Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : eau, sol, sédiment. Origine naturelle ou anthropique ?

Présenté par :

Julie RAUX & Olivia BERTRAND

Introduction

I. Origines des HAP ?

II. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

Composé organique contenant essentiellement des **molécules H & C** (C_nH_m)

<u>Au sens strict</u> : uniquement composés H & C
Peuvent aussi contenir des hétéroatomes (N, S, Cl, Br,…)

Introduction

I. Sources de HAP ?

II. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

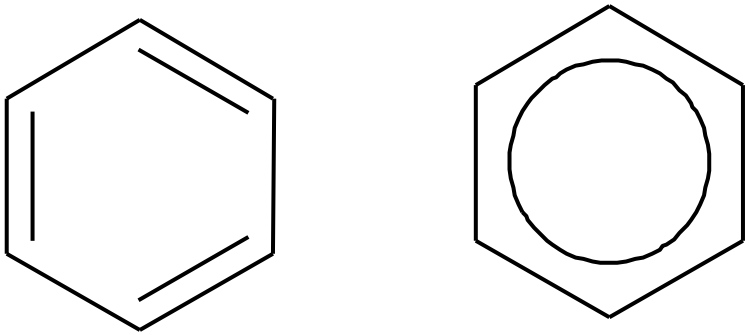
III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

Composé organique contenant essentiellement des **molécules H & C** (C_nH_m)

Composé organique contenant au moins **un cycle benzénique** (configuration aromatique)



Cycle benzénique (C_6H_6)

Introduction

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

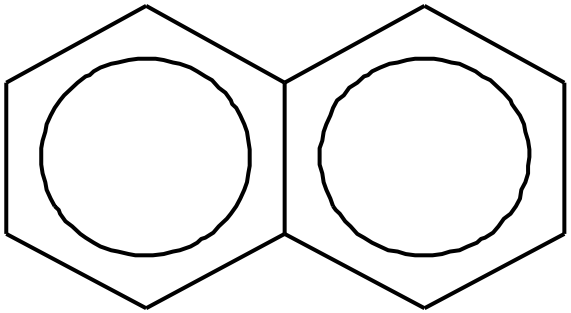
Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

Composé organique contenant essentiellement des **molécules H & C** (C_nH_m)

Composé organique contenant au moins **un cycle benzénique** (configuration aromatique)

Composé organique contenant au moins **2 cycles aromatiques condensés**



Naphtalène ($C_{10}H_8$)

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

- 130 HAP identifiés à ce jour
- **16** figurent sur la liste des **polluants prioritaires**

EPA United States Environmental Protection Agency

Organisation mondiale de la Santé

Forte toxicité pour l'environnement et les êtres vivants.

Nombreux effets sur la santé :

- **systémiques** (hépatiques, hématologiques, immunologiques…)
- **reproduction**
- **génotoxiques**
- **cancérigènes**

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

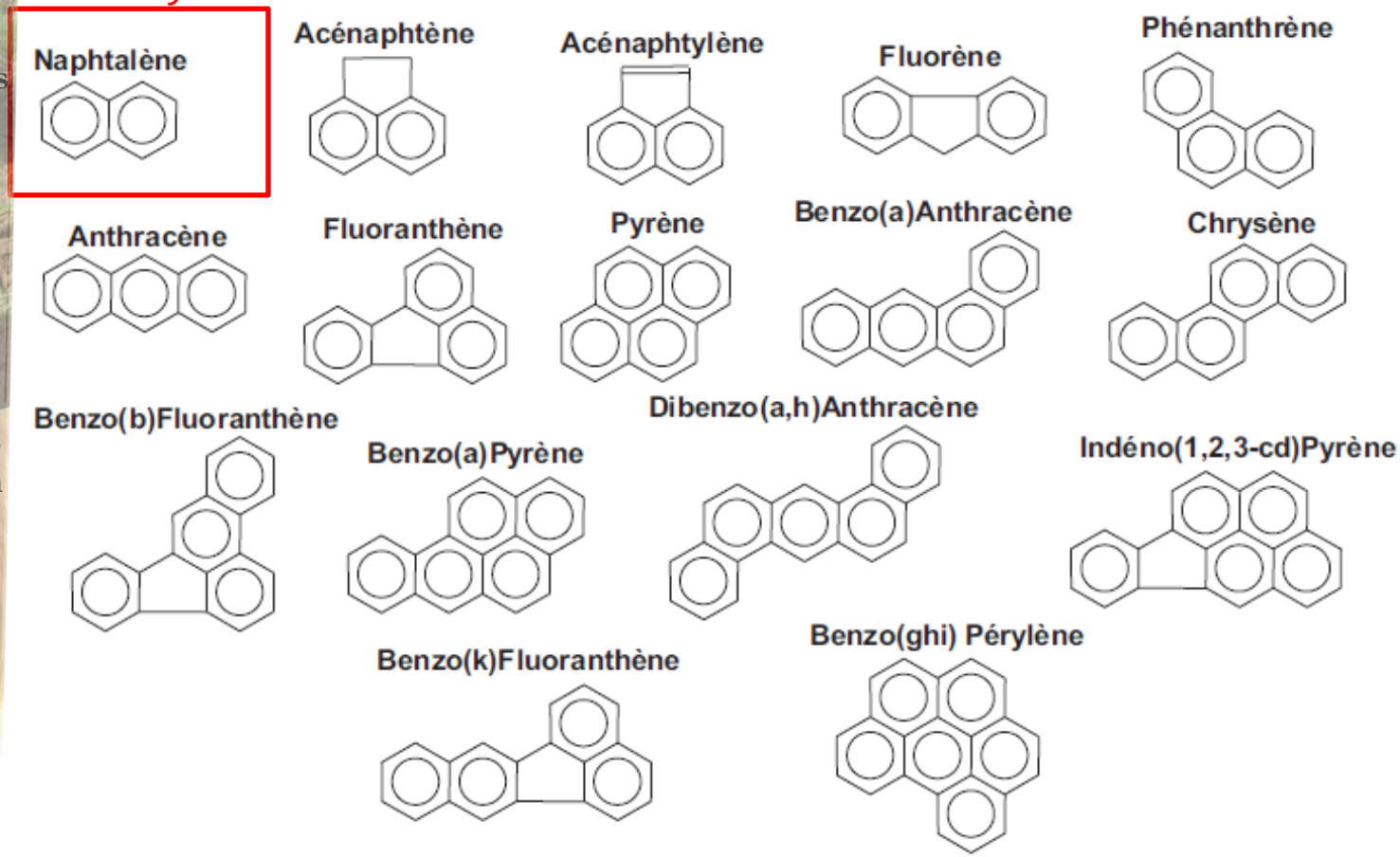
III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

- 130 HAP identifiés à ce jour
- **16** figurent sur la liste des **polluants prioritaires**

