoy. Its water flow, $0.8 \text{ m}^3/\text{s}$ at lowest water level, is strongly increased by industrial and domestic inputs that have an important impact in terms of flow ($0.55 \text{ m}^3/\text{s}$), suspended particles (520 kg/day) and hydrocarbons (10 kg/day) (data from the Rhin-Meuse Water Agency). Between the sampling site and the confluence, the FR flows through a pipe located under a channel built to deserve an industrial harbor (Figure IV.33). It has been dredged in April 2006 for the first time since the nineteen fifties. The purpose of such a pipe was not only to connect the

two rivers, but also to retain the suspended material coming from the Fensch valley. Since no dredging had been performed within the last fifty years, 85 % of the pipe was filled with sediments.

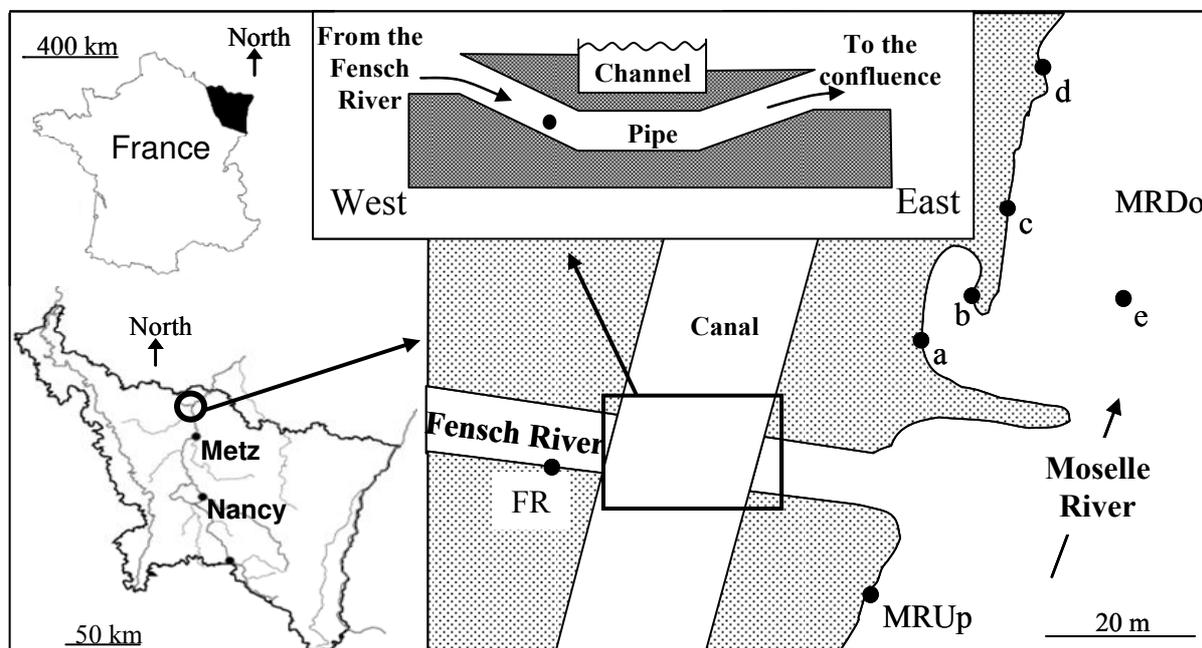


Figure IV. 33 : Location of the studied area and of the sampling sites.

Surface sediments were sampled around the junction of MR and FR (Figure IV.33) during flood and drought conditions from January 2004 to July 2005 (January and June 2004, February and June 2005) using stainless steel sampling devices. The latitudes, longitudes and altitudes of the sampling sites are shown in Table IV.23. River sediments from the Fensch River are referred to as “FR” and “pipe” for the sediment accumulated in the pipe. River sediments from the MR are referred to as “MRUp” for upstream area and “MRDo” for downstream area. For the FR and MRUp areas, sediments were sampled at four different times and the results given for those sampling sites are the mean of the four samples. The sediment originating from the pipe was sampled in April 2006. The downstream area displays a heterogeneous river bank profile in the hundred meters following the junction. On the left side, a stilted island is recovered by waters during MR flooding events and emerged when the MR level is low. During low flow conditions, the water is trapped between the island and the left bank in a preferential settling area. The location of the five sampling sites in the downstream area referred as to MRDo-a, -b, -c, -d and -e, respectively, are shown Figure IV.33.

Road asphalt was sampled in June 2007 in the Fensch valley along the main city road using stainless steel devices. Used vehicle oils were emptied out of both gasoline and diesel engines. Steel plant sludge was obtained from a steel factory located in the Fensch valley.

Sampling site	Latitude, longitude and altitude
MRUp	49°19.836 N, 006°10.118 E, 157 m
FR	49°19.869 N, 006°09.847 E, 152 m
MRDo-a	49°19.946 N, 006°10.123 E, 152 m
MRDo-b	49°19.987 N, 006°10.144 E, 152 m
MRDo-c	49°20.027 N, 006°10.153 E, 145 m
MRDo-d	49°20.378 N, 006°10.211 E, 142 m
MRDo-e	49°20.985 N, 006°10.311 E, 143 m

Table IV. 23 : Latitude, longitude and altitude of the sampling sites.

IV.3.2.b. Analytical methods.

After collection in glass bottles, river sediments, road dusts and steel plant sludge were frozen during two days and freeze-dried during three days. The grain-size distribution of river sediments was studied using stainless steel sieves at 50 μm , 250 μm and 2 mm. The fraction between 0 and 50 μm corresponds to silt and clays, the fractions upper than 50 μm corresponds to sand. The 0 to 2 mm fractions were crushed (< 500 μm) and then extracted. The road dusts were crushed, sieved at 500 μm and extracted. The freeze-dried steel plant sludge and the road asphalt were extracted without further treatments. The extractable organic matter (EOM) was extracted by dichloromethane using an automated extractor (Dionex ASE 200) at 100°C and under 130 bar. Organic extracts were concentrated to 10 mL to prevent the evaporation of the lightest molecules such as naphthalene. Elemental sulfur was removed by reduction on metallic copper previously washed with diluted hydrochloric acid. Organic extracts were then fractionated into aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar compounds by two-step liquid chromatography. Polar macromolecules were retained by alumina, while a mixture of molecules was eluted by dichloromethane (DCM). Polar macromolecules were recovered using mixture of methanol and DCM (1/1, v/v) (MeOH/DCM). After exchanging DCM by cyclohexane without drying, the mixture of molecules was fractionated on silica column into aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar compounds by successive elution of cyclohexane (C_6H_{12}), a mixture of C_6H_{12} and DCM (2/1, v/v) and MeOH/DCM (1/1, v/v). Polar macromolecules and polar

compounds were mixed together. At each step of the fractionation, the mass of organic matter in the different fractions was determined.

Polar fractions were analyzed by capillary GC-MS after derivatization using a mixture of N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) and trimethylchlorosilane (TMSC) (99/1, v/v), while aliphatic and aromatic fractions were analyzed without further treatment. GC-MS analyses were performed with a Hewlett Packard G1800A equipped with a capillary column DB 5-MS (length: 60 m; diameter: 0,125 mm) coupled with a mass spectrometer operating in the fullscan mode, according to the method described in Jeanneau et al., 2006. The quantification of organic compounds was performed by adding internal standard in the solutions containing the aliphatic hydrocarbons, the aromatic hydrocarbons and the polar compounds (Table IV.24).

Internal Standard	Molecular Markers
Naphthalene d8	naphthalene and alkyl-naphthalene
Acenaphthene d10	acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, biphenyl, dibenzofuran and their alkylated forms
Phenanthrene d10	phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, phenyl-naphthalene, benzonaphthofuran, Me-phenanthrofurane, fluorenone, azafluorene, dibenzothiophene, sulfobenzide, C2-naphthothiophene, anthrone, naphthopyranone, anthraquinone, their isomers and their alkylated forms
Chrysene d12	benzo(a)anthracene, triphenylene, chrysene, pyrenofuran, cyclopenta(def)phenanthrenone, phenindione, phenanthropyranone, benzanthrone, naphthocenedione, cyanoanthracene, benzocarbazole, benzoacridine, benzonaphthothiophene, their isomers and their alkylated forms
Perylene d12	benzo(b,j and k)fluoranthene, benzo(a and e)pyrene, perylene, dibenzo(a,h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, binaphthyl, keto-PAH (M = 254 g/mol), keto-PAH (M = 280 g/mol), keto-PAH (M = 308 g/mol)
Cholestane d6	sterols, stanols, hopanes and tricyclic terpanes
<i>n</i> -C ₁₆ D ₃₄	pristane, <i>n</i> -alkanes from C ₁₄ to C ₁₇ , C ₁₂ <i>n</i> -alkanol and C ₁₂ <i>n</i> -alkanoic acid
<i>n</i> -C ₂₀ D ₄₂	linear alkyl benzenes, neophytadienes, phytane, <i>n</i> -alkanes from C ₁₈ to C ₂₂ , phytol, phytone, C ₁₄ to C ₁₇ <i>n</i> -alkanols and C ₁₄ to C ₁₆ <i>n</i> -alkanoic acids
<i>n</i> -C ₂₄ D ₅₀	<i>n</i> -alkanes from C ₂₃ to C ₂₆ , <i>n</i> -alkanols from C ₁₈ to C ₂₃ and <i>n</i> -alkanoic acids from C ₁₇ to C ₂₂
<i>n</i> -C ₃₀ D ₆₂	<i>n</i> -alkanes from C ₂₇ to C ₄₀ and <i>n</i> -alkanols from C ₂₄ to C ₃₀

Table IV. 24 : Relationship between quantified molecules and internal standards.

IV.3.2.c. Classification of molecular markers.

The molecules identified by GC-MS may provide information on their sources, which can be useful in order to distinguish between the different inputs of organic matter to river sediments. The organic compounds were classified according to their origin, into natural, petrogenic, pyrogenic and SW markers. The molecules that can have several origins were considered as non-specific one.

(1) Natural markers.

Among steroid compounds, sitosterol (24 β -ethylcholest-5-en-3 β -ol) and stigmasterol (24 β -ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol) come from plants in which they are believed to be specifically required for cell proliferation (Hartmann, 1998). The vegetal input is also characterized by an even-over-odd predominance of HMW *n*-alkanols (> C₂₀) while *n*-alkanols < C₂₀ are more characteristic of microbial input (Simoneit, 1986 and 1989). LMW *n*-alkanoic acids (<C₂₀) may be inherited from bacterial or aquatic vegetation inputs (Cranwell, 1974), while HMW *n*-alkanoic acids with an even over odd predominance originate from higher plants (Matsuda and Koyama, 1977).

The degradation of chlorophyll-*a* induces the formation of several markers such as phytol, its oxidation product phytone and neophytadienes (Grossi et al., 1998). Among the aliphatic fraction, *n*-alkanes can be from petrogenic or vegetal origin. When the carbon preference index (CPI) calculated on HMW *n*-alkanes (24 to 34 carbon number) is higher than or close to 4, it characterizes an odd-over-even predominance of those molecules, which underlines an input of *n*-alkanes coming from the cuticular waxes of leaves of higher plants (Eglinton and Hamilton, 1967).

(2) Petrogenic markers.

Those molecules derive from the non-pyrogenic use of fossil organic matter, such as lubricating oils and greases and road asphalt. Urban and industrial waste waters, atmospheric fallout, leaching of urbanized areas and accidental oil spill are responsible for their accumulation in river sediments.

In the aliphatic fraction, petrogenic inputs are characterized by the occurrence of pristane, phytane, LMW *n*-alkanes and distribution of HMW *n*-alkanes with a CPI close to one (Koma et al., 2001; Kaplan et al., 2001), by the presence of diagenetic biomarkers such as tri- or pentacyclic triterpanes (hopanes) and by the occurrence of an unresolved complex mixture (UCM). Among diagenetic biomarkers, hopanes mostly derive from diplopterol, diploptene or C₃₅-bacteriohopanetetrol precursor (Philp, 1985). During diagenesis and catagenesis, those molecules evolve from a 17 β , 21 β to a 17 β , 21 α to a 17 α , 21 β configuration that is more stable. The configuration of the chiral C₂₂ in C₃₅-bacteriohopanetetrol also changes during diagenesis and catagenesis. Its biological configuration is 22R and it is gradually converted into a mixture of 22R and 22S diastereoisomers. The 22S/(22S+22R) – C₃₁:C₃₅ hopane ratio is one of the ratios that draw the evolution of the organic matter during dia- and catagenesis (Philp, 1985; Peters and Moldowan, 1993). Diagenetic hopanes (17 α , 21 β configuration) occur in petroleum by-products such as lubricating oils, road asphalt and are also components of muffler soot and road dust (Rogge et al., 1993; Bieger et al., 1996). The UCM of hydrocarbons consists of a mixture of alicyclic and branched alkanes (Gough and Rowland, 1990; Frysinger et al., 2003) characteristic of thermal mature organic matter (Farrington and Quinn, 1973) or of biodegradation processes (Seifert and Moldowan, 1980).

In the aromatic fractions, LMW PAH (from naphthalene to fluorene), alkyl-PAH, dibenzofuran and dibenzothiophene are considered to come from petrogenic sources (Laflamme and Hites, 1978; Stout et al., 2004). Among polycyclic aromatic compounds, oxaarenes and thiaarenes, including benzonaphthofuran, benzonaphthothiophene and their branched isomers occur in thermally mature organic matter (Killops and Killops, 2005; Herod et al., 2000) and are then considered as petrogenic molecules.

(3) *Pyrogenic markers.*

The increase of energetic needs has induced an increase of the combustion processes that are responsible for pyrogenic molecules formation. Among them, the most studied are the pyrogenic PAH whose structure is made of two to six aromatic cycles bound together. Those molecules occur all around the world and they are used as indicators to define environmental

policies. Ten of the sixteen PAH listed by the US-EPA and seven (An, Fl, BbF, BkF, BaP, IP and Bghi) of the eight PAH considered by the European Commission have a pyrogenic origin.

Oxidation of aromatic hydrocarbons with a methylene group on a five-member ring such as fluorene, fluoranthene and cyclopenta(d,e,f)phenanthrene or on a six-member ring may occur during combustion processes and/or after by photo oxidation or biodegradation (Rahmdal, 1983), leading to the formation of keto-PAH. In the present study, several keto-PAH have been identified, quantified and classified as pyrogenic markers: anthrone, anthraquinone, cyclopenta(def)phenanthrene, benzanthrone and HMW keto-PAH corresponding to the following molecular weights ($M = 254, 258, 280$ and 308 g/mol).

(4) *Sewage water markers.*

Sewage water (SW) markers that have been identified in the sedimentary organic matter are linear alkyl benzenes and coprostanol (5β -cholestan- 3β -ol). Linear alkyl benzenes derive from the biodegradation of linear alkyl sulfonates that are used as surfactants (Ishiwatari et al., 1983). Moreover they are found in the raw surfactant as non sulfonated reactant (Eganhouse et al., 1983).

Coprostanol is produced by microbial reduction of cholesterol in the human digestive system (Kirchmer, 1971) and this molecule is often used as a waste water treatment plant marker (Hatcher and McGillivray, 1979). Coprostanol, epicoprostanol (5β -cholestan- 3α -ol), 24-ethylcoprostanol (24-ethyl- 5β -cholestan- 3β -ol) and coprostanone (5β -cholestan-3-one) are classified as SW markers.

(5) *Non-specific molecules.*

Among aromatic hydrocarbons, phenanthrene can come from pyrogenic or petrogenic origin according to the classification provided by Stout et al., 2004. In this classification, perylene is considered to be natural. Nevertheless this molecule has been detected in municipal incinerator waste products (Davies et al., 1976) and automotive emissions (Blumer et al., 1977). As its origin is still debated and is not clearly defined, it has been classified as a

non-specific molecule. Phenyl-naphthalene and binaphthyl also belong to this group since no data have been found about their origin.

Aromatic hydrocarbons with an intracyclic atom of nitrogen or azaarenes have been analyzed in both crude oils (Garrigues et al., 1983) and particles from gasoline (Sawicki et al., 1965) and tobacco combustion (Wynder and Hoffman, 1967). They have been classified as non-specific molecules.

Among *n*-alkanoic acids, *n*-hexadecanoic acid (*n*-C₁₆) and *n*-octadecanoic acid (*n*-C₁₈) are common components of the cuticular waxes of higher plants but they have also been identified in several anthropogenic matrixes such as tires dust (Rogge et al., 1993).

Among keto-PAH, fluorenone can come from the oxidation of fluorene, characterizing a petrogenic input, or from the biodegradation of fluoranthene (Popov and Getoff, 2005), highlighting a pyrogenic input. Since it is not possible to differentiate between those potential sources by GC-MS, fluorenone has been classified as a non-specific molecule. Naphthopyranone can come from the biodegradation of several PAH that can be petrogenic or pyrogenic. It is classified in this category for the same reasons as fluorenone.

Among sterols, cholesterol (cholest-5-en-3 β -ol) and its derivative cholestanol (5 α -cholestan-3 β -ol) are found both in the vegetal (Behrman and Gopalan, 2005) and the animal kingdoms so they can be considered as well as SW markers or natural markers.

Among non-specific molecules, aromatic hydrocarbons with the exception of perylene, azaarenes and keto-PAH are considered as anthropogenic markers in order to differentiate between natural and anthropogenic inputs.

molecular markers	source	FR	pipe	MRUp	MRDo-a	MRDo-b	MRDo-c	MRDo-d	MRDo-e
∑ petrogenic PAH	Pt	21.1 ± 12.4	1375	3.7 ± 1.5	7.4	640	13.9	529	11.0
∑ pyrogenic PAH	Py	167 ± 58	2270	28.8 ± 7.2	50.5	806	100	455	103
∑ non-specific PAH	n.s.	13.9 ± 6.2	723	3.5 ± 1.2	5.0	230	8.8	123	7.9
∑ 16 PAH (US-EPA)		143 ± 52	3366	30.6 ± 8.2	44.4	1016	86.2	749	86.7
∑ 8 PAH (European regulation)		82.6 ± 27.8	1458	17.3 ± 4.9	24.8	407	48.5	234	48.0
∑ <i>n</i> -alkanes (C ₁₄ -C ₄₀)	N or Pt	15.0 ± 4.5	34.2	14.1 ± 4.1	11.0	n.d.	46.3	n.d.	2.4
∑ penta-cyclic terpanes	Pt	26.9 ± 22.6	35.4	2.5 ± 2.4	8.0	91.0	12.5	62.9	1.1
∑ tri-cyclic terpanes + C ₂₄ tetra-cyclic terpane	Pt	0.8 ± 1.7	14.7	0.2 ± 0.2	n.d.	28.4	n.d.	21.4	n.d.
∑ linear alkyl benzenes	SW	n.d.	n.d.	0.6 ± 0.6	n.d.	n.d.	2.7	n.d.	n.d.
Unresolved Complex Mixture (UCM)	Pt	1147 ± 703	9625	288 ± 141	413	10900	1515	9370	332
∑ sterols and stanols	SW, n.s. or N	12.3 ± 7.6	25.7	7.2 ± 3.2	2.9	8.2	26.3	7.3	0.9
∑ degradation products of chlorophyll-a	N	n.d.	n.d.	0.9 ± 0.4	1.0	n.d.	9.2	3.5	0.5
∑ <i>n</i> -alkanols	N	12.7 ± 6.6	2.2	21.3 ± 5.5	33.3	5.6	119	39.5	2.3
∑ <i>n</i> -alkanoic acids	N or n.s.	8.7 ± 0.7	34.5	2.2 ± 0.1	3.4	3.8	7.5	7.2	3.2
∑ keto-PAH	n.s. or Py	11.5 ± 1.7	306	1.0 ± 1.1	3.4	206	7.1	103	15.3
∑ oxarenes	Pt	16.0 ± 8.2	1023	2.2 ± 1.3	3.4	279	8.3	365	6.9
∑ azaarenes and nitrated PAH	n.s.	1.2 ± 0.9	96.9	0.3 ± 0.4	0.2	7.6	0.3	0.9	0.6
∑ thiaarenes	Pt	3.9 ± 1.0	80.4	0.7 ± 0.9	1.2	55.8	2.3	85.3	1.6

n.d.: not determined

Source: N : natural marker ; Pt : petrogenic marker ; Py : pyrogenic marker ; SW : sewage water marker; n.s.: non-specific molecule.