2 cycles



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

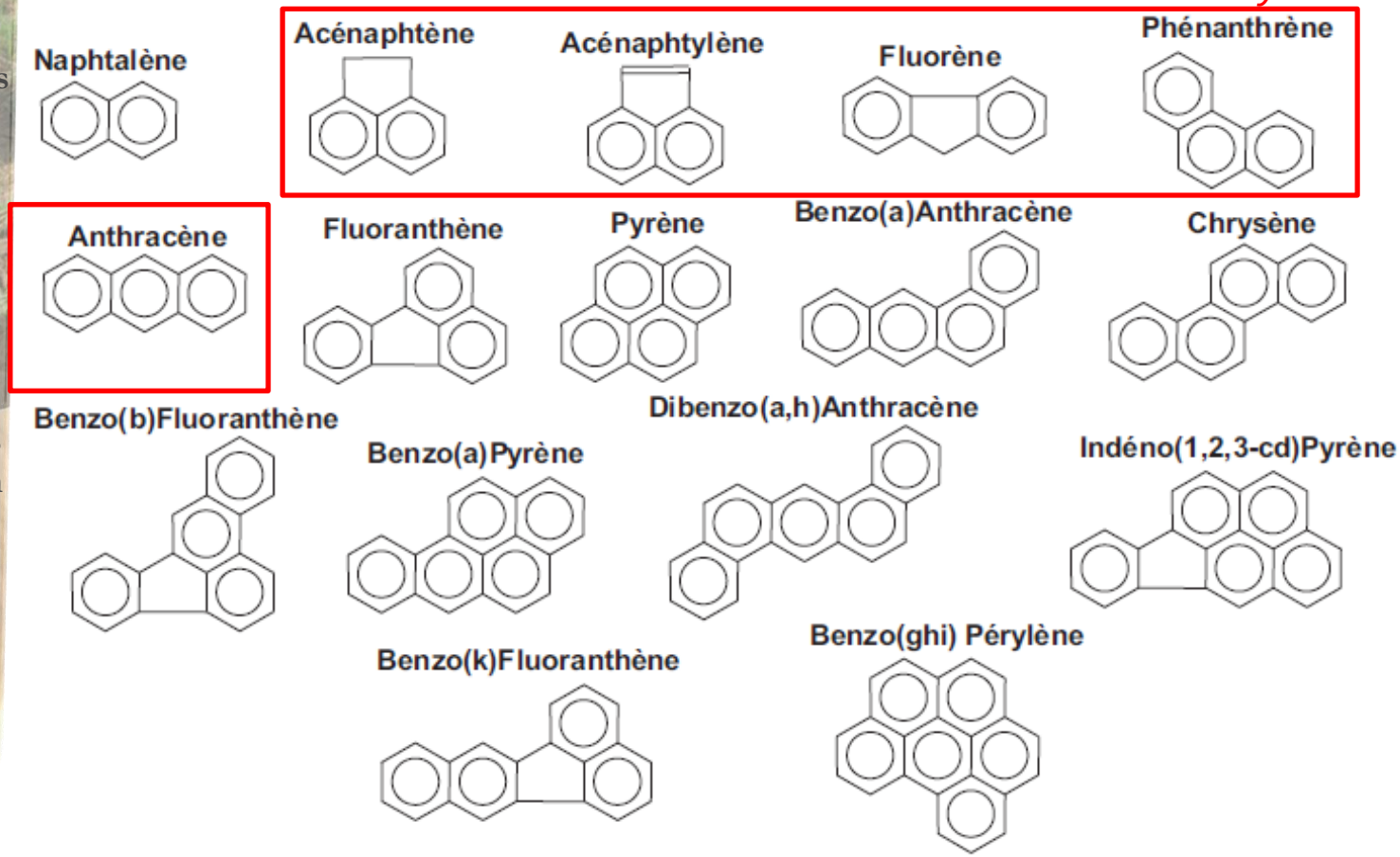
III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

- 130 HAP identifiés à ce jour
- **16** figurent sur la liste des **polluants prioritaires**

3 cycles



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

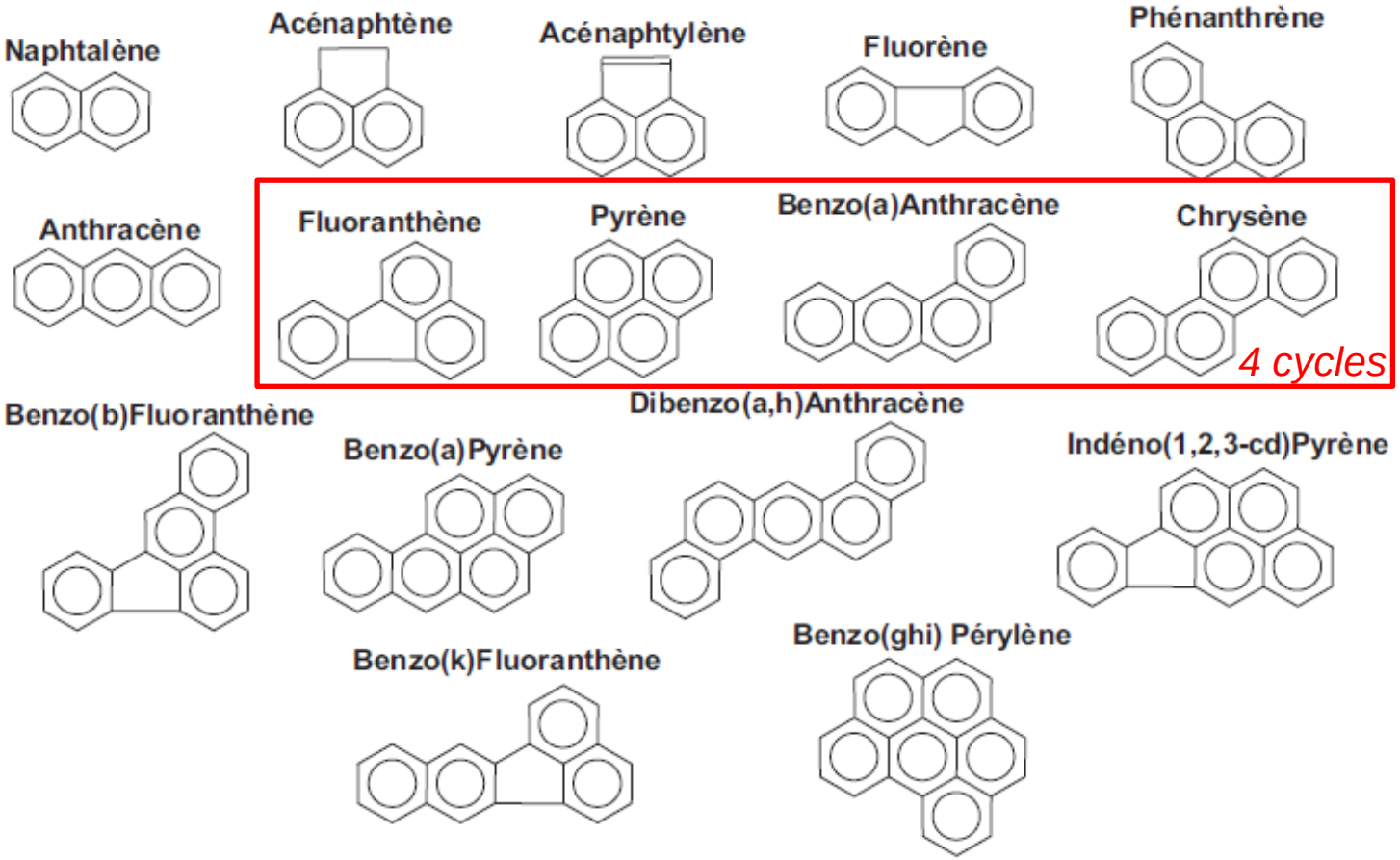
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

- 130 HAP identifiés à ce jour
- **16** figurent sur la liste des **polluants prioritaires**