16 PAH (US-EPA): Naphthalene (Na); Acenaphthylene (Ayl); Acenaphthene (Aen); Fluorene (F); Phenanthrene (Ph); Anthracene (An); Fluoranthene (Fl); Pyrene (Py); Benzo(a)anthracene (BaA); Chrysene (Ch); Benzo(b)fluoranthene (BbF); Benzo(k)fluoranthene (BkF); Benzo(a)pyrene (BaP); Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP); Dibenzo(a,h)anthracene (DhA); Benzo(ghi)perylene (Bghi).

8 PAH (EU): Na; An; Fl; BbF; BkF; BaP; IP; Bghi. Regulatory value: 8.65 ppm

Table IV. 25 : Quantification of the different molecular types of molecules by GC-MS and their classification into petrogenic, pyrogenic, waste water treatment plant and natural inputs and non-specific molecules. Results of quantification are given in ppm (µg/g).

IV.3.3. Results.

The sediments sampled in the FR and in the MR upstream and downstream the confluence have been divided into four types according to their grain size distribution and their composition into quantified molecular markers (Table IV.25). The molecular classification, previously described has been applied in order to quantify natural, petrogenic, pyrogenic and sewage water inputs (Table IV.27). Molecular ratios and oil spill fingerprinting methods have been used in order to determine the major sources of contamination (Table IV.26). PAH ratios calculated on the same molecular mass isomers have been investigated in order to differentiate between pyrogenic sources (Colombo et al., 1989; Yunker et al., 2002). The ratio fluoranthene to fluoranthene plus pyrene (Fl/Fl+Py) has been proposed in order to distinguish between petroleum combustion and other types of combustion. Fl/Fl+Py ratios between 0.40 and 0.50 are characteristic of liquid fossil fuel combustion whereas ratios > 0.50 emphasize grass, wood or coal combustion. The assignment of combustion sources can be corroborated by ratio indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP) to IP plus benzo(g,h,i)perylene (IP/IP+Bghi). IP/IP+Bghi ratios < 0.20 likely imply petrogenic sources, between 0.20 and 0.50 they emphasize liquid fossil fuel combustion and > 0.50 they characterize grass, wood and coal combustion (Yunker et al., 2002). Both of those ratios have been applied and compared to values obtained for specific pyrogenic sources (Yunker et al., 2002). In the present study, the values obtained for both of those ratios (Table IV.26) emphasize that the pyrogenic molecules seem to be sourced from coal tar, urban atmospheric particles and coal combustion.

	FR	pipe	MRUp	MRDo-a	MRDo-b	MRDo-c	MRDo-d	MRDo-e
Ratios on aromatic hydrocarbons								
IP/IP+Bghi	0.57 ± 0.01	0.56	0.57 ± 0.01	0.56	0.56	0.55	0.57	0.58
Fl/Fl+Py	0.62 ± 0.03	0.61	0.62 ± 0.01	0.61	0.62	0.61	0.61	0.62
Ratios on aliphatic hydrocarbons								
CPI	1.98 ± 0.69	0.89	6.75 ± 0.95	3.85	n.d. ¹	7.04	n.d. ¹	1.31
22S/(22S+22R) C ₃₁	0.59 ± 0.01	0.58	0.57 ± 0.01	0.55	0.60	0.56	0.53	0.54
22S/(22S+22R) C ₃₂	0.58 ± 0.02	0.55	0.56 ± 0.01	0.60	0.57	0.58	0.55	0.62
22S/(22S+22R) C ₃₃	0.62 ± 0.05	0.55	0.63 ± 0.04	0.63	0.61	0.60	0.54	0.56
22S/(22S+22R) C ₃₄	0.59 ± 0.03	0.51	0.61 ± 0.04	0.57	0.58	0.59	0.57	0.56
22S/(22S+22R) C ₃₅	0.61 ± 0.03	0.60	0.61 ± 0.06	0.59	0.61	0.61	0.56	0.59
Ratio on steroids								
stig/cop	0.45 ± 0.20	0.26	1.94 ± 1.70	1.20	0.27	0.83	0.40	0.32

¹. n.d.: not determined

Table IV. 26 : Ratios calculated on molecular markers.

	FR	pipe	MRUp	MRDo- a	MRDo- b	MRDo- c	MRDo- d	MRDo- e
grain size distribution (% of the fraction < 2 mm)								
0-50 μm (%)	6.16	n.d. ¹	2.36	n.d.	41.0	6.94	22.35	0.35
50-250 μm (%)	59.77	n.d.	39.53	n.d.	41.9	43.79	34.12	9.13
0.25-2 mm (%)	34.06	n.d.	58.12	n.d.	17.1	49.27	43.53	90.52
composition of the EOM²								
TOC ³ / sediment (%)	3.43 \pm 0.97	3.78	3.08 \pm 2.11	3.42	5.94	5.23	8.2	0.77
EOM / TOC (%)	17.44 \pm 11.70	65.70	5.98 \pm 2.38	5.15	51.92	10.59	26.54	11.37
EOM (ppm)	5731 \pm 3329	24835	1589 \pm 526	1761	30840	5537	21761	876
% of EOM quantified ⁴	25.3 \pm 5.9	63.4	28.3 \pm 2.1	30.9	43.0	34.0	51.4	56.0
aliphatic hc ⁵ / EOM	26.4 \pm 6.7	33.5	30.7 \pm 0.4	32.4	47.5	37.5	56.6	34.6
aromatic hc / EOM (%)	16.8 \pm 4.4	29.3	12.0 \pm 1.3	14.6	16.9	18.4	22.0	31.9
polar compounds / EOM (%)	56.8 \pm 8.6	37.2	57.3 \pm 0.9	53.0	35.6	34.1	21.4	33.5
source apportionment (% of the quantified molecules without UCM⁶)								
natural input	8.1 \pm 1.6	0.3	40.9 \pm 6.0	35.8	0.7	45.9	3.0	3.0
pyrogenic input	48.6 \pm 2.0	37.4	26.5 \pm 12.5	36.7	37.1	24.3	27.4	71.2
petrogenic input	22.5 \pm 4.0	44.8	9.6 \pm 1.6	14.8	45.7	9.6	58.3	14.2
SW input	8.7 \pm 2.7	0.5	8.9 \pm 7.2	3.9	1.5	11.5	1.2	2.3
non-specific molecules	12.1 \pm 3.0	17.0	14.1 \pm 0.9	8.9	15.1	8.7	10.1	9.3
Σ anthropogenic input ⁷	83.6 \pm 2.4	98.5	48.3 \pm 8.9	58.8	98.3	47.9	95.8	93.0

¹. n.d.: not determined ; ². EOM : Extractable Organic Matter ; ³. TOC : Total Organic Carbon; ⁴. % of EOM quantified: percentage of molecules quantified by GC-MS compared with EOM ; ⁵. hc: hydrocarbons; ⁶. UCM: unresolved complex mixture ; ⁷. Σ anthropogenic input = sum of the petrogenic, pyrogenic and SW inputs plus azaarenes, non-specific PAH and keto-PAH.

Table IV. 27 : Grain size distribution. Amount of total organic carbon. Amount of EOM and composition of the EOM in term of aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polar compounds. Source apportionment calculated on the quantified molecules.

IV.3.3.a. Type one: FR sediments.

The results presented in this study for the FR sampling site are the mean of the values obtained for the four samples. Those sediments are characterized by low amounts of natural markers (8.1 \pm 1.6 %) such as HMW *n*-alkanols with an even-over-odd predominance, stigmaterol and stigmastanol. The anthropogenic input in the FR represents 83.6 \pm 2.4 % of the molecular markers that have been quantified, which represent 344 \pm 94 ppm and is mainly due (48.6 \pm 2.0 %) to pyrogenic markers (Table IV.27). The high level of pyrogenic input is linked to high amount of pyrogenic PAH (167 \pm 58 ppm) and of keto-PAH (9.91 \pm 1.68 ppm). The petrogenic input that represents 22.5 \pm 4.0 % of the molecular markers quantified is mainly due to aliphatic markers. The low CPI (1.98 \pm 0.69) underlines the contribution of fossil organic matter. Moreover the aliphatic fraction is dominated by diagenetic hopanes that

exhibit values for the $22S/(22S+22R) - C_{31}:C_{35}$ hopane ratio (0.5 to 0.6; Table IV.26) that are characteristic of thermally mature organic matter that has reached the oil window (Seifert and Moldowan, 1980). The shape of the UCM is an additional clue to the origin of this petrogenic input (Figure IV.34A). It is centered on HMW *n*-alkanes, which is characteristic of oil by-products such as road asphalt and industrial lubricant (Wang et al., 2004). The petrogenic input seems to be due to a combination of used vehicle oil (Figure IV.34C) and road asphalt (Figure IV.34D) as has been determined in nine other rivers in this part of France (Faure et al., 2000). Used industrial lubricants coming from steel plant sludge (Figure IV.34E) appear as a potential additional source for the petrogenic matter since this sediment is heavily contaminated by iron that is the main component of steel plant sludge (Montarges-Pelletier et al., 2007). The impact of the sewage water coming from the waste water treatment plant (WWTP) that is located upstream the sampling area is shown by the Stig/Cop ratio where Stig is the sum of stigmaterol and stigmastanol and Cop the sum of coprostanol, epicoprostanol, 24-ethylcoprostanol and coprostanone. The value obtained for this ratio is 0.45 ± 0.20 , emphasizing the predominance of coprostanol and its derivatives on phytosteroids (Table IV.26).

IV.3.3.b. Type two: MRUp, MRDo-a and -c sediments.

Type two is composed of the samples MRUp, MRDo-a and -c. The source apportionment calculated for those three samples is characterized by a high contribution of natural markers (40.9, 35.8 and 45.9 %, respectively). The CPI is 6.75 (MRUp), 3.85 (MRDo-a) and 7.04 (MRDo-c), which is influenced by HMW *n*-alkanes from cuticular waxes of higher plants. Moreover the polar fractions are dominated by HMW *n*-alkanols that exhibit an even-over-odd predominance. The occurrence of phytol and phytone and the ratio stig/cop that is higher than 0.8 in the three samples (Table IV.26) highlight the contribution of higher plants.

In MRUp, MRDo-a and -c, the anthropogenic input represents 48.3 ± 8.9 , 58.8 and 47.9 % of the quantified molecules, respectively and is mainly due to pyrogenic markers that are 2.5 orders of magnitude higher than the petrogenic ones (Table IV.27). This pyrogenic input is mainly composed of parent PAH with more than 3 rings. The keto-PAH occur in low amount in the polar fraction (1.60, 2.87 and 6.14 ppm in MRUp, MRDo-a and -c respectively). Although the natural input is predominant, the sum of the 16 PAH listed by the

US-EPA (Table 2) is significant: 29.67 (MRUp), 44.41 (MRDo-a) and 86.17 ppm (MRDo-c). Compared to the literature, those values are characteristic of highly contaminated hydrosystem such as Tianjin Rivers (Shi et al., 2005) and Passaic River (Iannuzzi et al., 1997). These samples are also considered as highly contaminated regards to the European legislation with values 2 to 6 times higher than the regulatory value of 8.65 ppm (Table IV.25).

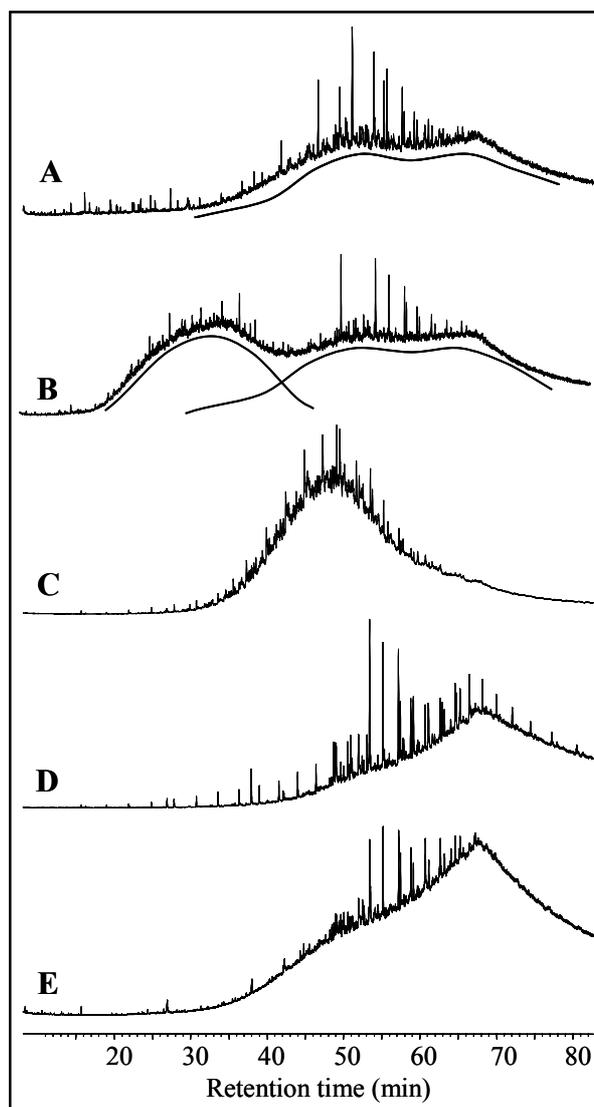


Figure IV. 34 : Unimodal (A) and bimodal (B) unresolved complex mixture (UCM). (A) occurs in MRUp, FR, MRDo-a, -c and -e. (B) occurs in pipe, MRDo-b and -d. UCM from used vehicle oil (C), road asphalt (D) and steel plant sludge (E).

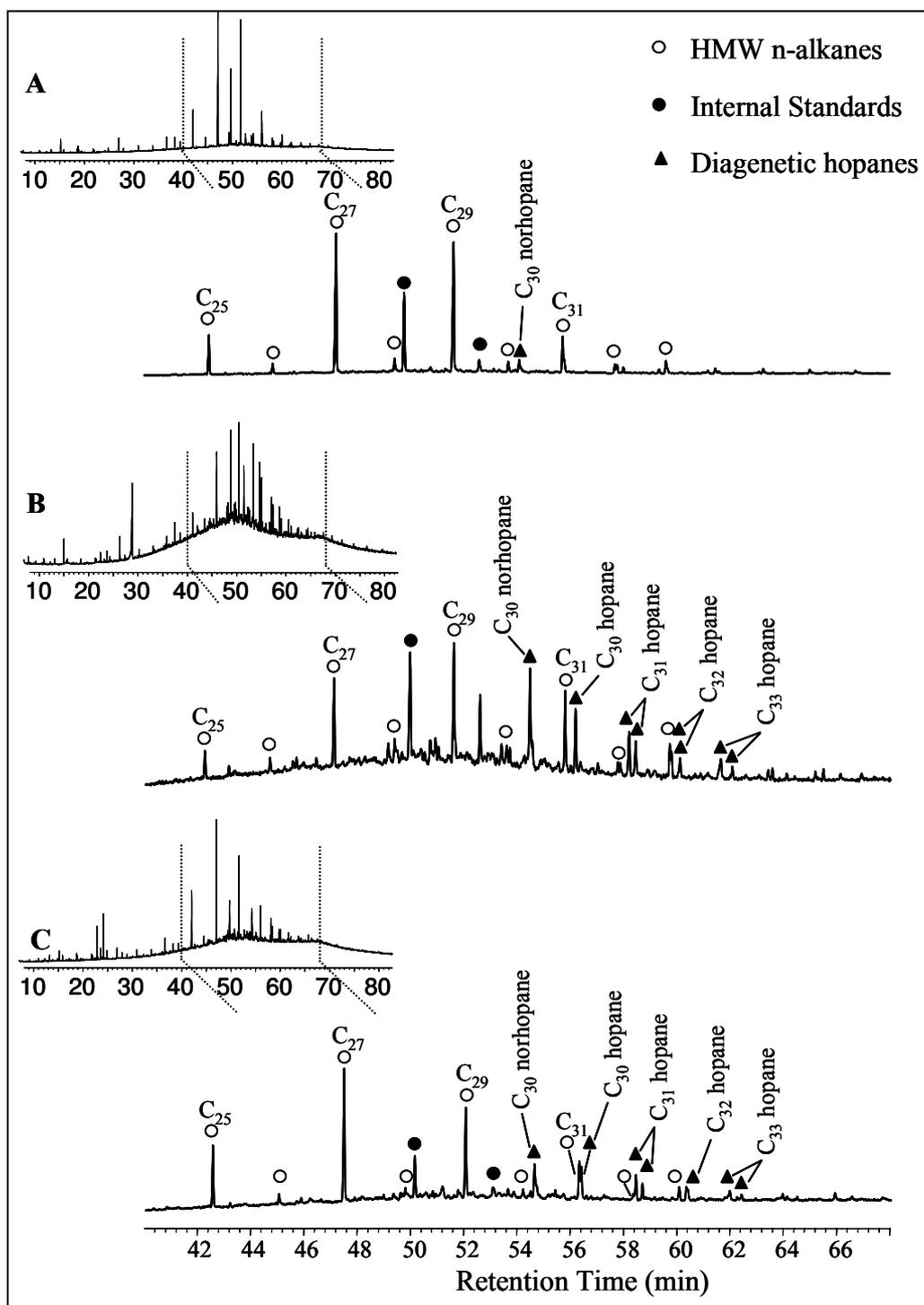


Figure IV. 35 : Increase in the contamination from MRUp (A) to MRDo-a (B) and MRDo-c (C) evidenced by focusing on high molecular weight markers on aliphatic total ion chromatograms (TIC).

Although the source apportionment is close in the three samples (Table IV.27), the anthropogenic pressure increases from MRUp to MRDo-a and -c, as highlighted by the sum of the 16 PAH. To quantitatively correlate the sediment analyses with the level of anthropogenic pressure, it is necessary to consider the amounts of quantified molecules. The

amounts of anthropogenic molecules increase from MRUp to MRDo, resulting in an increase of the amount of contamination in the MR due to the FR discharge. This increase is shown by the patterns of the aliphatic GC-traces (Figure IV.35). From MRUp to MRDo-a and -c, the UCM has become broader and the diagenetic hopanes are more abundant. The increase in the petrogenic input is due to a combination of petroleum by-products that exhibit the same composition as the petrogenic pattern seen in the FR.

IV.3.3.c. Type three: pipe, MRDo-b and -d sediments.

The sediments sampled in the pipe and in the stations MRDo-b and -d are characterized by the accumulation of anthropogenic markers resulting in a very high level of anthropogenic pressure. The pipe was built to retain suspended materials from the FR, which has resulted in the accumulation of contaminated sediments. The grain size distributions (Table IV.27) of the sediments sampled in the station MRDo-b and -d are centered on small particles (0-50 μm). It characterizes low water flow conditions, which is in accordance with the morphology of the bank (Figure IV.33). Embayment results in the preferential sedimentation of suspended matter. This fine grain size distribution induces an increase in the adsorption surfaces, which results in high amounts of extractable organic matter (EOM) that are 4 to 6 times higher than in the FR (Table IV.27), reaching 24835 ppm (pipe), 30840 ppm (MRDo-b) and 21761 ppm (MRDo-d). Natural markers represent only 0.3 %, 0.7 % and 3.0 % of the molecular markers analyzed in the pipe, MRDo-b and -d respectively, which represents 15.14, 15.87 and 55.60 ppm in each sediment respectively.

The values obtained for the sum of the 16 PAH in those three sampling sites order them as highly toxic sediments (Table IV.25). Moreover, regarding to the European regulation, those sediments are 28 (MRDo-d) to 168 (pipe) times higher than the regulatory value. In those sediments the anthropogenic input represents 98.5 (pipe), 98.3 (MRDo-b) and 95.8 % (MRDo-d) of the molecular markers analyzed (Table IV.27), which represents 5901 (pipe), 2359 (MRDo-b) and 1766 ppm (MRDo-d). The contamination is characterized by the predominance of petrogenic markers such as petrogenic PAH, tricyclic terpanes, diagenetic hopanes and by the occurrence of a bimodal UCM in the three sampling sites (Figure IV.34B). The occurrence of tricyclic terpanes underlines the input of a light petroleum by-product obtained from the mid-range distillate such as used vehicle oil (Bieger et al., 1996) or the input of heavy residual fuel commonly used in marine diesel (Wang et al., 2006). The

bimodal UCM (Figure IV.34B) has a first hump between n -C₁₆ and n -C₂₄ and a second one between n -C₂₄ and n -C₄₀. The first one corresponds to light fuel oil obtained from the mid-range distillate. This petroleum by-product is used both as bunker oil in ships and in diesel engines (Dahlmann, 2003) and is likely inherited from harbor activities or industrial discharge. The second hump is the same as the UCM observed in types 1 and 2 and is due to petroleum by-products obtained from the higher molecular weight oils.

IV.3.3.d. Type four: MRDo-e sediment.

Type 4 sediment was sampled from the Moselle river bed. Its grain size distribution (Table IV.27) is mainly composed of coarse particles (0.25 to 2 mm), which characterizes high water flow conditions in this area resulting in the mixing and the transport of sedimentary particles. This sample is characterized by a low amount of organic carbon (0.77 %), which results in a low amount of EOM (876 ppm). The anthropogenic markers are predominant, representing 93.0 % of the quantified molecules. They are mainly HMW molecules with a majority of pyrogenic markers (71.2 %), that are PAH (103 ppm) and keto-PAH (14.15 ppm). The sum of the 8 PAH listed by the European legislation is five times higher than the regulatory value (Table IV.25). The petrogenic input is due to petrogenic PAH (18.98 ppm) and to aliphatic hydrocarbons whose distribution is close to the distribution found in the FR, including the UCM and the occurrence of diagenetic hopanes. The natural input represents 3.0 % of the molecular markers analyzed and is due to the occurrence of phytol, phytone, n -alkanols with a low predominance of HMW molecules, stigmasterol and stigmastanol.

IV.3.4. Discussions.

The source apportionment is calculated on molecules that are not covalently bound to organic macromolecules in the sediment. Those molecules, quantified by GC-MS, represent between 25 ± 6 and 63 % of the EOM, depending on the type of the sediment: 25 ± 6 % in FR, between 28 ± 2 and 34 % for type 2, between 43 and 63 % for type 3 and 56 % in MRDo-e (Figure IV.36). Such an approach allows a more exhaustive characterization of the sedimentary organic matter than the quantification of few target compounds.

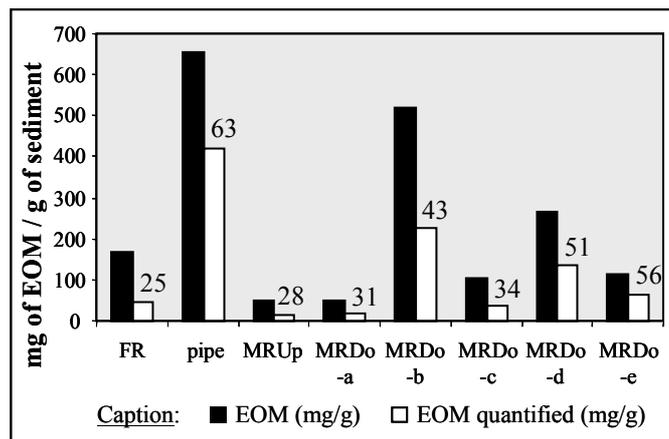


Figure IV. 36 : Amounts of total EOM and of the components of EOM quantified by GC-MS (mg/g) in sediments from the FR, the pipe and the MR upstream and downstream the confluence. Percentage of the EOM quantified by GC-MS (including the UCM).

The molecular source apportionments determined in the sediments sampled around the confluence highlight the predominance of anthropogenic molecules that exhibit three different fingerprints. When sampled in the river bed (MRDo-e), the sediment is mainly composed of coarse particles (0.25 to 2 mm) and the anthropogenic pressure is mainly related to the occurrence of persistent HMW molecules inherited from both pyrogenic processes and petrogenic inputs. When sampled in the river banks, two different cases occur. When the grain size distribution of the sediment is centered on medium particles (50 to 250 μm), the anthropogenic markers represent between 47 and 84 % of the quantified molecules. The pyrogenic input is twice to 3 times higher than the petrogenic input. This petrogenic input comes from oil by-products and its composition is close to the river bed one. When the grain size distribution is centered on fine particles (0 to 50 μm), the anthropogenic markers represent more than 95 % of the quantified molecules. The petrogenic input is 1.2 (pipe and MRDo-b) to 2.2 (MRDo-d) times higher than the pyrogenic input. In those sediments the petrogenic input is due to petroleum byproducts obtained from light fuel oil and heavier petroleum products that could be inherited from both harbor and industrial activities. Moreover those three sediments are characterized by high amounts of LMW molecules that are not or poorly represented in the other sediments. The differences between anthropogenic fingerprints in low and high water flow conditions are in accordance with the trend of hydrocarbons described in an oil spill bioremediation field study in the Rio de la Plata estuary (Colombo et al., 2005).

The variations of the anthropogenic fingerprint between fine and coarse sediments could be due to differences in the preservation of organic matter. OM preserved in sediments is adsorbed to mineral surfaces in protected coatings and can be degraded under oxic conditions (Hedges and Keil, 1995). The accumulation of fine particles results in the limitation of the availability of dissolved oxidizing agents such as O_2 , NO_3^- and SO_4^{2-} (Henrichs, 1992), which limits the degradation of OM.

In the studied system, the anthropogenic fingerprint that occurs in sediments characterized by accumulation of fine particles (pipe, MRDo-b and -d) may be the preserved one. In sediments characterized by coarse grain size distribution, the availability of dissolved oxidizing agents may have induced biodegradation processes. Since degradation rates are faster for LMW molecules (Brassel et al., 1978; Herbes, 1981), the residual anthropogenic fingerprint occurring in those sediments is mainly composed of HMW markers that are more persistent.

IV.3.5. Conclusions.

The molecular marker approach coupled with the quantification of molecules identified by GC-MS allows the comparison between anthropogenic and natural inputs and the differentiation of anthropogenic sources. Applied to the sedimentary organic matter sampled in the Fensch River and in the Moselle River, this approach allows the description of the evolution of the anthropogenic pressure from the Fensch valley to the downstream hydrosystem. The impact of the Fensch River on the Moselle River is heterogeneous and seems to be controlled by the water flow conditions. In areas characterized by high flow conditions, the sediment is composed of intermediate to coarse particles. The anthropogenic fingerprint is composed of the persistent molecules that are mainly HMW PAH and diagenetic hopanes. In areas characterized by low water flow conditions, the sediment is richer in small particles. The concentration of anthropogenic molecules is elevated and the amount of LMW markers increases. The grain size distribution of those sediments could be responsible for a limited oxygenation inducing a preservation of the smallest compounds of the petrogenic input, which could lead to the conservation of the original anthropogenic fingerprint.

IV.3.6. Acknowledgments.

This work is part of the ACI-ECODYN project supported by the CNRS and is included in the regional ZAM project. The authors thank the Regional Council of Lorraine (France) and the CNRS for their financial support and for the doctoral grant accorded to Laurent Jeanneau. The authors thank also the International Center for Water of Nancy (NANCIE) for their laboratory van and Mr Ali FALL from the Val de Fensch for the precious information on the watershed area of the Fensch River.

IV.3.7. References.

- Arrhenius S. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philos Mag* 1896; 41: 237-276.
- Behrman EJ and Gopalan V. Cholesterol and plants. *J Chem Educ* 2005; 82: 1791-1793.
- Bieger T, Hellou J, Abrajano TA Jr. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Mar Pollut Bull* 1996; 32: 270-274.
- Blumer M, Blumer W, Reich T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environ Sci Technol* 1977; 11: 1082-1084.
- Brassel SC, Eglinton G, Maxwell JR, Philip RP. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Hutzinger O, Van Leleyveld IH, Zoeteman BCJ, editors. *Aquatic pollutants*, Pergamon Press, Oxford, 1978, pp. 69-86.
- Colombo JC, Pelletier E, Brochu C, Khalil M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ Sci Technol* 1989; 23: 888-894.
- Colombo JC, Barreda A, Bilos C, Cappelletti N, Migoya MC, Skorupka C. Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environ Pollut* 2005; 134: 267-276.
- Cranwell PA. Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chem Geol* 1974; 14: 1-14.
- Dahlmann G. Characteristic features of different oil types in oil spill identification. *Berichte des BSH*, 2003; 31, 48pp.

- Davies IW, Harrison RM, Perry R, Ratmayaka D, Wellings RA. Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment. *Environ Sci Technol* 1976; 10: 451-453.
- Eganhouse RP, Blumfield DL, Kaplan IR. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environ Sci Technol* 1983; 17: 523-550.
- Eglinton G and Hamilton RJ. Leaf epicuticular waxes. *Science* 1967; 156: 1322-1335.
- Farrington JW and Quinn JG. Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay. 1. Survey of hydrocarbons in sediments and clams (*Mercenaria mercenaria*). *Estuarine Coastal Mar Sci* 1973; 1: 71-79.
- Faure P, Landais P, Schlepp L, Michels R. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environ Sci Technol* 2000; 34: 1174-1181.
- Freeman DJ and Cattell, FCR. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 1990; 24: 1581-1585.
- Fryzinger GS, Gaines RB, Xu L, Reddy CM. Resolving the Unresolved Complex Mixture in Petroleum-Contaminated Sediments. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 1653-1662.
- Garrigues P, De Vazelhes R, Ewald M, Jousot-Dubien J, Schmitter J-M, Guiochon G. Identification of triaromatic azaarenes in crude oils by high-resolution spectrofluorimetry in Shpol'skii matrices. *Anal Chem.* 1983; 55: 138-140.
- Gough MA and Rowland SJ. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* 1990; 344: 648-650.
- Grossi V, Hirschler A, Raphel D, Rontani J-F, De Leeuw JW, Bertrand J-C. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Org Geochem* 1998; 29: 845-861.
- Hartmann M-A, Plant sterols and the membrane environment. *Trends Plant Sci* 1998; 3: 170-175.
- Hatcher PG and McGillivray PA. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environ Sci Technol* 1979; 13: 1225-1229.
- Hedges JI and Keil RG. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar Chem* 1995; 49: 81-115.
- Henrichs SM. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Mar Chem* 1992; 39: 119-149.

- Herbes SE. Rates of microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments in the vicinity of a coal-coking wastewater discharge. *Appl Environ Microbiol* 1981; 41: 20-28.
- Herod AA, Lazaro M-J, Domin M, Islas CA, Kandiyoti R. Molecular mass distributions and structural characterization of coal derived liquids. *Fuel* 2000; 79: 323-337.
- Iannuzzi TJ, Huntley SL, Schmidt CW, Finley BL, McNutt RP, Burton SJ. Combined sewer overflows (CSOs) as sources of sediment contamination in the lower Passaic river, New Jersey. 1. Priority pollutants and inorganic chemicals. *Chemosphere* 1997; 34: 213-231.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). In: Houghton JT, Ding Y, Griggs DJ, editors. *Climate Change 2001: the Intergovernmental Panel on Climate Change Scientific Assessment*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, New York, NY, USA, 2001, 358 pp.
- Ishiwatari R, Takada H, Yun SJ, Matsumoto E. Alkylbenzene pollution in Tokyo Bay sediments. *Nature* 1983; 301: 599-600.
- Jeanneau L, Faure P, Montarges-Pelletier E, Ramelli M. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system : changes in organic markers. *Sci Total Environ* 2006; 372: 183-192.
- Kaplan IR, Lu S-T, Alimi HM, MacMurphey J. Fingerprinting of High Boiling Hydrocarbon Fuels, Asphalts and Lubricants. *Environ. Foren* 2001; 2: 231-248.
- Killops SD and Killops VJ. *Introduction to organic geochemistry*, 2nd edition. Blackwell, Oxford, 2005, pp. 117-165.
- Kirchmer CJ. 5 β -cholestan-3 β -ol: an indicator of fecal pollution. Thesis of the University of Florida: Gainesville, 1971.
- Koma D, Hasumi F, Yamamoto E, Ohta T, Chung S-Y, Kubo M. Degradation of long-chain n-paraffins from waste oil of car engine by *Acinetobacter sp.* *J Biosci Bioeng* 2001; 91: 94-96.
- Laflamme RE and Hites RA. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 1978; 42: 289-303.
- Matsuda H and Koyama T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments – II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials. *Geochim Cosmochim Acta* 1977; 41: 1825-1834.

- Montarges-Pelletier E, Faure P, Jeanneau L, Bihannic I, Barres O, Lartiges B.. The junction of Fensch and Moselle rivers, France. Mineralogy and composition of river materials. *Environ. Geol* 2007; 53: 85-102.
- Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmos Environ* 1996; 30: 3481-3490.
- Peters KE and Moldowan JM. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, 1993, 363 pp.
- Philp RP. *Fossil Fuel Biomarkers – Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 1985, pp. 27-40.
- Popov P and Getoff N. Radiation-induced degradation of aqueous fluoranthene. *Radiat Phys Chem* 2005; 72: 19-24.
- Ramdahl T. Polycyclic Aromatic Ketones in Environmental Samples. *Environ Sci Technol* 1983; 17: 666-670.
- Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR. Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. *Environ Sci Technol* 1993; 27: 1892-1904.
- Sawicki E, Meeker JE, Morgan M. Polynuclear aza compounds in automotive exhaust. *Arch Environ Health* 1965; 11: 773-775.
- Seifert WK and Moldowan JM. In: Douglas AG and Maxwell JR, editors. *Physics and chemistry of the earth*, 12. Pergamon, 1980, pp. 230-259.
- Shi Z, Tao S, Pan B, Fan W, He XC, Zuo Q, Wu SP, Li BG, Cao J, Liu WX. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Pollut* 2005; 134: 97-111.
- Simoneit BRT. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *Int J Environ Anal Chem* 1986; 23: 207-237.
- Simoneit BRT. Organic matter of the troposphere. V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J Atmos Chem* 1989; 8: 251-275.
- Stout SA, Uhler AD, Embso-Mattingly SD. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 2987-2994.
- Takada H and Eganhouse RP. *Encyclopedia of environmental analysis and remediation*. In: Meyers RA, editors. John Wiley & Sons Inc, 1998, pp. 2883-2940.

- Wang Z and Fingas M. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *J Chromatogr A* 1997; 774: 51-78.
- Wang Z, Fingas M, Lambert P, Zeng G, Yang C, Hollebone B. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *J Chromatogr A* 2004; 1038: 201-214.
- Wang Z, Stout SA, Fingas M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environ For* 2006; 7: 105-146.
- Wynder EL and Hoffman D. Tobacco and tobacco smoke, studies in experimental carcinogenesis. Academic Press, New-York, 1967, 371 pp.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 2002; 33: 489-515.

molecular markers	FR	siphon	MRUp	MRDo-a	MRDo-b	MRDo-c	MRDo-d	MRDo-e
Aromatic hydrocarbons								
Na	0,86 ± 0,36	131	0,28 ± 0,24	0,25	13,14	0,80	17,87	0,60
C ₁ -Na	0,74 ± 0,68	160	0,06 ± 0,04	0,19	58,29	0,78	19,04	0,52
C ₂ -Na	1,45 ± 1,43	198	0,12 ± 0,09	0,40	165	1,09	51,66	0,66
C ₃ -Na	1,16 ± 1,15	90,64	0,09 ± 0,09	0,24	83,76	0,84	48,30	0,57
Bp	0,34 ± 0,09	61,56	0,04 ± 0,01	0,11	4,73	0,42	8,87	0,13
Acy	3,08 ± 0,93	28,90	0,96 ± 0,62	0,91	10,79	1,84	12,06	1,68
Ace	2,93 ± 2,92	338	0,31 ± 0,27	0,16	86,99	0,70	151	0,75
F	2,97 ± 2,01	432	0,68 ± 0,42	0,53	85,22	1,27	134	1,20
C ₁ -F	0,68 ± 0,36	65,27	0,18 ± 0,12	0,33	15,45	1,07	21,02	0,54
Pn	6,46 ± 3,63	725	2,83 ± 0,98	3,24	187	5,77	90,06	4,80
An	5,14 ± 2,02	211	2,05 ± 1,35	1,30	27,71	2,61	21,92	2,26
C ₁ -178	4,03 ± 2,11	149	1,29 ± 0,73	1,90	65,18	3,26	29,04	2,74
C ₂ -178	2,75 ± 1,24	64,24	0,75 ± 0,33	1,32	47,58	2,26	40,36	1,77
C ₃ -178	n.d.	19,12	n.d.	n.d.	20,03	0,62	17,87	0,37
Cdef	2,13 ± 1,22	74,13	0,44 ± 0,18	0,39	14,20	1,01	11,20	0,89
Ph-Na	1,53 ± 0,79	40,97	0,32 ± 0,18	0,40	13,50	0,78	11,86	0,80
Fl	27,89 ± 11,72	490	5,32 ± 1,73	9,00	182	17,51	89,13	18,88
Py	17,26 ± 7,69	297	3,43 ± 0,98	5,69	110	11,41	56,32	11,57
C ₁ -202	13,08 ± 6,10	226	2,99 ± 1,60	4,38	74,92	9,78	48,94	7,67
C ₂ -202	0,76 ± 1,53	n.d.	0,57 ± 0,80	1,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BaA	12,01 ± 4,83	168	2,09 ± 0,64	3,92	58,98	7,49	33,37	9,23
Tri	5,09 ± 2,69	18,83	0,68 ± 0,44	1,12	9,72	1,74	7,09	1,73
Ch	11,07 ± 3,66	130	2,08 ± 0,49	3,85	56,13	6,98	29,72	6,83
C ₁ -228	6,76 ± 2,07	55,11	1,04 ± 0,32	1,86	25,04	3,08	12,98	3,96
Bn	1,16 ± 0,31	8,91	0,20 ± 0,05	0,37	6,55	n.d.	3,41	0,49
BbF	14,06 ± 4,34	83,95	2,47 ± 0,50	4,79	61,62	8,43	32,03	6,83
BjF	3,17 ± 1,69	37,53	0,73 ± 0,02	0,83	14,89	2,80	14,86	6,48
BkF	5,87 ± 1,85	42,62	1,51 ± 0,69	1,86	24,61	3,30	13,19	7,99
BeP	11,83 ± 4,80	82,42	1,21 ± 0,71	2,98	48,27	7,34	26,98	6,01
BaP	8,96 ± 3,29	107	1,89 ± 1,09	1,61	29,80	5,37	20,55	2,94
Pe	2,60 ± 0,73	27,88	0,40 ± 0,23	0,56	9,15	1,26	6,45	0,90
IP	11,28 ± 3,57	68,72	2,32 ± 0,83	3,37	38,21	5,80	22,37	4,93
DhA	5,05 ± 1,58	22,75	0,95 ± 0,31	1,29	13,77	2,20	8,94	2,71
Bghi	8,50 ± 2,83	54,73	1,42 ± 0,28	2,64	30,59	4,67	17,17	3,54
n-Alkanes								
C ₁₄	0,09 ± 0,06	0,71	0,04 ± 0,01	0,07	n.d.	0,30	n.d.	0,02
C ₁₅	0,14 ± 0,06	1,08	0,09 ± 0,05	0,08	n.d.	0,50	n.d.	0,03
C ₁₆	0,17 ± 0,08	1,49	0,09 ± 0,04	0,06	n.d.	0,53	n.d.	0,03
C ₁₇	0,29 ± 0,21	2,00	0,27 ± 0,19	0,09	n.d.	0,72	n.d.	0,04
pristane	0,18 ± 0,14	3,27	0,14 ± 0,06	0,15	n.d.	0,73	n.d.	0,06
C ₁₈	0,22 ± 0,14	1,95	0,11 ± 0,05	0,08	n.d.	0,56	n.d.	0,04
phytane	0,15 ± 0,09	3,62	0,12 ± 0,08	0,08	n.d.	0,51	n.d.	0,03
C ₁₉	0,27 ± 0,20	1,86	0,12 ± 0,04	0,10	n.d.	0,71	n.d.	0,04