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

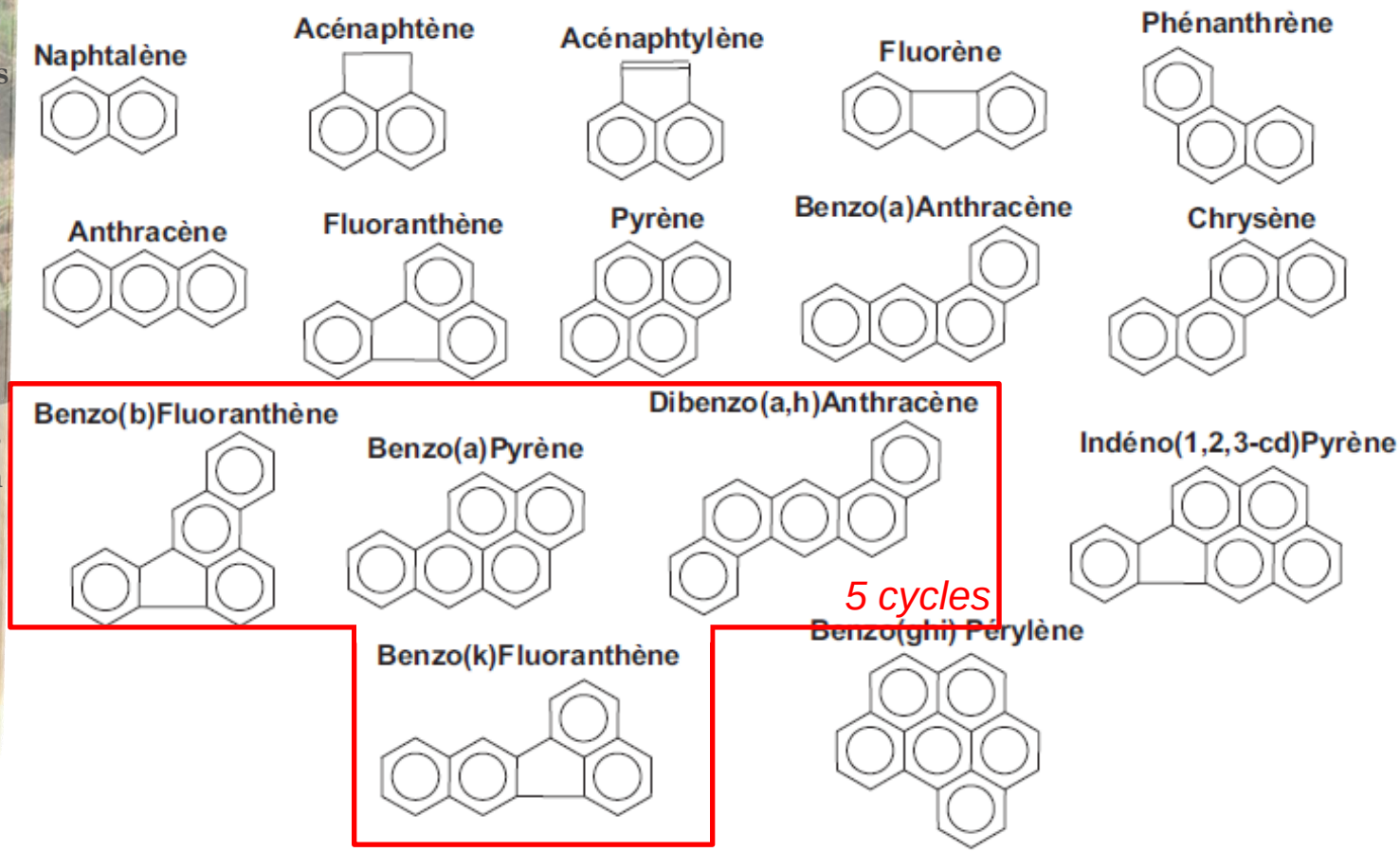
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

- 130 HAP identifiés à ce jour
- **16** figurent sur la liste des **polluants prioritaires**



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

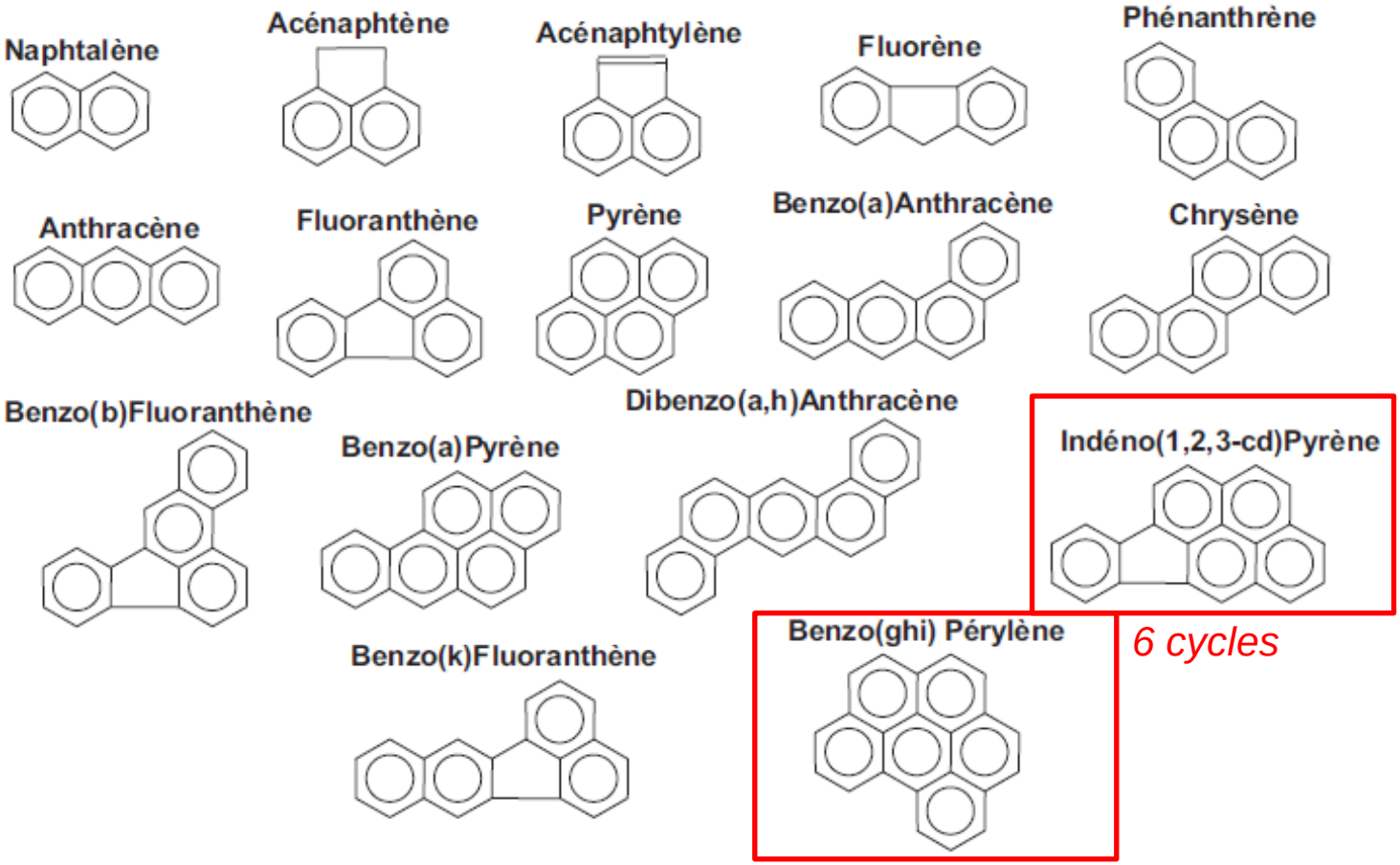
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Qu'est ce qu'un **hydrocarbure aromatique polycyclique**…

- 130 HAP identifiés à ce jour
- **16** figurent sur la liste des **polluants prioritaires**