Na. Naphtalène ; Acy. Acénaphtylène ; Ace. Acénaphtène ; Bp. Biphényl ; F. fluorène ; Pn. Phénanthrène ; An. Anthracène ; Cdef. Cyclopenta(d,e,f)phenanthrène ; Ph-Na. Phenylnaphtalène ; Fl. Fluoranthène ; Py. Pyrène ; BaA. Benzo(a)anthracène ; Tri. Triphénylène ; Ch. Chrysène ; Bn. Binaphtyl ; BbF. Benzo(b)fluoranthène ; BjF. Benzo(j)fluoranthène ; BkF. Benzo(k)fluoranthène ; BeP. Benzo(e)pyrène ; BaP. Benzo(a)pyrène ; Pe. Pérylène ; IP. Indéno(1,2,3-cd)pyrène ; DhA. Dibenzo(a,h)anthracène ; Bghi. Benzo(g,h,i)pérylène.

molecular markers	FR	siphon	MRUp	MRDo-a	MRDo-b	MRDo-c	MRDo-d	MRDo-e
<i>n</i>-Alkanes (suite)								
C ₂₀	0,31 ± 0,23	1,68	0,10 ± 0,06	0,10	n.d.	0,57	n.d.	0,04
C ₂₁	0,34 ± 0,19	1,30	0,18 ± 0,10	0,17	n.d.	0,69	n.d.	0,05
C ₂₂	0,31 ± 0,11	1,53	0,17 ± 0,10	0,16	n.d.	0,59	n.d.	0,06
C ₂₃	0,34 ± 0,12	1,51	0,43 ± 0,25	0,29	n.d.	1,47	n.d.	0,07
C ₂₄	0,29 ± 0,08	1,49	0,21 ± 0,08	0,19	n.d.	0,68	n.d.	0,06
C ₂₅	0,62 ± 0,26	1,83	1,06 ± 0,40	0,57	n.d.	5,34	n.d.	0,09
C ₂₆	0,38 ± 0,07	1,10	0,33 ± 0,17	0,28	n.d.	0,90	n.d.	0,08
C ₂₇	1,32 ± 0,72	1,30	3,55 ± 0,43	1,70	n.d.	11,93	n.d.	0,13
C ₂₈	0,57 ± 0,12	2,13	0,37 ± 0,11	0,36	n.d.	1,04	n.d.	0,08
C ₂₉	1,47 ± 0,97	2,40	3,03 ± 0,47	1,92	n.d.	8,05	n.d.	0,15
C ₃₀	0,49 ± 0,12	1,98	0,27 ± 0,06	0,29	n.d.	0,80	n.d.	0,09
C ₃₁	1,14 ± 0,52	0,64	1,33 ± 0,80	1,21	n.d.	3,56	n.d.	0,14
C ₃₂	0,56 ± 0,15	0,75	0,25 ± 0,00	0,30	n.d.	0,68	n.d.	0,13
C ₃₃	0,73 ± 0,22	0,85	0,48 ± 0,23	0,54	n.d.	1,53	n.d.	0,12
C ₃₄	0,61 ± 0,14	1,01	0,20 ± 0,02	0,27	n.d.	0,47	n.d.	0,10
C ₃₅	0,61 ± 0,12	1,06	0,23 ± 0,10	0,31	n.d.	0,74	n.d.	0,10
C ₃₆	0,61 ± 0,11	1,17	0,19 ± 0,07	0,26	n.d.	0,62	n.d.	0,12
C ₃₇	0,61 ± 0,08	1,23	0,19 ± 0,06	0,26	n.d.	0,51	n.d.	0,12
C ₃₈	0,60 ± 0,18	1,34	0,16 ± 0,00	0,26	n.d.	0,72	n.d.	0,11
C ₃₉	0,68 ± 0,20	1,45	0,18 ± 0,06	0,38	n.d.	0,51	n.d.	0,13
C ₄₀	0,88 ± 0,18	1,67	0,19 ± 0,03	0,42	n.d.	0,32	n.d.	0,19
Hopanes								
17 α -trisinorhop	0,91 ± 0,81	1,15	0,10 ± 0,10	0,30	3,12	0,47	2,26	0,04
17 β -trisinorhop	0,96 ± 0,68	1,79	0,13 ± 0,12	0,30	4,33	0,55	3,01	0,05
17 α ,21 β -norhop	4,99 ± 4,87	6,41	0,48 ± 0,46	1,54	14,07	2,16	11,35	0,18
18 α -neonorhop	0,67 ± 0,34	1,37	0,10 ± 0,10	0,31	2,49	0,45	1,73	0,03
17 α ,21 β -hopane	5,03 ± 4,51	6,63	0,47 ± 0,44	1,36	16,34	2,30	10,97	0,21
22S-C ₃₁ -17 α ,21 β	3,10 ± 2,78	4,03	0,25 ± 0,24	0,82	9,83	1,34	6,29	0,11
22R-C ₃₁ -17 α ,21 β	2,16 ± 1,97	2,94	0,19 ± 0,19	0,68	6,50	1,05	5,55	0,09
Gammacerane	0,90 ± 1,08	1,02	0,07 ± 0,06	0,32	4,94	0,40	1,90	0,05
22S-C ₃₂ -17 α ,21 β	2,01 ± 1,81	2,43	0,16 ± 0,16	0,56	5,59	0,83	3,85	0,08
22R-C ₃₂ -17 α ,21 β	1,41 ± 1,24	2,00	0,12 ± 0,12	0,37	4,30	0,59	3,17	0,05
22S-C ₃₃ -17 α ,21 β	1,50 ± 1,31	2,09	0,12 ± 0,12	0,40	4,43	0,57	2,86	0,05
22R-C ₃₃ -17 α ,21 β	0,83 ± 0,53	1,67	0,07 ± 0,06	0,23	2,78	0,38	2,40	0,04
22S-C ₃₄ -17 α ,21 β	0,69 ± 0,30	1,37	0,07 ± 0,06	0,20	3,26	0,39	1,82	0,04
22R-C ₃₄ -17 α ,21 β	0,48 ± 0,21	1,31	0,05 ± 0,05	0,15	2,34	0,27	1,35	0,03
22S-C ₃₅ -17 α ,21 β	0,77 ± 0,30	1,44	0,07 ± 0,06	0,24	4,05	0,46	2,46	0,04
22R-C ₃₅ -17 α ,21 β	0,51 ± 0,23	0,95	0,05 ± 0,04	0,17	2,64	0,29	1,95	0,03
Tricyclic terpanes								
C ₂₀ tri	0,12	1,24	n.d.	n.d.	3,12	n.d.	2,69	n.d.
C ₂₁ tri	0,29	1,99	n.d.	n.d.	4,27	n.d.	3,29	n.d.
C ₂₂ tri	0,18	1,05	n.d.	n.d.	2,08	n.d.	2,13	n.d.
C ₂₃ tri	0,88	4,00	0,1 ± 0,00	n.d.	8,85	n.d.	7,32	n.d.
C ₂₄ tri	0,57	1,84	0,06 ± 0,00	n.d.	3,42	n.d.	2,81	n.d.
C ₂₅ tri (R et S)	0,32	0,77	0,04 ± 0,00	n.d.	3,26	n.d.	1,01	n.d.
C ₂₄ tétra	0,80	0,71	0,08 ± 0,00	n.d.	1,83	n.d.	1,14	n.d.
C ₂₆ tri (R et S)	0,21	0,49	0,03 ± 0,00	n.d.	1,58	n.d.	0,97	n.d.

tri: tricyclique; tetra: tétracyclique; 17 α : 17 α (H) ; trisinorhop : 22,29,30-trisinorhopane ; norhop : 30-norhopane ; 17 α ,21 β : 17 α (H),21 β (H) ; C₃₁ : homohopane ; C₃₂ : bishomohopane ; C₃₃ : trishomohopane; C₃₄: tetrakishomohopane; C₃₅: pentakishomohopane.

molecular markers	FR	siphon	MRUp	MRDo-a	MRDo-b	MRDo-c	MRDo-d	MRDo-e
Linear alkyl benzenes								
6-Ph-undecane	n.d.	n.d.	0,03 ± 0,03	n.d.	n.d.	0,16	n.d.	n.d.
5-Ph-undecane	n.d.	n.d.	0,06 ± 0,05	n.d.	n.d.	0,31	n.d.	n.d.
4-Ph-undecane	n.d.	n.d.	0,03 ± 0,02	n.d.	n.d.	0,20	n.d.	n.d.
3-Ph-undecane	n.d.	n.d.	0,01 ± 0,01	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.
6-Ph-dodecane	n.d.	n.d.	0,10 ± 0,09	n.d.	n.d.	0,37	n.d.	n.d.
5-Ph-dodecane	n.d.	n.d.	0,08 ± 0,07	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	n.d.
4-Ph-dodecane	n.d.	n.d.	0,04 ± 0,03	n.d.	n.d.	0,20	n.d.	n.d.
3-Ph-dodecane	n.d.	n.d.	0,02 ± 0,01	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.
6-Ph-tridecane	n.d.	n.d.	0,15 ± 0,14	n.d.	n.d.	0,41	n.d.	n.d.
5-Ph-tridecane	n.d.	n.d.	0,07 ± 0,06	n.d.	n.d.	0,23	n.d.	n.d.
4-Ph-tridecane	n.d.	n.d.	0,04 ± 0,03	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	n.d.
3-Ph-tridecane	n.d.	n.d.	0,02 ± 0,01	n.d.	n.d.	0,09	n.d.	n.d.
Steroids								
coprostanol	4,08 ± 2,30	2,36	1,11 ± 1,05	0,56	4,09	6,95	1,75	0,40
epi-coprostanol	0,43 ± 0,26	0,62	0,23 ± 0,21	0,06	0,64	0,52	0,45	n.d.
coprostanone	0,69 ± 0,66	2,35	0,14 ± 0,09	0,08	0,39	2,01	1,49	0,17
cholesterol	1,39 ± 1,00	0,89	1,64 ± 0,80	0,33	0,48	3,31	0,30	0,09
cholestanol	1,53 ± 1,42	n.d.	0,73 ± 0,54	0,19	0,78	1,65	0,97	n.d.
ethyl-coprostanol	1,65 ± 0,88	0,58	0,73 ± 0,67	0,33	1,18	2,52	0,94	0,13
sitosterol	1,86 ± 1,12	0,49	2,02 ± 0,31	0,99	0,33	7,45	0,64	0,09
stigmastanol	0,71 ± 0,76	0,26	0,60 ± 0,13	0,33	0,35	1,88	0,79	0,04
Degradation products of chlorophyll-a								
phytone	n.d.	n.d.	0,41 ± 0,10	0,51	n.d.	1,88	1,56	0,23
phytol	n.d.	n.d.	0,42 ± 0,16	0,54	n.d.	3,45	1,91	0,26
neophytadiene	n.d.	n.d.	0,04 ± 0,00	n.d.	n.d.	1,12	n.d.	n.d.
phyta-1,3(Z)-diene	n.d.	n.d.	0,02 ± 0,00	n.d.	n.d.	0,45	n.d.	n.d.
phyta-1,3(E)-diene	n.d.	n.d.	0,12 ± 0,00	n.d.	n.d.	2,31	n.d.	n.d.
n-Alkanols								
C _{12:0}	0,99 ± 0,06	1,33	0,22 ± 0,05	0,28	1,23	0,79	0,96	0,26
C _{14:0}	0,19 ± 0,38	n.d.	0,26 ± 0,04	0,31	n.d.	1,20	n.d.	0,21
C _{15:0}	0,24 ± 0,47	n.d.	0,34 ± 0,09	0,37	n.d.	1,45	n.d.	n.d.
C _{16:0}	1,73 ± 0,36	2,06	0,58 ± 0,14	0,46	2,21	2,16	1,34	0,32
C _{17:0}	n.d.	n.d.	0,19 ± 0,09	n.d.	n.d.	0,92	n.d.	n.d.
C _{18:0}	1,42 ± 0,24	1,34	0,42 ± 0,07	0,44	2,14	1,41	1,43	0,25
C _{20:0}	n.d.	n.d.	0,36 ± 0,16	0,39	n.d.	1,03	0,89	n.d.
C _{21:0}	n.d.	n.d.	0,28 ± 0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{22:0}	1,55 ± 0,71	n.d.	1,97 ± 1,19	1,23	n.d.	22,00	1,95	0,21
C _{23:0}	0,35 ± 0,70	n.d.	0,39 ± 0,20	0,34	n.d.	1,17	0,61	n.d.
C _{24:0}	3,33 ± 1,56	n.d.	2,64 ± 0,66	4,40	n.d.	21,31	3,91	n.d.
C _{25:0}	n.d.	n.d.	0,62 ± 0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C _{26:0}	1,81 ± 2,70	n.d.	5,70 ± 1,97	11,34	n.d.	35,03	10,60	0,51
C _{28:0}	1,12 ± 2,24	n.d.	4,02 ± 1,16	7,70	n.d.	17,50	8,42	n.d.
C _{30:0}	n.d.	n.d.	3,64 ± 0,56	6,07	n.d.	13,72	9,42	0,57

Ph: Phényl.

molecular markers	FR	siphon	MRUp	MRDo-a	MRDo-b	MRDo-c	MRDo-d	MRDo-e
<i>n</i>-Alkanoic acids								
C _{12:0}	0,83 ± 0,11	n.d.	0,17 ± 0,02	0,26	n.d.	0,52	0,98	0,21
C _{14:0}	1,05 ± 0,14	n.d.	0,24 ± 0,01	0,36	n.d.	0,78	0,90	0,24
C _{15:0}	0,80 ± 0,05	1,04	0,16 ± 0,06	0,31	n.d.	0,66	n.d.	0,20
C _{16:0}	5,26 ± 0,77	21,88	1,24 ± 0,06	2,07	2,39	4,61	3,18	2,19
C _{17:0}	0,27 ± 0,54	1,03	0,12 ± 0,01	0,20	0,68	0,66	1,57	0,26
C _{18:0}	7,41 ± 1,67	16,82	1,11 ± 1,10	2,40	3,27	5,42	5,68	2,74
C _{20:0}	n.d.	n.d.	0,12 ± 0,00	n.d.	n.d.	0,92	n.d.	n.d.
Polycyclic Aromatic Ketones								
fluorenone	1,57 ± 0,49	44,93	0,21 ± 0,06	0,50	102,42	1,01	42,33	1,09
anthrone	0,01 ± 0,03	5,86	n.d.	0,08	3,08	n.d.	6,73	0,38
naphthopyranone	n.d.	2,83	n.d.	n.d.	10,01	n.d.	6,25	0,09
anthraquinone	2,13 ± 0,86	61,15	0,63 ± 0,00	0,50	47,86	1,16	13,33	2,33
Cdef-one	0,78 ± 0,21	5,10	0,21 ± 0,00	0,35	5,32	0,52	2,62	0,69
phenindione	n.d.	6,97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
phenanthropyranone	n.d.	1,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzanthrone	5,23 ± 1,23	42,58	0,75 ± 0,00	1,93	25,31	2,81	17,69	4,98
qui M = 258 g/mol	0,53 ± 0,36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,92	0,87
M = 254 g/mol	1,23 ± 1,42	24,49	n.d.	n.d.	12,89	1,64	7,16	3,24
m = 280 g/mol	n.d.	14,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,96	1,48
qui M = 282 g/mol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,19
Oxarenes								
DBF	3,37 ± 2,89	366,47	0,15 ± 0,12	0,37	133,95	1,89	169,86	0,75
C ₁ -DBF	3,69 ± 2,66	229,87	0,33 ± 0,27	0,66	94,58	1,91	165,38	1,36
BNF	6,16 ± 2,44	119,48	1,13 ± 0,61	1,56	35,90	3,41	22,84	3,64
C ₁ -PF	1,48 ± 0,84	18,48	0,41 ± 0,18	0,55	7,87	0,73	5,14	0,81
PyF	1,31 ± 0,39	10,70	0,23 ± 0,11	0,21	7,55	0,38	1,74	0,30
Azaarenes and nitrogenated PAH								
carbazole	0,31 ± 0,63	17,76	0,12 ± 0,14	0,11	n.d.	0,04	n.d.	0,06
azafluoranthene	n.d.	2,82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
benzocarbazole	0,38 ± 0,39	12,01	0,13 ± 0,12	0,10	4,57	0,27	0,94	0,18
benzoacridine	0,48 ± 0,23	11,77	0,16 ± 0,00	n.d.	3,03	n.d.	n.d.	0,32
cyano An	n.d.	3,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Thiaarenes								
DBT	0,48 ± 0,17	47,78	0,04 ± 0,04	0,04	22,38	n.d.	29,58	0,08
C ₁ -DBT	n.d.	14,48	n.d.	n.d.	8,31	n.d.	24,43	0,02
C ₂ -DBT	n.d.	19,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,27	n.d.
C ₂ -NaT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,31	n.d.	n.d.	n.d.
BNT	2,79 ± 0,91	26,61	0,51 ± 0,58	0,66	16,76	1,51	4,33	0,88
sulfobenzide	0,61 ± 0,18	7,90	0,35 ± 0,00	0,54	n.d.	0,82	3,64	0,59

Cdef-one: Cyclopenta(def)phenanthrene; qui: quinone; DBF: dibenzofurane; BNF: Benzonaphtofurane; PF: phénanthrofurane; PyF: Pyrenofurane; cyano An: cyanoanthracène; DBT: dibenzothiophène; NaT: Naphtothiophène; BNT: Benzonaphtothiophène

Table IV. 28 : Quantification (µg/g) des marqueurs moléculaires dans les sédiments de la Fensch (Fo2), du siphon et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.

IV.4. Etude du transfert de pollution en mode dynamique.

Lors de la première phase de prélèvement de sédiments à la confluence entre la Fensch et la Moselle, en janvier 2004, des matières en suspension provenant des trois points de prélèvement Fensch, Moselle amont et Moselle aval ont été échantillonnées (Figure III.2). L'objectif de cet échantillonnage était de compléter les données acquises sur l'évolution de la composition de la fraction lipidique des sédiments par l'analyse des signatures moléculaires enregistrées dans les matières en suspension.

IV.4.1. Introduction.

Le carbone organique associé aux matières en suspension (MES) est un composant important du cycle du carbone notamment en tant que vecteur d'énergie au sein des chaînes trophiques des écosystèmes fluviaux (Cummins, 1974). La qualité de cette ressource en carbone associée aux MES, essentielle pour des groupes variés de détritivores, est fonction de la taille des particules et de la nature chimique de la matière organique (Cummins, 1973 ; 1979). Les contaminants organiques émis par les activités humaines sous forme, par exemple de produits de combustion et/ou de dérivés pétrogénétiques, s'associent à la matière organique (MO) des MES ce qui modifie la nature chimique des composés présents dans les MES et entraîne un stress chimique pour les organismes consommant cette MO.

Une bonne connaissance de la composition moléculaire des MES permet (1) une meilleure compréhension des changements affectant les composés organiques naturels lors des processus biogéochimiques (Mills et al., 2003), (2) de mesurer l'impact des activités anthropiques sur la composition de la MO des MES et (3) de déterminer la qualité de cette ressource pour les animaux détritivores des écosystèmes fluviaux (Cummins, 1988 ; Meyer et al., 1988). L'approche utilisant les marqueurs moléculaires via l'analyse des lipides ou des dérivés de la lignine, a été largement appliquée à l'étude des environnements marins et lacustres (Johns et al., 1977 ; Hedges et al., 1982 ; Meyers, 1997 ; Volkman et al., 1980). Elle a aussi été appliquée à l'analyse des acides aminés et des mono- et poly-saccharides dans les MES de l'Indus (Ittekkot et Arain, 1986) ainsi qu'à l'analyse des dérivés phénoliques présents dans les MES de l'Amazone (Hedges et al., 1986).

Cette approche moléculaire basée sur l'analyse de la fraction lipidique des MES est appliquée au cas de la confluence entre la Fensch et la Moselle. Cette étude permet de compléter les résultats déjà obtenus via l'analyse de la matière organique sédimentaire en étudiant le transfert de pollution dans la phase liquide.

IV.4.2. Résultats.

IV.4.2.a. Composition globale de la MOE.

La matière organique extractible (MOE) représente 0,93 % des MES prélevées dans la Fensch au niveau du point d'échantillonnage situé en amont du siphon. Cette MOE est principalement composée d'hydrocarbures aliphatiques (43,1 %). Les composés polaires et les hydrocarbures aromatiques représentent 29,6 et 27,3 % de la MOE, respectivement (Table IV.29).