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

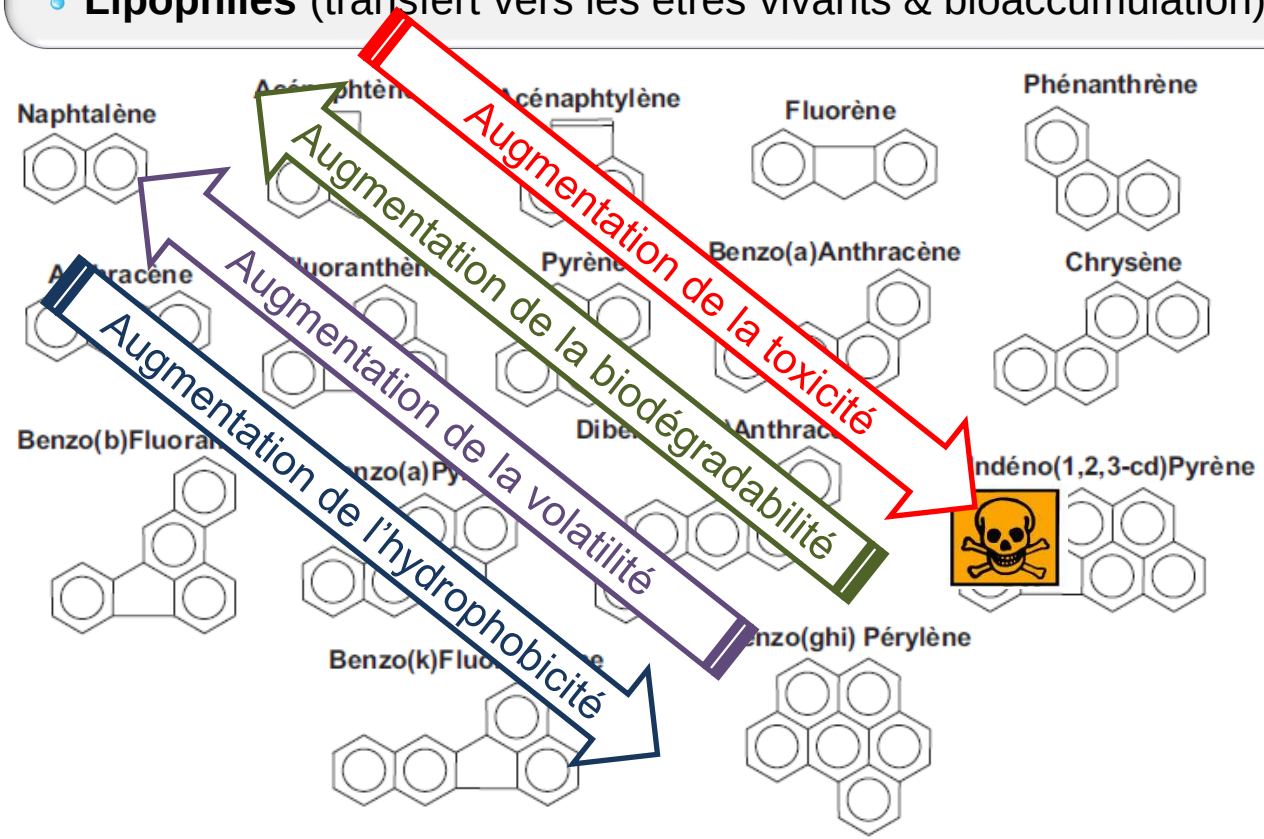
Conclusions

Principales **propriétés physico-chimiques** des HAP

- **Peu volatils**
- **Hydrophobes**

} Adsorption sur les MES organiques & inorganiques

- **Faiblement biodégradables**
- **Lipophiles** (transfert vers les êtres vivants & bioaccumulation)



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

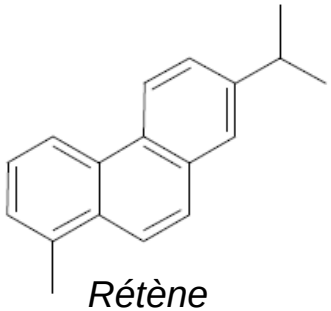
Conclusions

Sources de HAP dans l'environnement

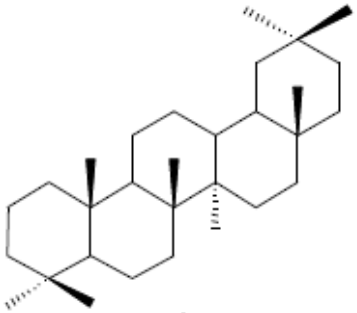
Biogéniques

Précurseurs biogéniques :

- *di- & triterpénoïdes*
  - *stéroïdes*
  - *pigments*
  - *quinones*

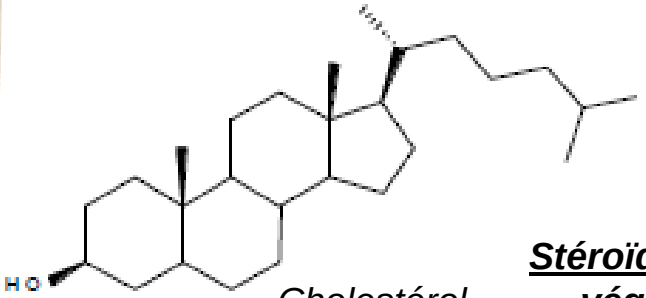


Rétène



Oléanane

Di- & triterpénoïdes *: synthétisés par les* ***angiospermes*** *& les* ***gymnospermes***



Cholestérol

Stéroïdes *: synthétisés par les* ***végétaux*** *& les* ***animaux***

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

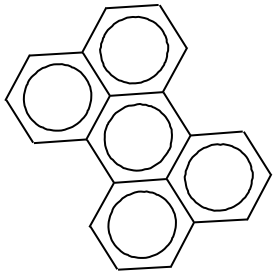
Conclusions

Sources de HAP dans l'environnement

Biogéniques

Précurseurs biogéniques *:*

- *di- & triterpénoïdes*
  - *stéroïdes*
  - *pigments*
  - *quinones*



Pérylène

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

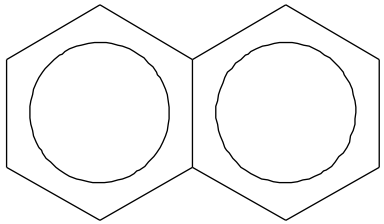
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

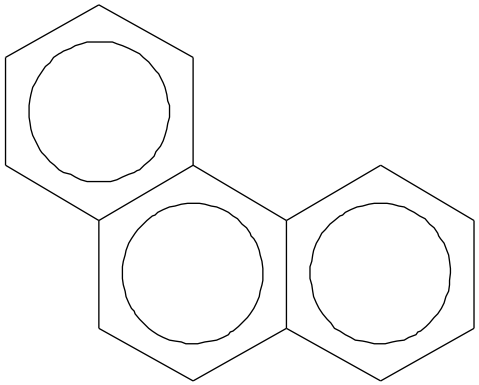
Conclusions

Sources de HAP dans l'environnement

Biogéniques



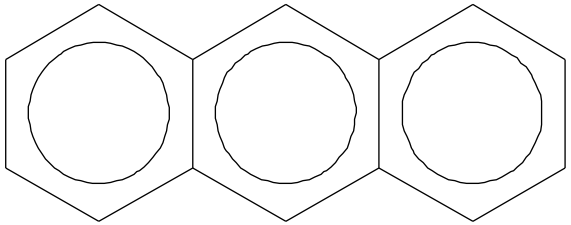
Napthalène



Phénanthrène

Diagénétiques

- *Formés **naturellement** à basse température & haute pression lors de la **lente maturation de la MO** (pétrole)*
- ***Pollution anthropique** (exploitation & distillation pétrolière, marée noire…)*



Anthracène

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Sources de HAP dans l'environnement

- Biogéniques
- Pyrolytiques
- Diagénétiques

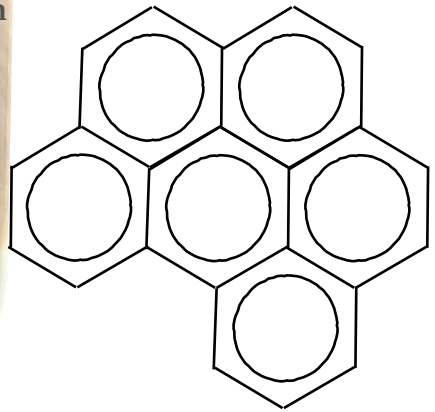
Combustion incomplète de la MO

Origine naturelle

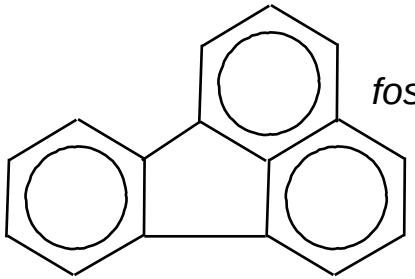
- *Feux de forêt*
- *Eruptions volcaniques*

Origine anthropique

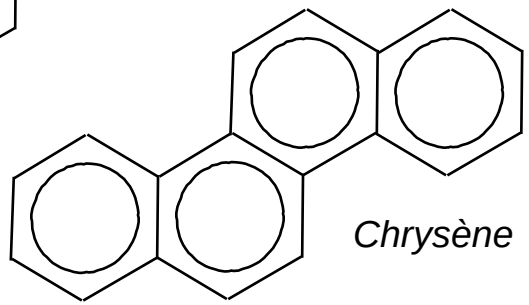
- *Industrie (production de goudron, bitume, coke, acier, fer…)*
- *Chauffage domestique*
- *Combustion incomplète de la MO fossile (véhicule à moteur à combustion)*
- *Agriculture (brulis, défrichement)*
- *Incinération des déchets…*



Benzo(ghi)pérylène



Fluoranthène



Chrysène

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

3 Applications :

- *1ère application : l'exemple d'un **HAP d'origine biogénique** : le **pérylène** dans l'enregistrement sédimentaire d'un étang piscicole lorrain (l'étang de Lansquenet).*
- *2ème application : les **HAP pyrolytiques** dans l'eau et les sols d'un système karstique.*
- *3ème application : Les HAP dans les sédiments du bassin versant de la Loire amont : présentation de l'utilisation des **rapports d'HAP**, un outil déterminant pour **l'identification des sources**.*

Sources de HAP dans l'environnement

- Biogéniques
- Pyrolytiques
- Diagénétiques

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

*1ère application : l'exemple d'un **HAP d'origine biogénique** : le **pérylène** dans l'enregistrement sédimentaire d'un étang piscicole lorrain (l'étang de Lansquenet).*

ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Organic Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orggeochem

Molecular evidence for recent land use change from a swampy environment to a pond (Lorraine, France)

O. Bertrand [a,*], L. Mansuy-Huault [a], E. Montargès-Pelletier [b], B. Losson [c], J. Argant [d], P. Ruffaldi [e], D. Etienne [e], E. Garnier [f], L. Dezileau [g], P. Faure [a], R. Michels [a]

ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Organic Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orggeochem

A possible terrigenous origin for perylene based on a sedimentary record of a pond (Lorraine, France)

O. Bertrand [a,b,*], E. Montargès-Pelletier [c], L. Mansuy-Huault [c], B. Losson [d], P. Faure [c], R. Michels [a], A. Pernot [e], F. Arnaud [f]

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

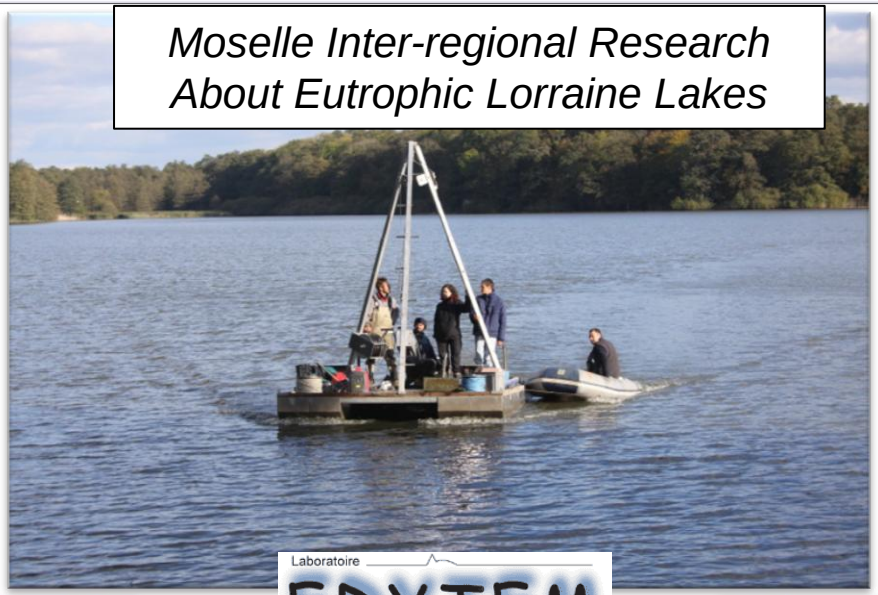
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

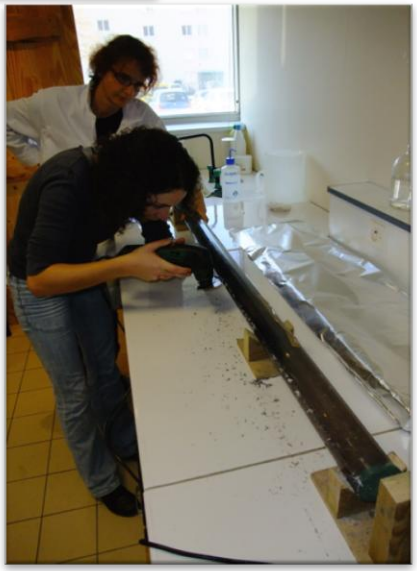
III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Prélèvement des enregistrements sédimentaires dans **l'étang de Lansquenet** : **Mission MIRABELL'** (octobre 2009)

Moselle Inter-regional Research About Eutrophic Lorraine Lakes





Source : Banas, 2001 modifié

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

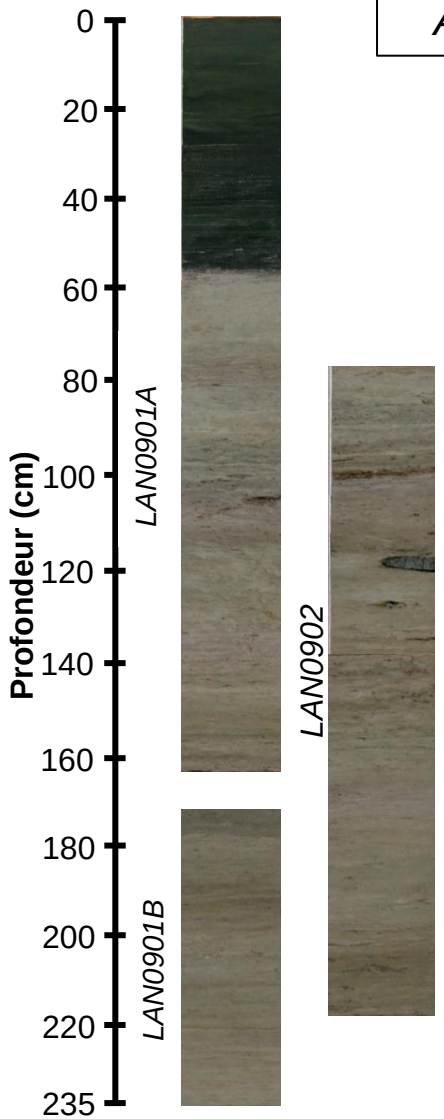
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

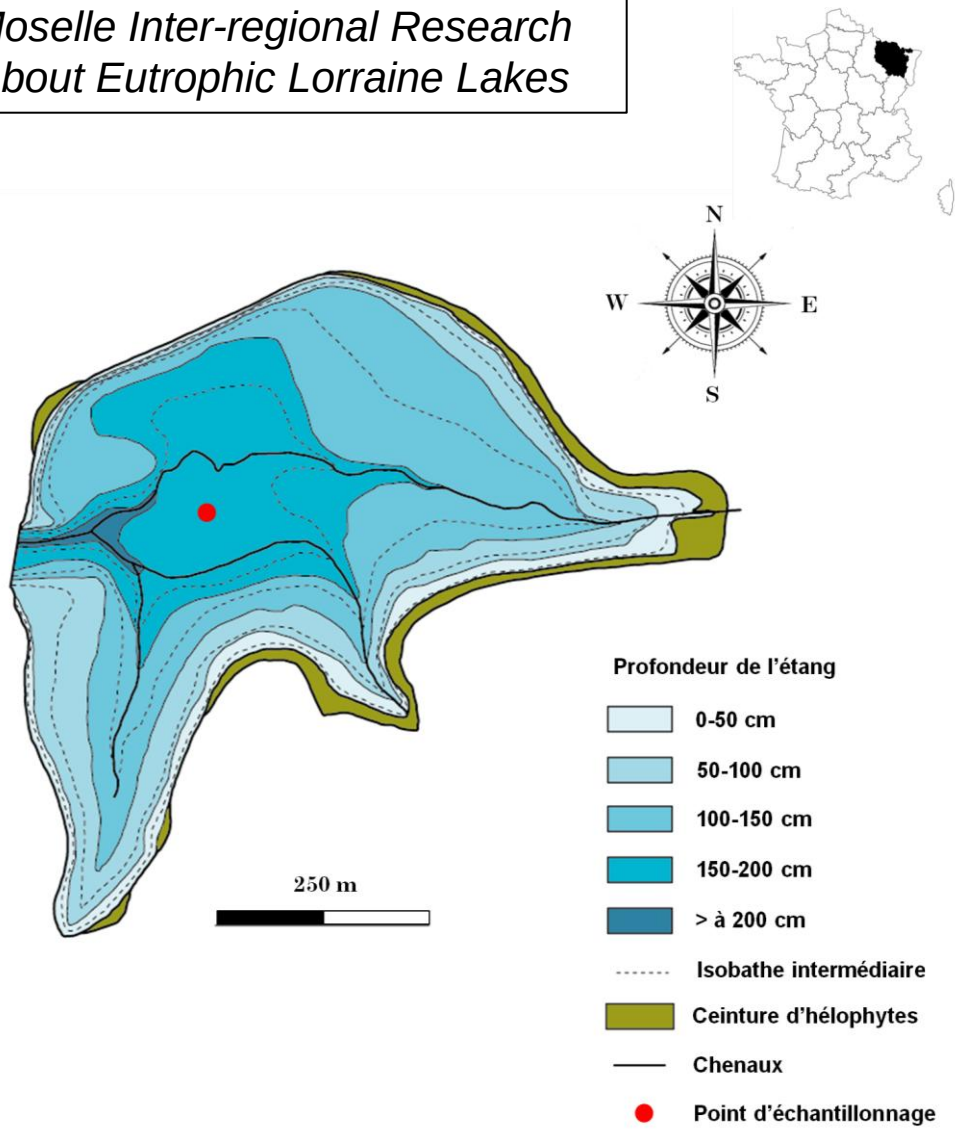
III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Prélèvement des enregistrements sédimentaires dans **l'étang de Lansquenet** : **Mission MIRABELL'** (octobre 2009)