	% MOE	% MOE quantifiée	% pol (/MOE)	% aro (/MOE)	% ali (/MOE)	% macro (/MOE)
Fensch	0,93	36,7	29,6	27,3	43,1	0,0
Moselle amont	0,27	28,7	50,0	13,1	36,9	0,0
Moselle aval	0,43	27,2	44,2	22,4	33,5	0,0

Table IV. 29 : Quantité de matière organique extractible et composition de cette MOE dans les MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.

Dans la Moselle en amont de la confluence, la MOE représente 0,27 % des MES. Elle est principalement composée de composés polaires (50,0 %) et d'hydrocarbures aliphatiques (36,9 %). Les hydrocarbures aromatiques représentent 13,1 % de la MOE (Table IV.29). La confluence avec la Fensch multiplie par 1,6 la teneur en MOE des MES de la Moselle et modifie sa composition chimique. La teneur en composés polaires diminue de 12 % et la teneur en hydrocarbures aliphatiques diminue de 9 % alors que la teneur en hydrocarbures aromatiques augmente de 71 % (Table IV.29).

molécule	Fensch	Moselle amont	Moselle aval	molécule	Fensch	Moselle amont	Moselle aval
Hydrocarbures aromatiques polycycliques							
Na	1,19	0,17	0,21	C ₂ -202	1,50	0,44	0,00
C ₁ -Na	0,91	0,29	0,41	BaA	4,02	0,68	0,90
C ₂ -Na	1,46	0,62	0,00	Tri	1,56	0,56	0,52
Acy	1,52	0,44	0,40	Ch	2,38	0,29	0,54
Ace	1,60	0,79	1,04	C ₁ -228	1,21	0,21	0,30
Bp	1,26	0,56	0,84	C ₂ -228	0,00	0,16	0,00
F	1,64	0,76	0,96	BbF	3,01	0,63	0,78
Pn	2,67	0,28	0,58	BjF	2,01	0,57	0,62
An	2,57	0,46	0,56	BkF	1,70	0,35	0,44
C ₁ -178	1,57	0,36	0,64	BeP	3,73	0,90	1,01
C ₂ -178	2,09	0,76	0,97	BaP	3,73	0,82	0,93
C ₃ -178	1,35	0,68	0,45	Pe	1,02	0,15	0,25
Cdef	0,38	0,05	0,07	IP	3,37	0,76	0,87
Fl	6,27	0,71	1,38	DhA	1,36	0,45	0,41
Py	4,99	0,87	1,40	Bghi	2,43	0,50	0,62
C ₁ -202	2,72	0,66	0,86				
n-Alcanes							
C ₁₄	1,79	0,47	0,45	C ₂₇	4,73	2,59	3,28
C ₁₅	1,19	0,33	0,42	C ₂₈	1,92	1,00	0,86
C ₁₆	12,61	3,25	5,53	C ₂₉	6,89	3,87	4,46
C ₁₇	9,06	2,80	2,71	C ₃₀	2,38	0,82	0,79
pristane	3,46	1,00	1,83	C ₃₁	5,51	3,44	3,68
C ₁₈	25,64	9,15	11,93	C ₃₂	2,90	1,02	0,97
phytane	7,95	2,44	2,85	C ₃₃	3,27	1,78	1,74
C ₁₉	31,46	10,02	8,80	C ₃₄	2,79	0,97	0,73
C ₂₀	45,37	18,00	16,93	C ₃₅	2,90	1,04	0,95
C ₂₁	29,57	12,87	11,14	C ₃₆	4,53	1,90	1,22
C ₂₂	23,61	9,82	8,06	C ₃₇	2,37	0,73	0,65
C ₂₃	8,45	3,92	3,96	C ₃₈	2,78	0,75	0,58
C ₂₄	5,04	1,99	1,65	C ₃₉	0,85	0,51	0,40
C ₂₅	3,29	1,28	1,48	C ₄₀	0,37	0,22	0,17
C ₂₆	2,36	1,22	1,04				
Terpanes tri et tétracycliques							
C ₂₀ tri	0,40	0,22	0,25	C ₂₆ tri (R)	0,17	0,05	0,07
C ₂₁ tri	0,30	0,20	0,16	C ₂₆ tri (S)	0,16	0,04	0,06
C ₂₃ tri	0,98	0,63	0,66	C ₂₈ tri (R)	0,12	0,02	0,06
C ₂₄ tri	0,41	0,20	0,23	C ₂₈ tri (S)	0,13	0,01	0,07
C ₂₅ tri (R et S)	0,41	0,10	0,19	C ₂₉ tri (R)	0,18	0,03	0,08
C ₂₄ tétra	0,72	0,34	0,36	C ₂₉ tri (S)	0,16	0,03	0,04
UCM	2356	445	739				

Na : Naphtalène ; Acy : Acénaphthylène ; Ace : Acénaphthène ; Bp : Biphényle ; F : fluorène ; Pn : Phénanthrène ; An : Anthracène ; Cdef : Cyclopenta(d,e,f)phenanthrène ; Fl : Fluoranthène ; Py : Pyrène ; BaA : Benzo(a)anthracène ; Tri : Triphénylène ; Ch : Chrysène ; BbF : Benzo(b)fluoranthène ; BjF : Benzo(j)fluoranthène ; BkF : Benzo(k)fluoranthène ; BeP : Benzo(e)pyrène ; BaP : Benzo(a)pyrène ; Pe : Perylène ; IP : Indéno(1,2,3-cd)pyrène ; DhA : Dibenzo(a,h)anthracène ; Bghi : Benzo(g,h,i)perylène.

molécule	Fensch	Moselle amont	Moselle aval	molécule	Fensch	Moselle amont	Moselle aval
Hopanes							
17 α -22,29,30-trisnorhop	1,02	0,18	0,25	22S-C ₃₂ -17 α ,21 β	1,89	0,17	0,39
17 β -22,29,30-trisnorhop	1,03	0,16	0,33	22R-C ₃₂ -17 α ,21 β	1,22	0,14	0,25
17 α ,21 β -30-norhop	4,42	0,43	1,07	22S-C ₃₃ -17 α ,21 β	1,38	0,12	0,28
18 α -30-neonorhop	0,96	0,09	0,22	22R-C ₃₃ -17 α ,21 β	0,93	0,07	0,20
17 α ,21 β -hop	5,03	0,48	1,15	22S-C ₃₄ -17 α ,21 β	0,90	0,08	0,15
22S-C ₃₁ -17 α ,21 β	2,93	0,23	0,60	22R-C ₃₄ -17 α ,21 β	0,54	0,06	0,12
22R-C ₃₁ -17 α ,21 β	1,89	0,19	0,42	22S-C ₃₅ -17 α ,21 β	0,89	0,06	0,17
Gammacérane	0,56	0,05	0,11	22R-C ₃₅ -17 α ,21 β	0,52	0,06	0,13
Acides <i>n</i>-alcanoïques							
C _{10:0}	1,58	2,02	5,68	C _{17:0}	2,13	1,06	1,59
<i>i</i> -C _{11:0}	0,21	0,12	0,10	C _{18:2ω6}	1,99	0,47	0,54
<i>a</i> -C _{11:0}	0,21	0,12	0,10	C _{18:1ω9}	24,08	2,31	5,71
C _{11:0}	0,49	0,43	0,65	C _{18:1ω7}	5,01	0,79	1,66
C _{12:0}	5,52	4,83	12,03	C _{18:1ω5}	2,85	0,33	0,26
<i>i</i> -C _{13:0}	0,21	0,25	0,39	C _{18:0}	28,97	10,34	19,03
<i>a</i> -C _{13:0}	0,21	0,25	0,37	C _{19:0}	2,02	1,06	1,12
C _{13:0}	0,70	0,48	0,81	C _{20:0}	5,71	2,03	2,98
C _{14:0}	6,35	4,52	8,16	C _{21:0}	2,29	1,13	1,21
<i>i</i> -C _{15:0}	1,50	0,79	1,16	C _{22:0}	9,77	2,60	4,60
<i>a</i> -C _{15:0}	1,20	0,93	1,26	C _{23:0}	4,17	2,24	3,20
C _{15:0}	2,52	2,26	2,80	C _{24:0}	13,79	4,63	7,50
C _{16:1ω7}	2,78	1,85	2,58	C _{25:0}	3,52	1,77	2,05
C _{16:1ω5}	7,74	1,08	1,82	C _{26:0}	6,03	3,90	4,82
C _{16:0}	49,81	15,47	29,72	C _{27:0}	1,59	0,95	1,36
<i>i</i> -C _{17:0}	1,08	0,50	0,69	C _{28:0}	4,94	3,31	3,66
<i>a</i> -C _{17:0}	1,38	0,67	0,92	C _{30:0}	1,59	2,35	2,34
Cétones aromatiques							
fluorénone	3,40	0,82	0,86	benzanthrone	3,76	0,90	0,98
anthraquinone	1,41	0,28	0,36	M=254 g/mol	0,76	0,45	0,35
Cdef-one	0,85	0,29	0,29				
Azaarènes							
azafluorène	0,87	0,33	0,31	benzocarbazole	0,65	0,07	0,15
benzoacridine	0,84	0,07	0,12				
Thiaarènes							
DBT	0,53	0,24	0,21	BNT	0,94	0,28	0,27
Oxaarènes							
DBF	3,40	1,63	2,32	BNF	0,99	0,22	0,29
C ₁ -DBF	0,83	0,35	0,44	C ₁ -PnF	0,35	0,15	0,14
Produits de dégradation de la chlorophylle							
phytone	1,77	2,26	2,25	phytol	0,00	0,70	0,68
Plastifiants							
acide terphthalique	2,48	0,27	0,43				

Pour les hopanes. Hop : hopane ; C₃₁ : homohopane ; C₃₂ : bishomohopane ; C₃₃ : trishomohopane ; C₃₄ : tetrakishomohopane ; C₃₅ : pentakishomohopane.

Pour les composés aromatiques hétéroatomiques. Cdef-one : Cyclopenta(d,e,f)phénanthrénone; DBT: dibenzothiophène; BNT: benzonaphtothiophène; DBF: dibenzofurane; BNF: benzonaphtofurane; PnF: phénanthrofurane

molécule	Fensch	Moselle amont	Moselle aval	molécule	Fensch	Moselle amont	Moselle aval
<i>n</i>-Alcanols							
C _{10:0}	0,95	0,36	0,28	C _{15:0}	1,60	0,45	0,43
C _{11:0}	0,61	0,36	0,28	iso C _{16:0}	0,99	0,49	0,48
iso C _{12:0}	1,00	0,52	0,48	C _{16:1}	1,34	0,36	0,28
iso C _{13:0}	0,94	0,53	0,58	C _{16:0}	9,16	3,72	4,29
iso C _{13:0}	1,09	0,61	0,75	iso C _{17:0}	0,61	0,36	0,28
C _{12:0}	2,77	1,73	2,19	iso C _{17:0}	0,61	0,36	0,28
iso C _{13:0}	1,25	0,72	0,87	C _{17:0}	0,67	0,55	0,28
iso C _{13:0}	2,03	1,12	1,58	C _{18:1}	1,23	0,36	0,28
iso C _{14:0}	0,94	0,50	0,64	C _{18:0}	10,29	3,04	3,67
iso C _{14:0}	1,16	0,63	0,78	iso C _{20:0}	1,94	0,92	1,38
iso C _{14:0}	1,14	0,60	0,71	C _{19:0}	1,03	0,59	0,45
C _{13:0}	1,41	0,87	0,97	C _{20:0}	3,09	1,05	1,15
iso C _{14:0}	0,61	0,36	0,66	C _{21:0}	1,04	0,55	0,52
iso C _{14:0}	0,61	0,56	0,68	C _{22:0}	3,69	1,79	1,95
iso C _{15:0}	1,11	0,50	0,68	C _{23:0}	1,24	0,54	0,55
iso C _{15:0}	0,93	0,52	0,72	C _{24:0}	4,61	1,97	2,38
iso C _{14:0}	0,61	0,36	0,28	C _{25:0}	2,09	0,88	0,49
iso C _{15:0}	1,10	0,54	0,72	C _{26:0}	13,04	12,86	14,44
C _{14:0}	3,93	2,15	3,47	C _{27:0}	1,91	0,92	0,89
iso C _{15:0}	1,38	0,74	0,89	C _{28:0}	9,83	6,62	7,51
iso C _{16:0}	1,06	0,57	1,00	C _{29:0}	2,06	1,15	1,00
iso C _{15:0}	1,17	0,36	0,28	C _{30:0}	6,31	4,08	4,40
iso C _{15:0}	0,61	0,36	0,28	C _{32:0}	4,49	1,64	1,37
Stéroïdes							
cop	87,71	8,36	15,90	campé	13,94	2,29	3,10
epicop	3,63	1,42	1,37	C ₂₉ stanol	1,00	4,57	4,87
cop-one	11,55	3,02	5,11	stigm	31,40	3,88	6,02
chol	85,45	7,88	16,47	24-Etcop-one	7,63	3,78	4,97
chol.a	14,03	3,92	4,79	sito	51,87	8,86	13,19
brassi	13,29	1,36	2,40	stigm.a	11,39	5,41	5,77
24-Etcop	34,30	7,26	10,36				

Iso : isomère ; cop : coprostanol ; cop-one : coprostanone ; chol : cholestérol ; chol.a : cholestanol ; brassi : brassicestérol ; campé : campéstérol ; stigm : stigmastérol ; sito : sitostérol ; stigm.a : stigmastanol

Table IV. 30 : Quantification (µg/g) des marqueurs moléculaires dans les MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.

IV.4.2.b. Les hydrocarbures aromatiques.

Fensch. La distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques est centrée sur les composés de haut poids moléculaire (HPM). Ces composés représentent 70,5 % des hydrocarbures aromatiques. De plus la distribution est dominée par les molécules non substituées (81,0 % des hydrocarbures aromatiques). Les molécules majoritaires sont le fluoranthène (6,27 µg/g) et le pyrène (4,99 µg/g) (Table IV.30). Cette distribution est caractéristique de produits issus des procédés de combustion comme le montre le rapport petro/petro+pyro calculé à partir de la classification des HAP décrite par Stout et al., 2004 et qui vaut 0,32. Dans ces MES, la somme des 16 HAP figurant sur la liste de l'agence américaine pour l'environnement (US-EPA) est de 44,45 µg/g et la somme des 8 HAP figurant sur la liste de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) est de 24,27 µg/g (Table IV.30).

Moselle Amont. La fraction aromatique de la MOE est plus riche en composés de bas poids moléculaire (38,6 % des hydrocarbures aromatiques) et en molécules portant des groupements alkyles (26,2 % des hydrocarbures aromatiques) que la fraction aromatique de la MOE des MES de la Fensch. Cette distribution souligne l'importance de l'apport de MO pétrogénétique soulignée par le rapport petro/petro+pyro qui vaut 0,48. Dans ces MES, la somme des 16 HAP (US-EPA) est de 8,96 µg/g et la somme des 8 HAP (DCE) est de 4,40 µg/g (Table IV.30).

Moselle Aval. La confluence avec la Fensch modifie légèrement la distribution des HAP dans les MES de la Moselle. Les proportions de molécules de BPM et de composés alkylés diminuent légèrement pour atteindre 37,2 et 19,1 % des hydrocarbures aromatiques, respectivement. Le mélange des MES provenant de la Moselle et de la Fensch est aussi souligné par le rapport petro/petro+pyro qui diminue, atteignant 0,43. Le mélange des MES de la Fensch et de la Moselle a, non seulement, une influence qualitative (distribution) mais aussi quantitative. La somme des 16 HAP (US-EPA) est de 12,04 µg/g soit une augmentation de 134 % et la somme des 8 HAP (DCE) est de 5,80 µg/g soit une augmentation de 132 % (Table IV.30).

Les rapports entre HAP de même masse moléculaire peuvent donner des informations quant à l'origine de ces molécules. Les rapports fluoranthène (Fl) sur Fl plus pyrène (Fl/Fl+Py), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) sur benzo(g,h,i)pérylène (Bgghi) plus IP (IP/IP+Bghi)

et 1,7 diméthylphénanthrène (DMP) sur 1,7 DMP plus 2,6 DMP (1,7/1,7+2,6 DMP) ont été calculés et comparés aux valeurs de différentes sources obtenues dans la littérature (Yunker et al., 2002) (Table IV.31). L'utilisation de ces rapports a été décrite et commentée dans les parties précédentes. Ces valeurs ont été reportées sur deux diagrammes permettant leur représentation en deux dimensions (Figure IV.37). Les points correspondants à la Fensch sont localisés proches des points correspondants aux poussières urbaines, aux particules atmosphériques urbaines et aux goudrons de houille. Les hydrocarbures aromatiques des MES prélevés dans la Moselle en amont de la confluence, semblent être principalement hérités de la combustion de dérivés pétroliers. La confluence entre les deux rivières induit un mélange de ces deux contributions ce qui se traduit sur ces deux diagrammes par la localisation médiane du point représentatif de la Moselle aval.

		Fensch	Moselle amont	Moselle aval
HAP	1,7/1,7+2,6 DMP	0,65	0,67	0,64
	Fl/Fl+Py	0,55	0,40	0,48
	IP/IP+Bghi	0,51	0,47	0,49
<i>n</i> -Alcanes	CPI BPM	0,72	0,72	0,62
	CPI HPM	2,03	2,60	3,30
	22S/(22R+22S) C ₃₁	0,61	0,55	0,59
	22S/(22R+22S) C ₃₂	0,61	0,56	0,61
Hopanes	22S/(22R+22S) C ₃₃	0,60	0,61	0,58
	22S/(22R+22S) C ₃₄	0,62	0,57	0,56
	22S/(22R+22S) C ₃₅	0,63	0,50	0,57
Hop/ <i>n</i> -alc		0,10	0,03	0,06
Stéroïdes	cop/chol	1,03	1,06	0,97
Acides <i>n</i> -alcanoïques	CPI _{BPM}	11,74	7,03	10,71
	CPI _{HPM}	2,99	2,37	2,63
<i>n</i> -Alcanols	CPI _{BPM}	5,10	3,90	5,73
	CPI _{HPM}	4,50	6,75	8,91

Fl/Fl+Py : fluoranthène/(fluoranthène + pyrène)

IP: indéno(1,2,3-cd)pyrène

Bghi : benzo(g,h,i)pérylène

DMP : diméthylphénanthrène

cop/chol : coprostanol/cholestérol

Table IV. 31 : Rapports calculés sur les HAP, les hydrocarbures aliphatiques et les composés polaires pour les MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.

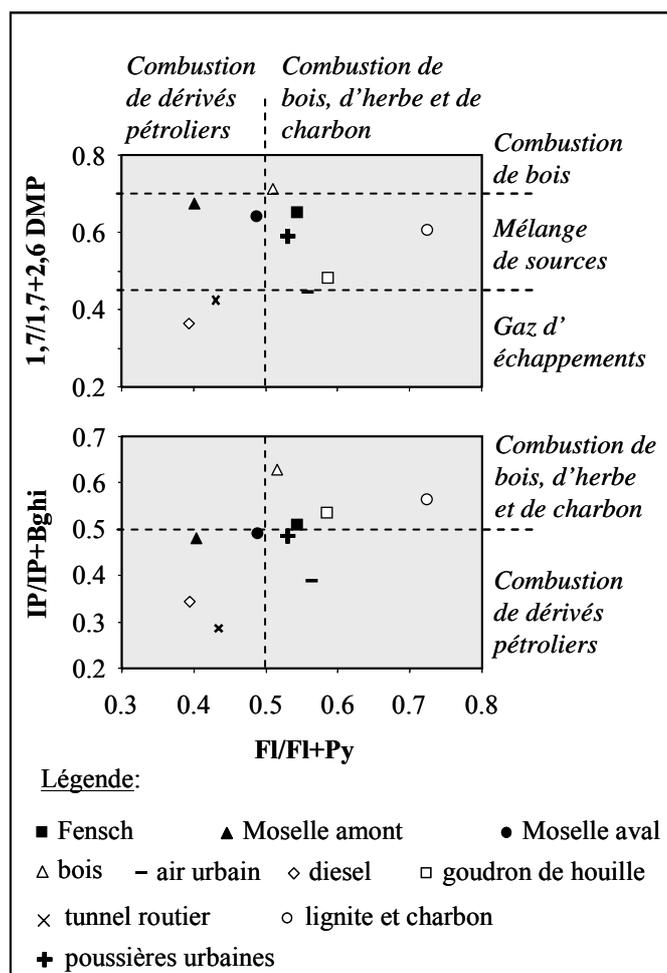


Figure IV. 37 : Diagrammes représentant les valeurs obtenues pour les rapports entre hydrocarbures aromatiques. Représentation des MES et de sources potentielles de matières organiques.