Moselle Inter-regional Research About Eutrophic Lorraine Lakes





Source : Banas, 2001 modifié

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

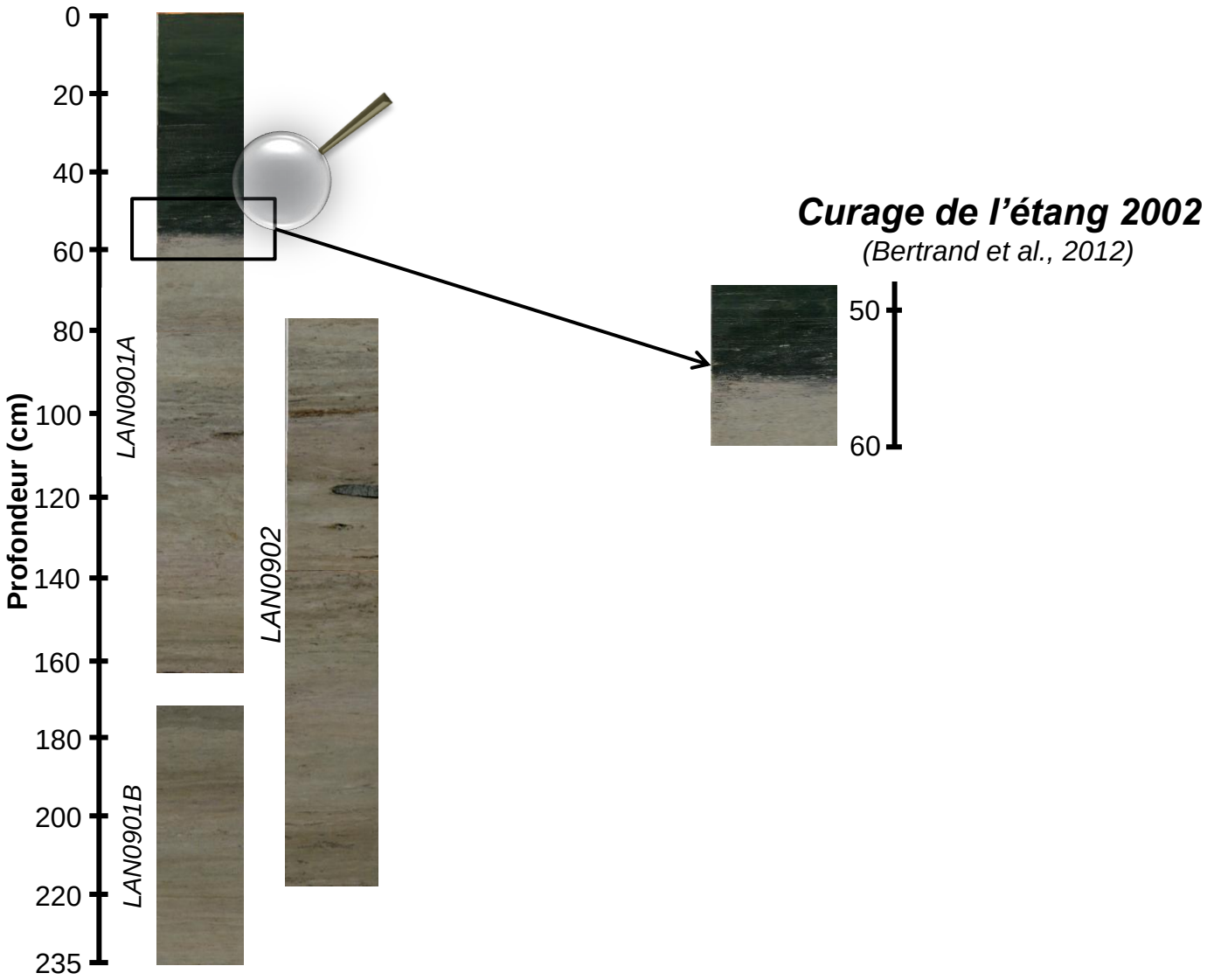
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Prélèvement des enregistrements sédimentaires dans **l'étang de Lansquenet** : **Mission MIRABELL'** (octobre 2009)



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

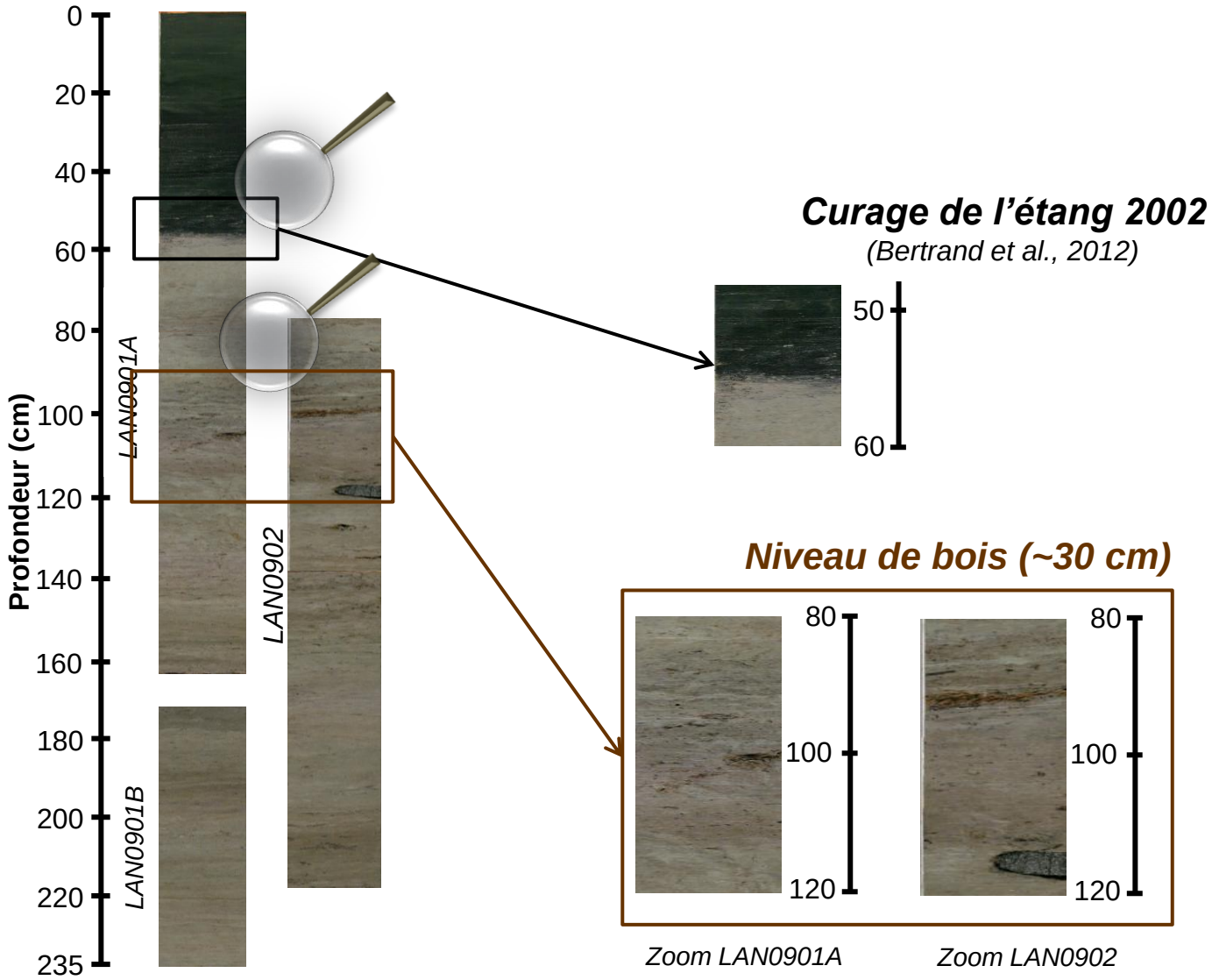
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Prélèvement des enregistrements sédimentaires dans l'étang de Lansquenet : Mission MIRABELL' (octobre 2009)