IV.4.2.c. Les hydrocarbures aliphatiques.

Fensch. Les hydrocarbures aliphatiques de la MOE des MES de la Fensch sont dominés par une UCM intense présentant une distribution bimodale (Figure IV.38) proche de celle retrouvée dans les sédiments du siphon. Elle est composée d'une partie légère localisée entre le n -C₁₇ et le n -C₂₄ et d'une partie lourde localisée entre le n -C₂₄ et la fin du chromatogramme. Les molécules résolues par la colonne chromatographiques sont majoritairement des n -alcanes (89,4 %) (Figure IV.38) ayant moins de 24 atomes de carbone (80,5 % des n -alcanes). Les n -alcanes de haut poids moléculaire présentent une faible prépondérance impaire ($CPI_{24-35} = 2,03$) et sont très faiblement abondant (Table IV.31) ce qui souligne une faible contribution des végétaux supérieurs. En revanche, les marqueurs moléculaires pétroliers (MMP) sont abondants et confirment la contribution majeure de

produits issus de la distillation de bruts pétroliers. Leur distribution est dominée par les hopanes qui représentent 86,3 % des MMP analysés avec une distribution identique à celle rencontrée dans les différents sédiments de Fensch (Figures IV.38).

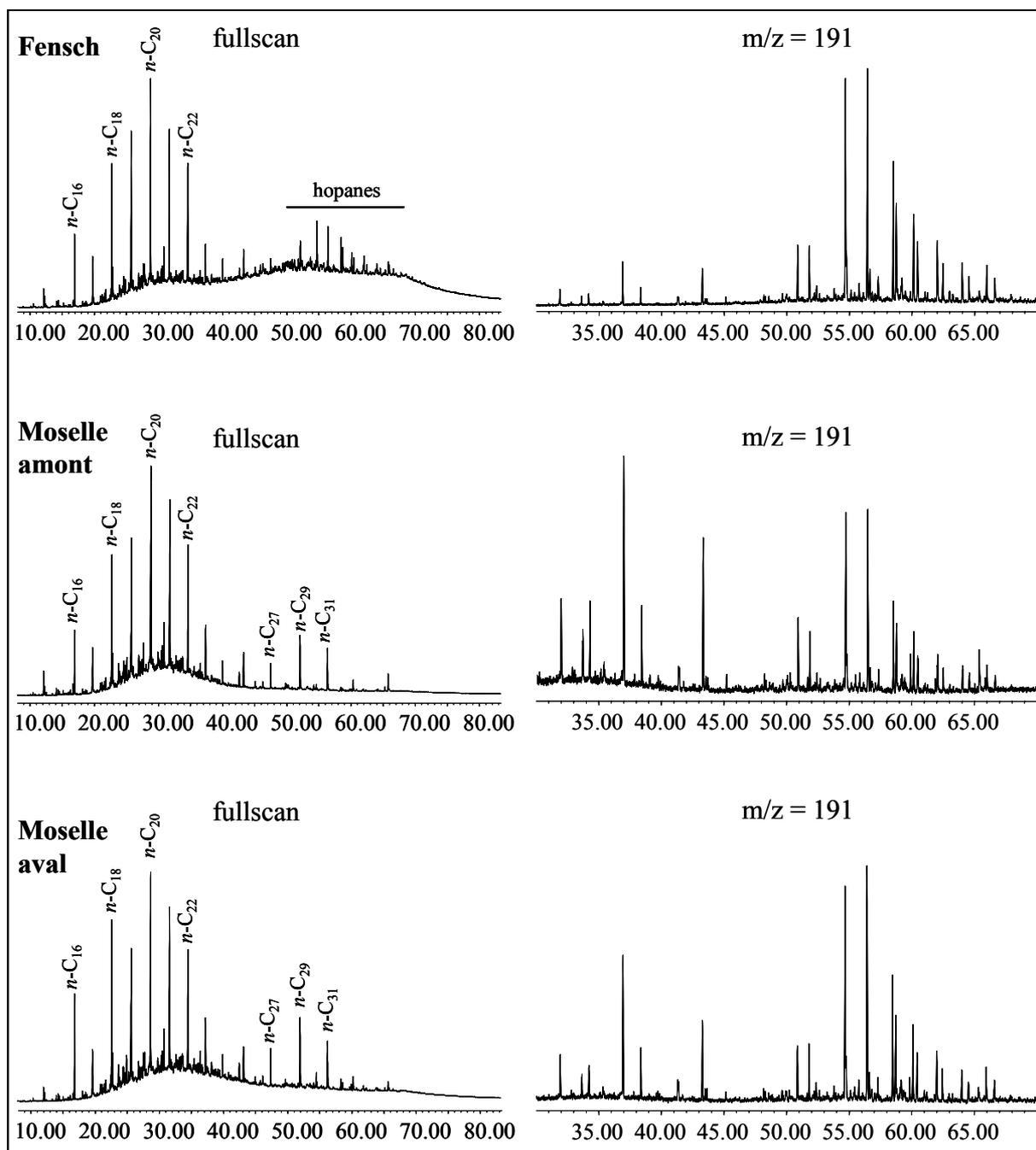


Figure IV. 38 : Chromatogrammes (fullscan) des fractions aliphatiques et distributions des terpanes tri et pentacycliques ($m/z = 191$) des MES de la Fensch et de la Moselle en amont et en aval de la confluence.

Moselle Amont. Dans les MES de la Moselle amont, les hydrocarbures aliphatiques sont dominés par une UCM intense présentant une distribution monomodale (Figure IV.38).

Elle correspond à la fraction de BPM de l'UCM bimodale décrite dans les MES de la Fensch. Les molécules résolues sont majoritairement des *n*-alcanes (95,7 %) (Table IV.30) ayant moins de 24 atomes de carbone (76,7 % des *n*-alcanes). La valeur du CPI_{12-24} égale à 0,72 souligne l'absence d'une prépondérance paire pour les *n*-alcanes légers (Table IV.31). En revanche, une légère prépondérance impaire ($CPI_{24-35} = 2,60$) pour les *n*-alcanes lourds, plus marquée que dans le cas des MES de la Fensch, suggère une contribution plus forte de cire cuticulaire de végétaux supérieurs. La distribution des MMP est dominée par le terpane tricyclique en C_{23} (0,63 $\mu\text{g/g}$) cependant les hopanes restent majoritaires, puisque plus nombreux et représentent 57,8 % des MMP (Figure IV.38).

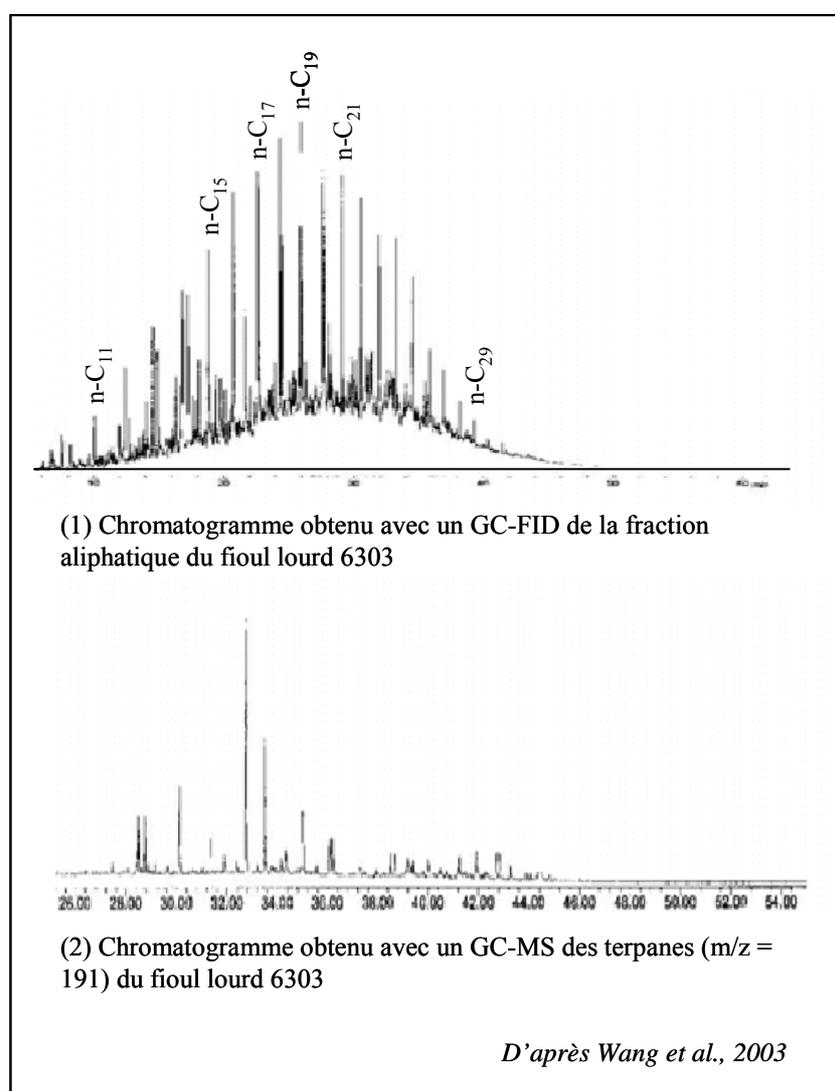


Figure IV. 39 : Chromatogramme en fullscan (1) et distribution des terpanes tri et pentacycliques du fioul lourd 6303 (d'après Wang et al., 2003).

La forme de l'UCM et la distribution des *n*-alcanes possédant 14 à 24 atomes de carbone sont proches de celles décrites pour un fioul lourd (Wang et al., 2003). La distribution des MMP est également proche de celle décrite pour ce type de fioul si ce n'est la plus forte proportion de hopanes dans les MES (Figure IV.39). Il semble donc que la fraction aliphatique des MES de la Moselle amont soit héritée d'un mélange de fioul lourd et, dans une moindre mesure, de résidus issus de la dégradation des végétaux supérieurs.

Moselle Aval. La confluence avec la Fensch implique une modification notable de la signature des hydrocarbures aliphatiques issus des MES de la Moselle. La distribution résultante caractérise le mélange des deux contributions (Fensch et Moselle). La proportion de l'UCM de haut poids moléculaire quasi inexistante avant la confluence dans la Moselle, apparaît clairement après la confluence (Figure IV.38). Le mélange des MES induit une augmentation de la proportion de MMP par rapport à la proportion des *n*-alcanes avec un rapport hopanes sur *n*-alcanes multiplié par deux (Table IV.31).

IV.4.2.d. Les composés polaires.

Fensch. La fraction polaire des MES de la Fensch est majoritairement composée de stéroïdes (52,0 %) dont la molécule majoritaire est le coprostanol (23,9 % - 87,71 µg/g) (Table IV.25). Dans cet échantillon, le rapport cop/chol, égal à 1,03 (Table IV.31), révèle une contribution héritée des rejets d'eaux usées très probablement issus de la station d'épuration localisée en amont du point d'échantillonnage. Les autres composés polaires fortement représentés sont les acides *n*-alcanoïques (28,9 %) et les *n*-alcanols (15,8 %). 73,8 % des acides *n*-alcanoïques dans les MES de la Fensch ont moins de 20 atomes de carbone. Le $^{COOH}CPI_{BPM}$ (11,74) souligne la forte prédominance paire de ces acides (Table IV.31). Cette distribution couplée à la présence des composés iso et anteiso des *n*-C₁₁, *n*-C₁₃, *n*-C₁₅ et *n*-C₁₇ caractérise l'apport de MO d'origine bactérienne. Le $^{COOH}CPI_{HPM}$ égale à 2,99 (Table IV.31) souligne une contribution de MO d'origine végétale. L'apport de végétaux supérieurs est aussi souligné par la présence de phytone provenant de l'oxydation du phytol (Table IV.30). Parmi les *n*-alcanols quantifiés dans les MES de la Fensch, 50,3 % ont moins de 20 atomes de carbone. Ces molécules de bas poids moléculaire présentent un $^{HO}CPI_{BPM}$ de 5,10 caractérisant une prédominance des chaînes ayant un nombre pair de carbone (Table IV.31). La fraction polaire contient également des molécules aromatiques portant un hétéroatome tel que de l'oxygène (cétones aromatiques et oxarènes), de l'azote (azaarènes) et du soufre

(thiaarènes). Ces molécules représentent 2,8 % des molécules quantifiées dans la fraction polaire. Les molécules majoritaires parmi cette classe de composés sont le dibenzofurane, la benzanthrone et la fluorénone (Table IV.30).

Moselle Amont. La fraction polaire de la MOE des MES de la Moselle en amont est dominée par les acides *n*-alcanoïques (43,4 %) dont la distribution est proche de celle analysée dans les MES de la Fensch. Les stéroïdes représentent 30,8 % des molécules quantifiées dans cette fraction. La molécule majoritaire parmi ces composés est le cholestérol (17,5 % - 16,47 µg/g). Les *n*-alcanols représentent 22,4 % des composés quantifiés dans cette fraction. Ils sont majoritairement de haut poids moléculaire (55,5 % des *n*-alcanols). Le $^{HO}CPI_{HPM}$ est de 8,91, soulignant un apport important de MO dérivant des végétaux supérieurs.

Moselle Aval. La confluence entre la Moselle et la Fensch modifie la proportion de ces trois familles de composés avec une diminution de la proportion des acides *n*-alcanoïques et une augmentation de celle des *n*-alcanols. Leurs distributions présentent peu de variation après la confluence.

IV.4.3. Discussions.

IV.4.3.a. Quantification des apports naturels et anthropiques.

Les marqueurs moléculaires quantifiés dans la MOE des MES prélevées dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence ont été classés selon la répartition présentée à la partie IV.1. Cette répartition permet de quantifier les contributions naturelles par rapport aux contributions anthropiques. Elle permet aussi de différencier les contributions bactériennes et végétales ainsi que les différentes contributions anthropiques.

Fensch. La proportion de chacun des différents apports dans les MES de la Fensch (Table IV.32) diffère de celle décrite à la partie IV.3.3.1 ce qui souligne la complémentarité de l'analyse des sédiments et des MES, ces dernières permettant d'étudier les variations temporelles de l'anthropisation. La contribution naturelle représente 34,1 % des molécules analysées alors que la somme des contributions anthropiques représente 49,0 % (Figure IV.40). La contribution naturelle est due à 35,4 % aux marqueurs bactériens et à 64,6 % aux

marqueurs végétaux. La contribution anthropique est quant à elle majoritairement due aux marqueurs de la matière organique fossile (59,5%) et aux marqueurs des eaux usées (28,4 %). Les molécules héritées des procédés de combustion telles que les HAP de haut poids moléculaire et les cétones aromatiques représentent 10,5 % des molécules anthropiques et les composés non spécifiques 1,6 % (Figure IV.40).

	% nat		% anth				% n-s
	% ba	% ve	% pe	% co	% e u	% n-s a	
Fensch	34,1		49,0				16,9
	35,4	64,6	59,5	10,5	28,4	1,6	
Moselle amont	50,2		38,4				11,5
	32,1	67,9	70,7	9,0	19,1	1,2	
Moselle aval	49,5		34,3				16,2
	37,8	62,2	63,3	9,6	25,7	1,4	

nat. Naturel; anth. Anthropique; n-s. molécules non spécifiques naturelles ou anthropiques; ba. Bactérien; ve. Végétal; pe. Pétrogénétique; co. Molécules issues de la combustion; e u. eaux usées; n-s a. molécules non spécifiques anthropiques

Table IV. 32 : Différenciation des apports naturels et anthropiques.

Moselle Amont. Dans les MES prélevées dans la Moselle amont (Table IV.32) la contribution naturelle représente 50,2 % des molécules analysées alors que la somme des contributions anthropiques représente 38,4 %. La contribution naturelle est due à 32,1 % aux marqueurs bactériens et à 67,9 % aux marqueurs végétaux. Tout comme dans les MES de la Fensch, l'anthropisation est principalement due aux marqueurs pétrogénétiques (70,7 %) et aux marqueurs des eaux usées (19,1 %). Les molécules héritées des procédés de combustion représentent 9,0 % des marqueurs de l'anthropisation (Figure IV.40).

Moselle Aval. La confluence avec la Fensch provoque une augmentation de la quantité de molécules quantifiées passant de 330 à 432 µg/g. Les molécules d'origine naturelle représentent 49,5 % des marqueurs quantifiés et les composés anthropiques contribuent à hauteur de 34,3 % (Figure IV.40). La répartition entre marqueurs bactériens et végétaux est similaire à celle décrite pour la Fensch et pour la Moselle amont. Par contre la confluence induit une modification de la proportion des sources anthropiques. Tout comme en amont, l'anthropisation est principalement due aux marqueurs pétrogénétiques et aux marqueurs des eaux usées. Cependant le mélange des MES venant de la Moselle et de la Fensch induit une diminution de 10 % de la proportion de marqueurs pétrogénétiques et une augmentation des

marqueurs des eaux usées de 35 %. Dans le même temps la proportion des molécules héritées des procédés de combustion passe de 9,0 à 9,6 % soit une augmentation de 6 % (Figure IV.40).

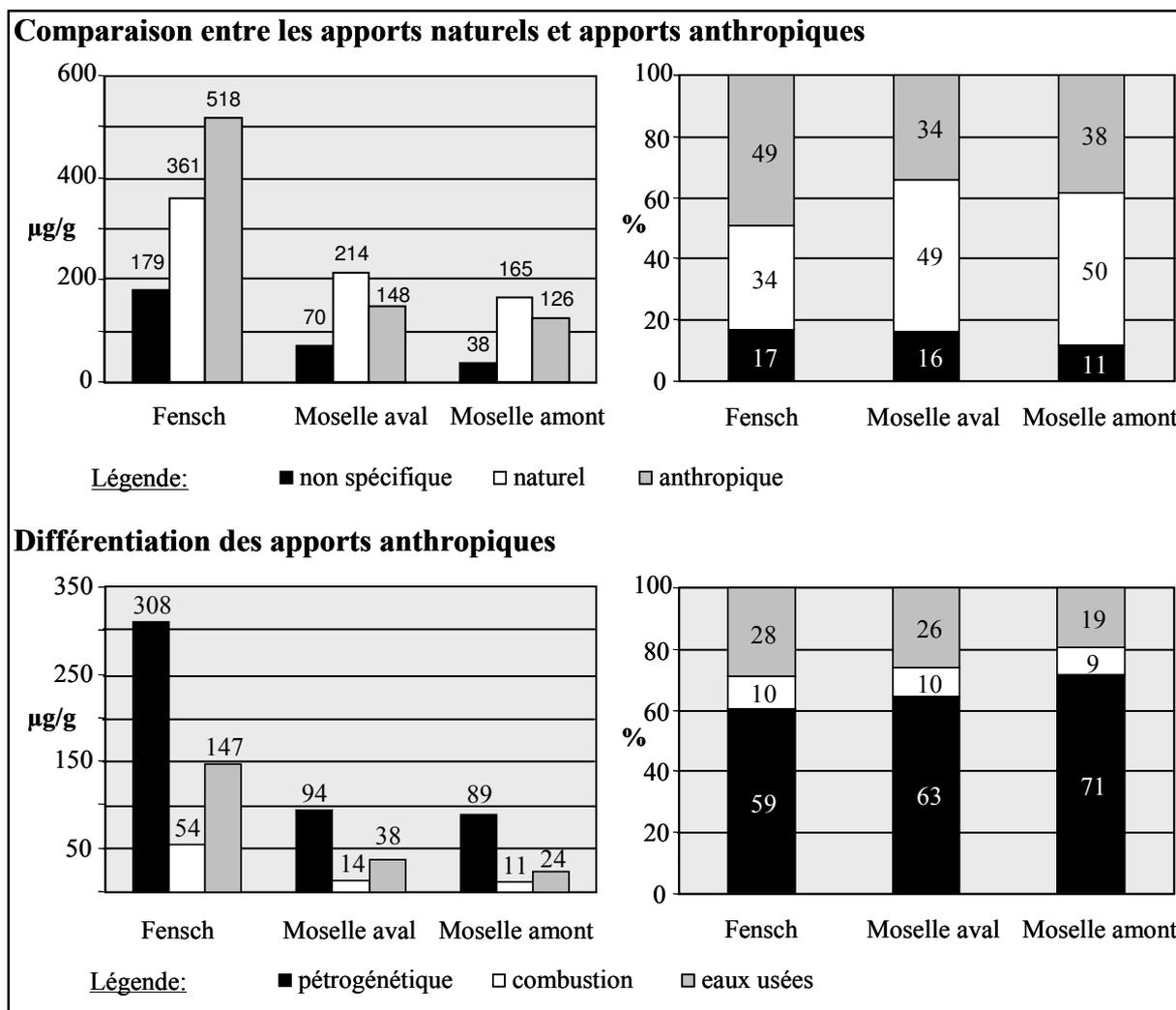


Figure IV. 40 : Comparaison entre les apports naturels et anthropiques et différenciation des apports anthropiques.