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

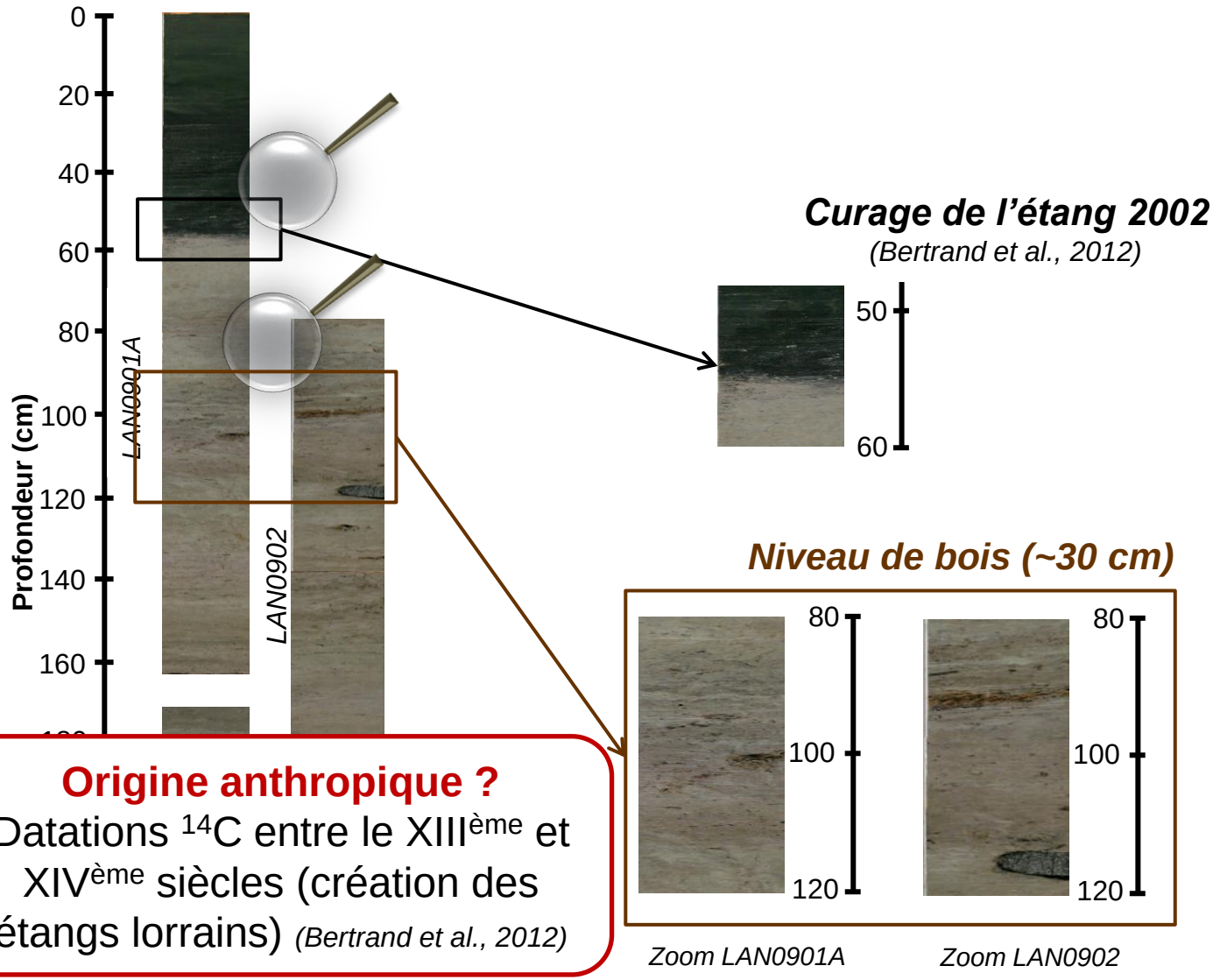
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Prélèvement des enregistrements sédimentaires dans **l'étang de Lansquenet** : **Mission MIRABELL'** (octobre 2009)



Origine anthropique ?

Datations ^{14}C entre le XIIIème et XIVème siècles (création des étangs lorrains) *(Bertrand et al., 2012)*

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

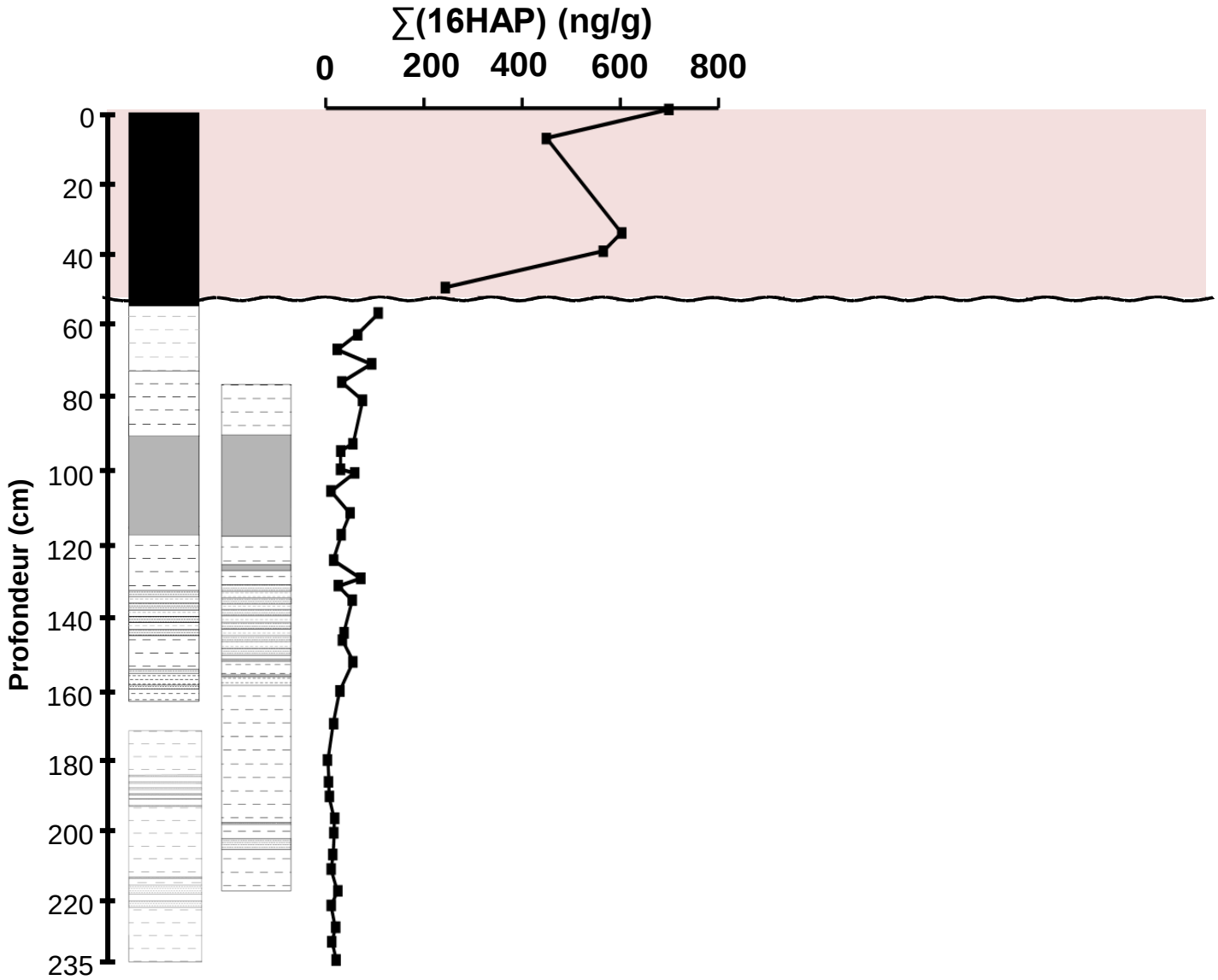
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Résultats : les HAP dans l'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