IV.4.3.b. Facteur d'impact moléculaire et global.

Les contributions de la Fensch sur la composition moléculaire des MES de la Moselle peuvent être évaluées en calculant le pourcentage d'augmentation de la concentration des molécules anthropiques (Equation IV.9). Ce calcul permet de déterminer un facteur d'impact moléculaire (FI_{mol}). Il a été calculé pour les 16 HAP figurant sur la liste de l'agence américaine pour l'environnement plus le benzo(j)fluoranthène et le benzo(e)pyrène, pour les terpanes tri et tétracycliques, pour les hopanes et pour les stéroïdes marqueurs des eaux usées

(coprostanol, épiscoprostanol, coprostanone, 24-éthylcoprostanol et 24-éthylcoprostanone) (Table IV.33).

$$\text{Equation IV.9 : } FI_{\text{molécule}} = \frac{[\text{molécule}]_{\text{aval}}}{[\text{molécule}]_{\text{amont}}} \cdot 100$$

molécule	FI _{mol}	molécule	FIM	molécule	FI _{mol}
<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>					
Na	123	Fl	195	BkF	125
Acy	91	Py	161	BeP	113
Ace	132	BaA	132	BaP	114
F	126	Ch	189	IP	115
Pn	209	BbF	125	DhA	90
An	121	BjF	108	Bghi	124
<i>Terpanes tri et tétra-cycliques</i>					
C ₂₀ tri	111	C ₂₅ tri (R et S)	185	C ₂₈ tri (R)	276
C ₂₁ tri	82	C ₂₄ tétra	107	C ₂₈ tri (S)	482
C ₂₃ tri	104	C ₂₆ tri (R)	135	C ₂₉ tri (R)	237
C ₂₄ tri	117	C ₂₆ tri (S)	167	C ₂₉ tri (S)	127
<i>Hopanes</i>					
17 α -22,29,30-trisnorhop	138	22R-C ₃₁ -17 α ,21 β	226	22R-C ₃₃ -17 α ,21 β	266
17 β -22,29,30-trisnorhop	211	Gammacérane	230	22S-C ₃₄ -17 α ,21 β	205
17 α ,21 β -30-norhop	247	22S-C ₃₂ -17 α ,21 β	232	22R-C ₃₄ -17 α ,21 β	217
18 α -30-neonorhop	236	22R-C ₃₂ -17 α ,21 β	187	22S-C ₃₅ -17 α ,21 β	275
17 α ,21 β -hop	239	22S-C ₃₃ -17 α ,21 β	234	22R-C ₃₅ -17 α ,21 β	206
22S-C ₃₁ -17 α ,21 β	258				
<i>Stéroïdes marqueurs des eaux usées</i>					
coprostanol	190	coprostanone	169	24-éthylcoprostanone	132
épiscoprostanol	96	24-éthylcoprostanol	143		

Tri : tricyclique ; tétra : tétracyclique ; hop : hopane

Table IV. 33 : Facteur d'impact moléculaire et facteur d'impact global calculés sur les MES à la confluence entre la Fensch et la Moselle.

Le FI_{mol} déterminé pour les HAP est supérieur à 100 pour la majorité des molécules (14 sur 16). Il est maximal pour le phénanthrène (209), le fluoranthène (195) et le chrysène (189). Il est inférieur à 100 pour l'acénaphthylène (91) et le dibenzo(a,h)anthracène (90). Un facteur d'impact global a été calculé pour l'ensemble des 16 HAP en faisant la moyenne des FI_{mol} pondérée par la concentration de chaque molécule. Ce facteur d'impact pour les HAP vaut 131.

Pour les marqueurs moléculaires pétrogénétiques, le FI_{mol} est inférieur à 100 pour le terpane tricyclique en C₂₁. Le FI_{mol} augmente avec la masse moléculaire et il est supérieur à

200 pour tous les hopanes à l'exception du 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane et du 22R-17 α (H),21 β (H)-30-bishomohopane. Le facteur d'impact global pour les MMP vaut 119 pour les terpanes tri et tétracycliques et 228 pour les hopanes.

Le FI_{mol} des stéroïdes marqueurs des eaux usées est supérieur à 100 sauf pour l'épicoprostanol (96). Il est maximal pour le coprostanol (190). Le facteur global pour les stéroïdes vaut 158.

$$\text{Equation IV.10 : } \quad \text{FI}_{\text{global}} = \frac{\sum (\text{FI}_{\text{molécule}} \cdot [\text{molécule}]_{\text{amont}})}{\sum [\text{molécule}]_{\text{amont}}} \cdot 100$$

Un facteur d'impact global peut être calculé en faisant la moyenne de tous les marqueurs considérés pondérée par leurs concentrations (Equation IV.10). Ce facteur d'impact global vaut 154. Cela signifie que la confluence avec la Fensch provoque une augmentation de 54 % de la teneur en marqueurs anthropiques dans les MES de la Moselle.

IV.4.4. Conclusion.

Dans les MES de la Fensch, l'anthropisation est principalement due aux marqueurs pétrogénétiques et aux marqueurs des eaux usées soulignant l'importance de l'impact des rejets des stations d'épuration municipale et industrielles. La composante pétrogénétique est composée d'un mélange d'huile de vidange, de bitume routier et de lubrifiants industriels ainsi que d'un produit pétrolier plus léger semblant correspondre à du fioul lourd.

En amont de la confluence, les MES de la Moselle contiennent en majorité des marqueurs naturels. Les marqueurs anthropiques présents sont, comme dans la Fensch, principalement issus d'apports pétrogénétiques et d'eaux usées. La composante pétrogénétique est essentiellement due à un produit pétrolier léger correspondant probablement à un fioul lourd détecté également dans la Fensch.

La confluence avec la Fensch provoque une augmentation de la quantité de marqueurs moléculaires analysés sans modifier leur répartition entre composé pétrogénétiques, marqueurs de la combustion et marqueurs des eaux usées. L'augmentation des marqueurs moléculaires anthropiques permet de définir un facteur d'impact global qui est de 154. La confluence induit aussi une légère modification de la proportion des sources anthropiques,

avec une augmentation des contributions des eaux usées et des procédés de combustion et une diminution de la contribution de la MO pétrogénétique.

L'étude de la signature moléculaire des MES permet de quantifier l'impact de la Fensch sur la Moselle et ce au moment de l'échantillonnage (22 janvier 2005). Cette approche est complémentaire de celle portant sur les sédiments qui permet d'étudier l'évolution de l'anthropisation sur une plage de temps plus longue. La classification des composés selon leur origine, appliquée aux molécules déterminées par CPG-SM dans les extraits organiques des MES, permet de comparer les apports naturels et anthropiques et de différencier les sources de contamination. De manière à bien étudier le transfert de matière de la Fensch vers la Moselle, il serait nécessaire d'effectuer des échantillonnages réguliers au cours d'une année hydrologique de manière à quantifier l'impact lors de différents régimes hydriques (période de crue, d'étiage). Cette méthode de représentation de l'anthropisation, basée sur la quantification des marqueurs moléculaires, semble généralisable à différents types d'hydrosystèmes, que ce soit pour déterminer l'impact d'un affluent ou pour suivre l'évolution de la qualité des MES le long d'un court d'eau.

IV.5. Conclusion.

En amont de la confluence avec la Fensch, la MOS de la Moselle est principalement héritée de contributions naturelles. Cependant la somme des 8 hydrocarbures aromatiques polycycliques pris en compte par la Directive Cadre européenne sur l'Eau est supérieure à la valeur seuil. De plus la MOS contient des marqueurs moléculaires pétroliers, des molécules aromatiques hétéroatomiques et des stéroïdes dérivant de rejets de stations d'épuration. Ces molécules indiquent que la qualité de la MOS de la Moselle est déjà fortement affectée par les zones industrielles et urbaines localisées en amont.

L'impact de la Fensch sur la Moselle, au niveau des sédiments, est hétérogène et semble dépendre des conditions hydrologiques le long de la berge. Dans les zones à fort débit, l'anthropisation se caractérise par des molécules résistantes envers la biodégradation telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques de haut poids moléculaire et les hopanes. Dans ces zones, lorsque le sédiment est prélevé le long de la berge, la signature moléculaire correspond à un mélange des signatures correspondant à la Moselle amont et à la Fensch ce

qui induit une augmentation de la teneur en molécules anthropiques comprise entre 1,5 et 3,5. Lorsque le sédiment est prélevé dans le lit de la rivière, la composante naturelle est moins importante et la teneur en molécules anthropiques augmente de 2,5. Dans les zones de faibles débits, la concentration en molécules anthropiques est très élevée et la proportion de composés de bas poids moléculaire augmente. La granulométrie de ces sédiments, centrée sur des particules fines, pourrait entraîner une limitation de l'oxygénation induisant une préservation des composés de bas poids moléculaire, ce qui conduirait à la conservation de l'empreinte anthropique d'origine. Les deux points d'échantillonnage de la zone aval correspondant à ce type de sédiment ont des teneurs en molécules anthropiques 28,3 à 38,8 fois supérieures à celle obtenue en amont de la confluence dénotant un impact particulièrement important. Le premier de ces deux sédiments se situe juste après la confluence alors que le deuxième est situé presque 200 mètres en aval soulignant l'importance de l'étendue spatiale de l'impact.

L'analyse de la matière organique des sédiments permet d'étudier le transfert de pollution à la confluence de manière indirecte puisque sa composition correspond à l'intégration dans le temps de la composition de la MO des MES. L'analyse de la MO des MES est un bon outil pour étudier l'impact de la Fensch sur la Moselle en temps réel. Les résultats obtenus pour l'analyse des MES sont complémentaires de ceux obtenus pour la matière organique sédimentaire mais ne sont applicables qu'à la période de prélèvement. En amont de la confluence, les MES de la Moselle contiennent en majorité des marqueurs naturels. Les marqueurs anthropiques présents sont principalement issus d'apports pétrogénétiques et d'eaux usées. La composante pétrogénétique est quasiment uniquement due à un produit pétrolier léger correspondant à un fioul lourd. Cette contamination a été retrouvée dans la Fensch et dans la Moselle indiquant une contamination commune aux deux rivières. La confluence avec la Fensch provoque une augmentation de la quantité de marqueurs moléculaires analysés. En ce qui concerne les marqueurs anthropiques, cette augmentation permet de définir le facteur d'impact global qui est de 154. La confluence induit aussi une légère modification de la proportion des sources anthropiques, avec une augmentation des contributions des eaux usées et des procédés de combustion et une diminution de la contribution de la MO pétrogénétique.

L'analyse de la matière organique sédimentaire (MOS) à l'échelle moléculaire est un bon outil pour évaluer l'influence de la Fensch sur la Moselle et décrire l'évolution de

l'anthropisation de la vallée de la Fensch vers l'hydrosystème aval. L'approche moléculaire couplée à la quantification des composés identifiés par CPG-SM permet de comparer les apports naturels et anthropiques et de différencier les sources de l'anthropisation. Elle semble être un outil de choix dans les études portant sur l'évolution de la matière organique dans différents compartiments (particules atmosphériques, sols, sédiments, matières en suspension, fraction colloïdales et dissoutes). Cette approche moléculaire peut être applicable et généralisable à l'étude de différents systèmes tels que les confluences, les estuaires, les retenues d'eau, à l'étude de processus naturels tels que la sédimentation, la mobilisation des sédiments, la lixiviation ou encore à l'étude de procédés de remédiation de sol tels que les traitements biopile et de thermodésorption. Bien qu'elle apporte de nombreuses informations sur la nature de la matière organique, cette méthode doit encore être développée par la détermination des sources de azaarènes et de cétones aromatiques. Cette amélioration nécessite l'étude de la répartition des différents isomères dans les sources de matière organique, la mise en place de rapports spécifiques à l'image du travail qui a été effectué sur les HAP ainsi que l'étude du comportement physico-chimique de ces molécules. Un effort particulier doit aussi être apporté à l'analyse des macromolécules organiques extractibles et non extractibles aux solvants organiques. Insérer ces composés dans la classification proposée permettrait de travailler sur la totalité de la matière organique contenue dans les sédiments. Malgré ces avancées qui rendent l'approche développée perfectible, la méthodologie employée permet d'obtenir des résultats plus globaux que le dosage de quelques molécules cibles telles que les HAP ou les PCB.

V. Références.

- Balco, G. and Stone, J.O., 2003. Measuring the density of rock, sand, till, etc. UW Cosmogenic Nuclide Laboratory, methods and procedures. <http://depts.washington.edu/cosmolab/chem.html>
- Banjoo, D.R. and Nelson, P.K., 2005. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *J. Chrom. A*, 1066, 9-18.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P., 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17, 765-776.
- Bayard, R.; Barna, L.; Mahjoub, B.; Gourdon, R., 2000. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *J. Contam. Hydrol.*, 46, 61-80.
- Behrman, E.J. et Gopalan, V., 2005. Cholesterol and plants. *J. Chem. Educ.*, 82, 1791-1793.
- Benner, B.A.; Gordon, G.E.; Wise, S.A., 1989. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1269-1278.
- Bieger, T.; Hellou, J.; Abrajano, T.A., 1996. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Mar. Pol. Bull.*, 32, 270-274.
- Blumer, M.; Guillard, R.R.L.; Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 8, 183-189.
- Blumer, M.; Blumer, W.; Reich, T., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1082-1084.
- Bost, F.D.; Frontera-Suau, R.; McDonald, T.J.; Peters, K.E.; Morris, P.J., 2001. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. *Org. Geochem.*, 32, 105-114.
- Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Pierard, C.; Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.*, 58, 85-97.
- Caldicott, A.B. et Eglinton, G., 1973. Surface waxes. In: Miller L.P. (ed) *Phytochemistry 3*, inorganic elements and special groups of chemicals, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 162.

- Cranwell, P.A., 1974. Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chem. Geol.*, 14, 1-14.
- Cummins, K.W., 1973. Trophic relationships of aquatic insects. *Ann. Rev. Entomol.* 18, 183-206.
- Cummins, K.W., 1974. Structure and function of stream ecosystems. *Bioscience*, 24, 631-641.
- Cummins, K.W., 1979. Feeding ecology of stream invertebrates. *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, 10, 147-172.
- Cummins, K.W., 1988. The study of stream ecosystems, a functional view. Dans: Pomeroy, L.R.; Alberts, J.J. (éditeurs). *Concepts of ecosystem ecology*, ecological studies No. 62. New York: Springer. 247-262.
- Dahlmann, G., 2003. Characteristic Features of Different Oil Types in Oil Spill Identification. *Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie* Nr. 31/ 2003.
- Davies, I.W.; Harrison, R.M.; Perry, R.; Ratmayaka, D.; Wellings, R.A., 1976. Municipal incinerator as source of polynuclear aromatic hydrocarbons in environment. *Environ. Sci. Technol.*, 10, 451-453.
- Eganhouse, R.P.; Blumfield, D.L.; Kaplan, I.R., 1983. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 523-550.
- Eglinton, G. et Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.
- Emsbo-Mattingly, S. D.; Boehm, P. D.; Coleman, A., 2003. Electric Power Research Institute; Technical Report No. 1005289; Palo Alto, CA, p 52.
- Faure, P.; Landais, P.; Schlepp, L.; Michels, R., 2000. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1174-1181.
- Frysiner, G.S.; Gaines, R.B.; Xu, L.; Reddy, C.M., 2003. Resolving the Unresolved Complex Mixture in Petroleum-Contaminated Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1653-1662.
- Garrigues, P.; De Vazelhes, R.; Ewald, M.; Jousot-Dubien, J.; Schmitter, J.-M.; Guiochon, G., 1983. Identification of triaromatic azaarenes in crude oils by high-resolution spectrofluorimetry in Shpol'skii matrices. *Anal. Chem.*, 55, 138-140.
- Gogou, A.; Stratigakis, N.; Kanakidou, M.; Stephanou, E.G., 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem.*, 25, 79-96.

- Gogou, A.; Bouloubassi, I.; Stephanou, E.G., 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Mar. Chem.*, 68, 265–282.
- Gough, M.A. et Rowland, S.J., 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 344, 648-650.
- Grimalt, J.O.; Fernandez, P.; Bayona, J.M.; Albaigés, J., 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 357-363.
- Grossi, V.; Hirschler, A.; Raphael, D.; Rontani, J.-F.; De Leeuw, J.W.; Bertrand, J.-C., 1998. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Org. Geochem.*, 29, 845-861.
- Han J.C., 1970. Chemical studies of terrestrial and extraterrestrial life. Ph.D thesis, University of California, Berkeley, California.
- Hartmann, M.-A., 1998. Plant sterols and the membrane environment. *Trends Plant. Sci.*, 3, 170-175.
- Hatcher, P.G. et McGillivray, P.A., 1979. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1225-1229.
- Hedges, J.I.; Ertel, J.R.; Leopold, E.B., 1982. Lignin geochemistry of late quaternary sediment cores from Lake Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* 446, 1869-1877.
- Hedges, J.I. ; Clark, W.A. ; Quay, P.D.; Rchey, J.E.; Devol, A.H.; Santos, U. de M., 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* 31, 717-738.
- Herod, A.A.; Lazaro, M.-J.; Domin, M.; Islas, C.A.; Kandiyoti, R., 2000. Molecular mass distributions and structural characterization of coal derived liquids. *Fuel*, 79, 323-337.
- Hughes, W.B. et Holba, A.G., 1987. Relationship between crude oil quality and biomarker patterns. *Org. Geochem.*, 13, 15–30.
- Ishiwatari, R.; Takada, H.; Yun, S.J.; Matsumoto, E., 1983. Alkylbenzene pollution in Tokyo Bay sediments. *Nature*, 301, 599-600.
- Ittekkot, V. et Arain, R., 1986. Nature of particulate organic matter in the river Indus, Pakistan. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1643-1653.
- Johns, R.B.; Perry, G.J.; Jackson, K.S., 1977. Contribution of bacterial lipids to recent marine sediments. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 5, 521-529.

- Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., Bell, D.A., 1988. Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 103–108.
- Kaplan, I.R.; Lu, S.-T.; Alimi, H.M.; MacMurphey, J., 2001. Fingerprinting of High Boiling Hydrocarbon Fuels, Asphalts and Lubricants. *Environ. Foren.*, 2, 231-248.
- Killops, S.D. and Howell, V.J., 1988. Sources and distribution of hydrocarbons in Bridgwater Bay (Severn Estuary, UK) intertidal surface sediments. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 27, 237-261.
- Kirchmer, C.J., 1971. 5 β -cholestan-3 β -ol: an indicator of fecal pollution. Thesis of the University of Florida: Gainesville.
- Koma, D.; Hasumi, F.; Yamamoto, E.; Ohta, T.; Chung, S.-Y.; Kubo, M., 2001. Degradation of long-chain n-paraffins from waste oil of car engine by *Acinetobacter sp.* *J. Biosci. Bioeng.*, 91, 94-96.
- Kreider, R.E., 1971. Identification of oil leaks and spills. In: Proc. 1971 Oil Spill Conf. API-USEPA-US Coast Guard, Washington, D.C.; 119–124.
- Laflamme, R.E. et Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 289-303.
- Le Dréau, Y.; Jacquot, F.; Doumenq, P.; Guiliano, M.; Bertrand, J.-C.; Mille, G., 1996. Hydrocarbon balance of a site which has been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). *Mar. Pol. Bull.*, 34, 456-468.
- Lee, L.S.; Rao, P.S.C.; Okuda, I., 1992. Equilibrium Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal Tar into Water. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2110-2115.
- Leeming, R.; Ball, A.; Ashbolt, N.; Nichols, P., 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Wat. Res.*, 30, 2893-2900.
- Lunde, G. et Bjorseth, A., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature*, 268, 518 – 519.
- Matsuda, H. et Koyama, T., 1977. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments – II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1825-1834.
- Masclet, P., Mouvier, G., Nikolaou, K., 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 20, 439–446.
- Meyer, J.L.; McDowell, W.H.; Bott, T.L.; Elwood, J.W.; Ishizaki, C.; Melack, J.M.; Peckarsky, B.L.; Peckarsky, B.J.; Peterson, B.J.; Rublee, P.A., 1988. Elemental dynamics in streams. *J. N. Am. Benthol. Soc.* 7, 410-432.

- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213-250.
- Mills, G.L.; McArthur, J. Vaun; Wolfe, C.P., 2003. Lipid composition of suspended particulate matter (SPM) in a southeastern blackwater stream. *Wat. Res.* 37, 1783-1793.
- Moldowan, J.M.; Dahl, J.; McCaffrey, M.A.; Smith, W.J.; Fetzer, J.C., 1995. Application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products. *Energy & Fuels*, 0, 155-162.
- Nito, S. et Ishizaki, S., 1997. Identification of azaarenes and other basic compounds in fly ash from municipal waste incinerator by gas chromatography and mass spectrometry. *Chemosphere*, 35, 1755-1772.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., 1979. The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Appl. Chem.*, 51, 709-729.
- Peters, K.E. et Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, 363 pp.
- Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers – Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam, pp. 27-40.
- Popov, P. et Getoff, N., 2005. Radiation-induced degradation of aqueous fluoranthene. *Radiat. Phys. Chem.*, 72, 19-24.
- Prahl, F.G. et Carpenter, R., 1979. The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1959-1972.
- Prince, R.C. ; Elmendorf, D.L. ; Lute, J.R. ; Hsu, C.S. ; Halth, C.E.; Senius, J.D.; Dechert, G.J.; Douglas, G.S.; Butler, E.L., 1994. 17 α (H),21 β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 142-145.
- Ramdahl, T., 1983. Polycyclic Aromatic Ketones in Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 666-670.
- Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A. ; Cass, G.R., 1993. Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1892-1904.
- Rohmer, M. et Ourisson, G., 1976. Dérivés du bacteriohopane: variations structurales et repartition. *Tetrahedron Lett.*, 17, 3637-3640.

- Rubinstein, I.; Strausz, O.P.; Spyckerelle, C.; Crawford, R.J., 1977. The origin of the oil sand bitumens of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1341-1353.
- Shi, Z.; Tao, S.; Pan, B.; Fan, W.; He, X.C.; Zuo, Q., 2005. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 134, 97–111.
- Simo, R.; Grimalt, J.O.; Albaigés, J., 1997. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2697-2700.
- Simoneit, B.R.T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 207-237.
- Simoneit, B.R.T., 1989. Organic matter of the troposphere. V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.*, 8, 251-275.
- Sporstøl, S., Gjøes, N., Lichtenthaler, R.G., Gustavsen, K.O., Urdal, K., Oreld, F., Skei, J., 1983. Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 282–286.
- Stout, S.A.; Uhler, A.D.; Emsbo-Mattingly, S.D., 2003. Characterization of PAH sources in sediments of the Thea Foss/Wheeler Osgood Waterways, Tacoma, Washington. *Soil & Sed. Contam.*, 12, 815–834.
- Stout, S.A.; Uhler, A.D.; Embso-Mattingly, S.D., 2004. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2987-2994.
- Vulava, V.M.; McKay, L.D.; Driese, S.G.; Menn, F.-M.; Sayler, G.S., 2007. Distribution and transport of coal tar-derived PAHs in fine-grained residuum. *Chemosphere*, 68, 554-563.
- Volkman, J.K. ; Johns, R.B. ; Gillan, F.T. ; Perry, G.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1133-1143.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Geiger, W., 1980b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 415–429.

- Wang, Z. et Fingas, M., 1997. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 774, 51-78.
- Wang, Z.; Li, K.; Fingas, M.; Sigouin, L.; Ménard, L., 2002. Characterization and source identification of hydrocarbons in waters amples using multiple analytical techniques. *J. Chrom. A*, 971, 173-184.
- Wang, Z.; Hollebone, B.P.; Fingas, M.; Fieldhouse, B.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Smith, P.; Noonan, J.; Thouin, G., 2003. Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products: 1. Composition and Properties of Selected Oils. Rapport de l'US-EPA/600/R-03/072.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Lambert, P.; Zeng, G.; Yang, C.; Hollebone, B., 2004. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *J. Chrom. A*, 1038, 201-214.
- Wang, Z.; Stout, S.A.; Fingas, M., 2006. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environ. For.*, 7, 105-146.
- Wang, Z. et Stout, S.A., 2007. Oil spill environmental forensics. Academic Press.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489–515.
- Yunker, M.B. et Macdonald, R.W., 2003. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. *Org. Geochem.*, 34, 1525-1541.
- Zhang, X.L.; Tao, S.; Liu, W.X.; Yang, Y.; Zuo, Q.; Liu, S.Z., 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9109–9114.

Conclusion générale

Cette étude s'est intéressée à la quantification du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle. L'originalité de ce travail résidait dans le développement d'une nouvelle méthodologie pour la quantification des niveaux d'anthropisation dans les matrices environnementales. Basée sur la quantification exhaustive des marqueurs moléculaires, cette approche permet d'estimer la part des apports naturels par rapport aux apports anthropiques et de différencier les apports anthropiques selon leurs origines. Elle est parfaitement appropriée à l'étude de la matière organique présente dans les différentes matrices environnementales et permet d'accéder à des informations beaucoup plus complètes et détaillées que le dosage de quelques molécules cibles habituellement suivies (HAP, PCB).

Le système Fensch Moselle, du fait de sa forte contamination par les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, correspondait à un contexte particulièrement approprié pour tester la faisabilité, les avantages et les limites de cette approche moléculaire. Appliquée aux sédiments de ce système, elle a permis d'analyser l'évolution qualitative et quantitative des contributions organiques le long du linéaire de la Fensch ainsi que leur transfert à la confluence avec la Moselle. L'étude de ce système a aussi été l'occasion de développer deux méthodologies répondant à des questionnements environnementaux majeurs. La première a été proposée pour aider à la quantification de la masse de produits pétroliers accumulés dans des sédiments et une autre pour déterminer les risques toxicologiques liés à la mobilisation de sédiments fortement contaminés.

La vallée de la Fensch.

L'application de l'approche multimoléculaire quantitative aux sédiments le long de la Fensch a révélé une anthropisation croissante de l'amont vers l'aval. Bien que les activités industrielles aient fortement diminuées dans la vallée depuis les années soixante, le niveau de contamination des sédiments reste élevé, au-delà des valeurs limites fixées par l'Union Européenne dans la Directive Cadre sur l'Eau. Dans la zone aval de la vallée, à Florange, les concentrations en HAP dans le sédiment sont 9,5 fois supérieures aux valeurs limites. Le long de la vallée, la source principale de contamination évolue des eaux usées vers les procédés de combustion, ce qui est en accord avec l'évolution de l'occupation des sols qui passe d'une occupation principalement rurale à une occupation dominée par l'urbanisation et l'industrialisation. L'application des rapports moléculaires sur les HAP et des méthodes

d'analyse de la signature des marqueurs moléculaires pétrogénétiques a permis de déterminer les principales origines de la contamination. Les HAP sont majoritairement hérités des déversements de goudron de houille et des dépôts atmosphériques de particules urbaines. Les principales sources pétrogénétiques correspondent à des huiles de vidange et des bitumes routiers provenant de la lixiviation des espaces urbains. Dans la zone aval, les lubrifiants industriels présents, notamment, dans les boues de laminoirs représentent une source additionnelle de matière organique pétrogénétique.

Connexion entre la Fensch et la Moselle : le siphon.

Le siphon qui connecte la Fensch et la Moselle joue le rôle d'une zone tampon permettant l'accumulation des matières en suspension et des sédiments mobilisés par les eaux de la Fensch. Bien qu'il ait été prévu de le curer tous les cinq ans, cet ouvrage a été vidangé pour la première fois en 2006, cinquante ans après sa mise en service.

En regard de la législation européenne, le niveau de contamination des sédiments accumulés dans cet ouvrage était 168 fois supérieur à la limite fixée par la Directive Cadre sur l'Eau. Les conditions de sédimentation ont conduit probablement à une limitation de la biodégradation dans le siphon, favorisant la préservation des micropolluants de bas poids moléculaire.

La connaissance du volume de sédiment accumulé dans le siphon a été l'occasion de développer une méthode de quantification des masses de produits pétroliers accumulés dans cet ouvrage. Cette méthodologie est basée sur la déconvolution de l'*unresolved complex mixture* ainsi que sur la conservation d'un biomarqueur pétrolier relativement réfractaire, le 17 α (H),21 β (H)-hopane. Ce sont environ 385 tonnes de fiouls lourds, 79 tonnes d'huiles de vidange, 807 tonnes de bitumes routiers et 837 tonnes de boues de laminoirs qui auraient été stockés dans les sédiments accumulés dans le siphon depuis son ouverture. Les résultats obtenus sont prometteurs et montre que ce type de méthodologie permet de répondre à une question environnementale majeure qui cherche non pas à connaître la quantité de micropolluants dans un site donné mais à déterminer la quantité de produits bruts qui a contribué à la contamination.

La confluence Fensch – Moselle.

L'analyse des sédiments prélevés dans la Moselle en amont et en aval de la confluence met en évidence (1) un degré de contamination 2 fois supérieur à la limite de la Directive Cadre sur l'Eau dans les sédiments de la Moselle en amont de la confluence avec la Fensch et (2) une forte hétérogénéité spatiale de l'influence de la Fensch sur la Moselle. Ainsi en aval de la confluence avec la Fensch, deux types de contamination ont pu être mis en évidence et ce, en relation directe avec la granulométrie du sédiment. Ces résultats soulignent la forte interaction entre les conditions hydrodynamiques, la granulométrie des sédiments et le transfert et le devenir des micropolluants organiques.

Dans les zones caractérisées par une granulométrie grossière, la confluence induit une augmentation de la quantité de marqueurs moléculaires. Leur distribution correspond à un mélange des signatures de la Moselle amont et de la Fensch à Florange. Ce mélange ne provoque pas de changement quant à la répartition des marqueurs moléculaires selon leur source mais induit une augmentation du degré d'anthropisation par un facteur compris entre 1,4 et 2,8 en fonction du point d'échantillonnage. Dans ces sédiments, l'altération de la matière organique favorisée par la granulométrie grossière a conduit à une signature anthropique composée par des molécules résistantes de haut poids moléculaire héritées des procédés de combustion et d'apports de matière organique pétrogénétiques.

Les sédiments prélevés dans des zones d'hydrodynamisme faible sont caractérisés par une granulométrie fine. Dans ces sédiments, la quantité et la distribution des marqueurs moléculaires sont proches de celles du sédiment accumulé dans le siphon. Ces distributions sont caractérisées par la prédominance de molécules anthropiques représentant plus de 95 % des marqueurs quantifiés. Dans ces zones, les apports de la Fensch induisent une augmentation du degré d'anthropisation par un facteur compris entre 14 et 24. La granulométrie fine de ces sédiments provoque une limitation de la biodégradation ce qui conduit à la préservation de la signature anthropique originale.

Etude en mode dynamique : les matières en suspension.

L'évaluation de l'influence de la Fensch sur la Moselle dans le compartiment sédimentaire a été complétée par l'application de l'approche multimoléculaire quantitative

aux matières en suspension (MES) prélevées dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence. Les matières en suspension sont plus homogènes spatialement mais sont beaucoup plus sensibles aux variations temporelles que les sédiments. Cette analyse a permis de quantifier l'influence de la Fensch sur les MES de la Moselle. Pour la campagne de prélèvement effectuée, la Fensch provoque une augmentation de 154 % de la teneur en marqueurs anthropiques dans les MES de la Moselle. Cette augmentation s'accompagne d'une augmentation de la proportion de marqueurs anthropiques ainsi que d'un changement dans leur répartition. La proportion de molécules caractéristiques des eaux usées augmente indiquant l'influence de la station d'épuration domestique de Florange sur la qualité des MES de la Moselle.

Analyse des micropolluants organiques en phase aqueuse.

Ces trois années de recherche ont également été l'occasion de contribuer au développement des connaissances concernant l'analyse de la matière organique dans les phases aqueuses. Ce type d'analyse permettra, à terme, de comprendre et de modéliser les interactions entre les compartiments solides (sédiments, sols, matières en suspension) et les phases aqueuses (eaux de ruissellement et d'infiltration, solutions de sols, rivières, lacs, océans). La méthode développée a permis de quantifier l'influence de la matière organique macromoléculaire naturelle (acides humiques et fulviques) sur l'extraction de différentes classes de micropolluants organiques. Cet effet a ensuite été minimisé en ajoutant de l'isopropanol comme agent de surface lors de l'extraction. La validation de cette méthodologie permet de proposer une méthode d'analyse des micropolluants organiques dans les phases aqueuses en utilisant un agent de surface plus respectueux de l'environnement que celui décrit auparavant. L'application de cette méthode aux fractions particulières, colloïdales et dissoutes issues de l'hydro-extraction du sédiment fortement contaminé, accumulé dans le siphon, a démontré que les molécules mobilisées sont majoritairement des cétones aromatiques et que ces molécules sont principalement dans la phase dissoute qui est la plus biodisponible. Bien que la toxicologie de ces cétones aromatiques ne soit pas totalement connue, ces molécules sont typiques de mélanges présentant des propriétés cancérigènes. Cette expérience souligne ainsi le danger que représente la mobilisation de sédiments hautement contaminés pour les écosystèmes aval.

A l'issu de ce doctorat, différentes perspectives se dégagent de manière à améliorer et orienter les futurs travaux de recherche. Certaines de ces perspectives, d'ordre pratique, visent à améliorer les méthodologies proposées lors de ce doctorat, les autres, d'ordre plus fondamental, tendent à proposer des voies de recherche à explorer.

Amélioration de l'approche multimoléculaire quantitative.

L'approche multimoléculaire quantitative développée dans le cadre de ce travail de thèse peut encore être améliorée par l'étude de sources supplémentaires de matière organique naturelle et anthropique. L'amélioration de la base de données initiée lors de ce doctorat permettra d'affiner la répartition des molécules selon leur source et de déterminer l'origine des molécules classées comme non spécifiques (cholestérol, azaarènes, fluorène...). Cette étude systématique permettrait aussi d'augmenter nos connaissances sur la distribution de molécules anthropiques (azaarènes, cétones aromatiques...) en fonction des sources de manière à développer de nouveaux outils (rapports, indices) pour la détermination des sources de contamination tout en affinant les méthodologies existantes basées sur les rapports entre HAP et la technique de l'empreinte chimique des marqueurs moléculaires pétroliers.

A propos de la quantification des sous produits pétroliers.

Lors de ce doctorat, le curage des sédiments accumulés dans le siphon connectant la Fensch à la Moselle a été l'occasion de proposer une méthode de quantification de la masse des sous produits pétroliers ayant contribué à la contamination des sédiments. Cependant les résultats obtenus sont basés sur des approximations et de plus amples travaux sont nécessaires afin notamment d'étayer les hypothèses de déconvolution de l'UCM.

Une première série de travaux devrait porter sur l'analyse de plusieurs sources de matière organique pétrogénétique provenant de la vallée de la Fensch (différentes huiles de vidange, différents bitumes routiers, différentes boues de stations d'épuration industrielles). Ces expériences permettraient d'obtenir une distribution moyenne pour chaque source. Une deuxième série d'expérience concernerait le mélange de sources pures dans des environnements contrôlés et dans des proportions différentes de manière à étudier les lois de mélange des UCM et des marqueurs moléculaires pétroliers. Enfin une troisième série d'expérience porterait sur l'évolution de ces systèmes expérimentaux lors d'expérience

d'altération (biodégradation, oxydation) de manière à prendre en compte ces processus naturels dans la méthodologie développée.

Quantification de l'anthropisation au niveau du carbone organique total.

L'approche multimoléculaire quantitative développée dans le cadre de ce doctorat concerne les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse. Or la proportion de ces molécules au sein des matrices environnementales reste assez faible par rapport à la totalité du carbone organique présent. La prise en compte des macromolécules organiques dans la quantification de l'anthropisation nécessite d'adapter des techniques analytiques existantes et de développer de nouveaux outils. Ainsi, le développement du couplage chromatographie en phase liquide – spectrométrie de masse permettrait d'analyser les macromolécules entrant dans la composition des extraits organiques. De plus, l'utilisation des outils isotopiques et en particulier l'activité du ^{14}C permettrait de quantifier les apports issus des matières organiques fossiles (activité ^{14}C nulle) par rapport aux apports de matières organiques récentes (activité ^{14}C maximale). La vallée de la Fensch et la confluence avec la Moselle semble particulièrement bien adaptée pour valider une telle approche justifiant le dépôt d'une demande ARTEMIS 2008.

Evolution temporelle des contributions anthropiques.

L'étude réalisée sur le transfert de matière de la Fensch vers la Moselle via les matières en suspension pourrait être complétée par une série d'échantillonnages réguliers de MES dans la Fensch et dans la Moselle en amont et en aval de la confluence au cours d'une année hydrique. L'étude de ces MES via l'approche multimoléculaire quantitative permettrait de prendre en compte les variabilités temporelles et spatiales de la composition des MES et de calculer un facteur d'impact dynamique. Cette étude permettrait aussi d'appréhender les flux de matière à la confluence sur une moyenne annuelle et ainsi de calculer les quantités de micropolluants exportés de la vallée de la Fensch.

Application de l'analyse de la MO en phase aqueuse.

Une grande partie du travail effectué lors de ce doctorat porte sur l'analyse du compartiment sédimentaire. Cependant les travaux préliminaires menés sur les matières en

suspension et l'analyse de la MO en phase aqueuse mettent en avant la nécessité d'étudier conjointement ces trois compartiments. Leur couplage permettrait, via des expériences de laboratoire et des mesures en milieu naturel, de mieux comprendre les processus liés à la dynamique des micropolluants. Une connaissance approfondie des forces gouvernant la répartition des micropolluants couplée à des données hydrodynamiques devrait alors permettre de modéliser le comportement des micropolluants en milieu fluvial.

Couplage matière organique, matière minérale et réponses écotoxicologiques.

L'étude des processus liés à la dynamique des micropolluants organiques nécessite de regrouper les différentes connaissances portant sur les interactions entre matière organique et matière minérale. De plus il semble tout aussi important d'étudier la dynamique des éléments traces métalliques et de coupler les résultats obtenus pour ces deux types de micropolluants. Enfin le danger représenté par la présence de ces composés dans l'environnement doit être évalué d'un point de vue écotoxicologique, de manière à corréliser la présence de micropolluants avec la réponse d'organismes vivants. C'est le travail qui est effectué dans le cadre de la Zone Atelier du bassin de la Moselle via différentes collaborations avec d'autres équipes de recherche et notamment avec Emmanuelle Montarges-Pelletier du Laboratoire Environnement et Métallurgie (UMR 7569 LEM), Laure Giamberini et Jean-François Masfaraud du Laboratoire Interactions Ecotoxicologie Biodiversité Écosystèmes (UMR 7146 LIEBE).

Annexe

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Hélène BUDZINSKI, Directeur de Recherche, ISM, Université de Bordeaux 1, Talence
Monsieur Mickael A. KRUGE, Professeur, Montclair State University, Montclair, USA

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur JEANNEAU Laurent

  soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants
organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France)"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait   Vandoeuvre, le 26 novembre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANCEUVRE CEDEX