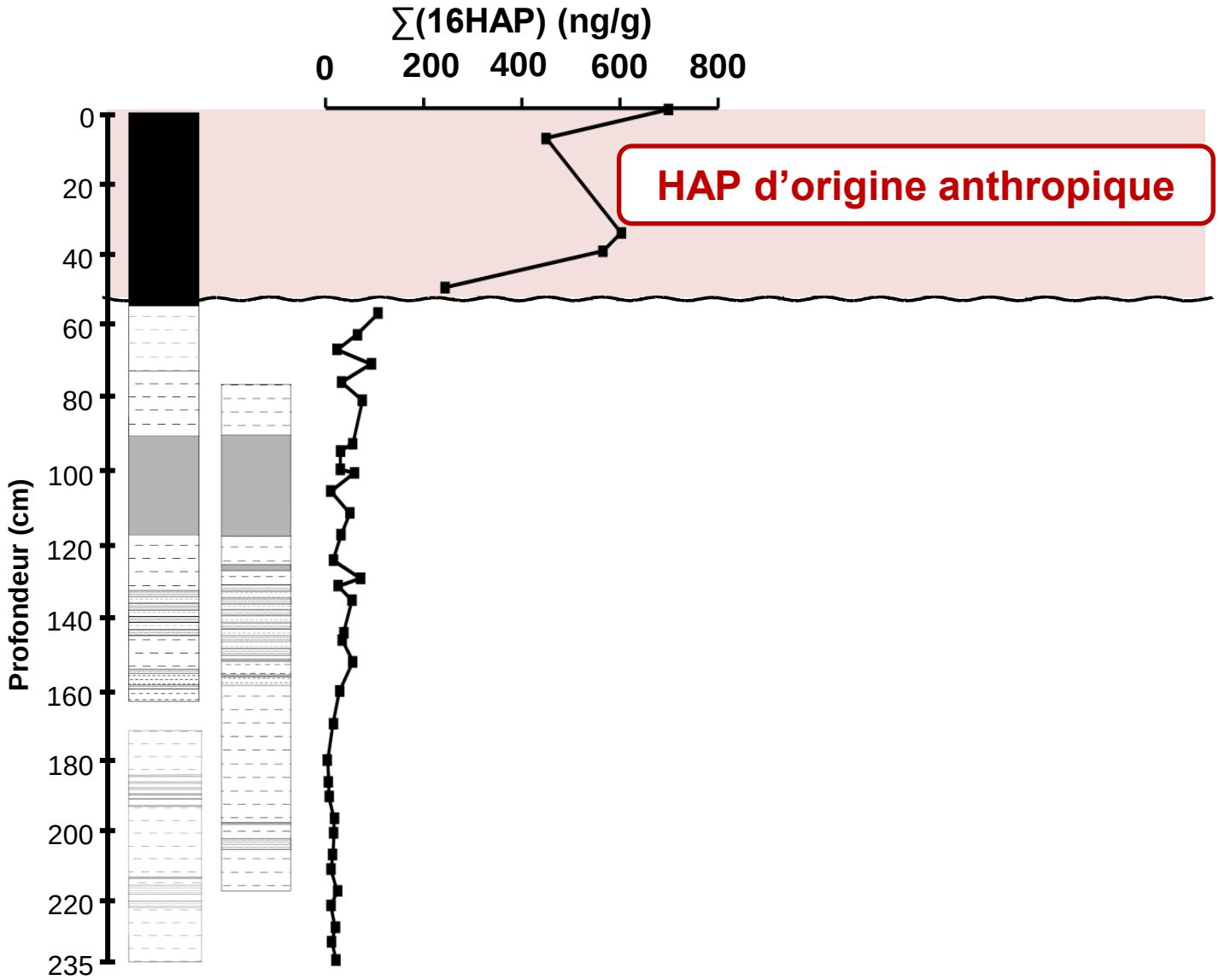
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Résultats : les HAP dans l'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

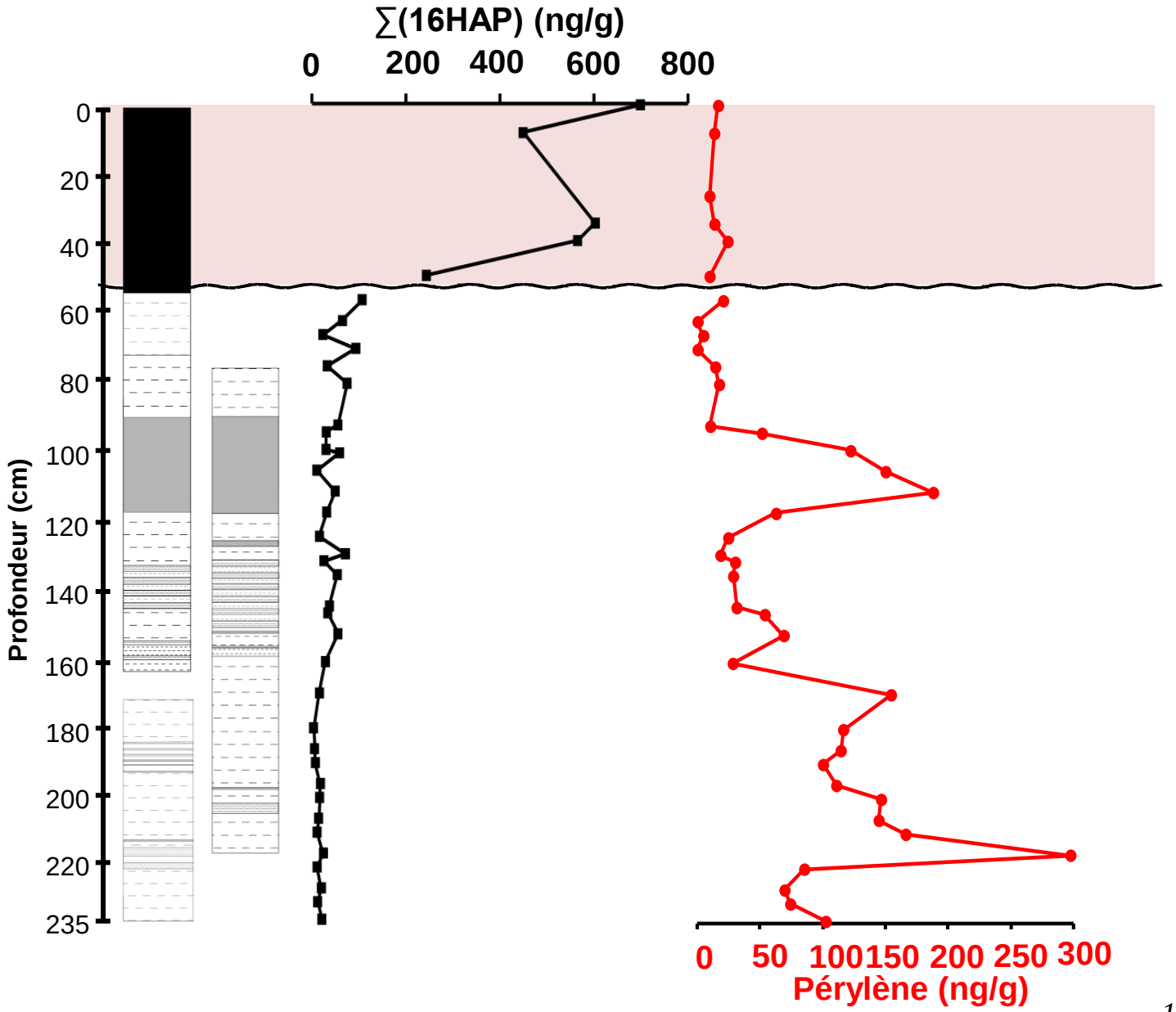
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Résultats : les HAP dans l'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet



Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

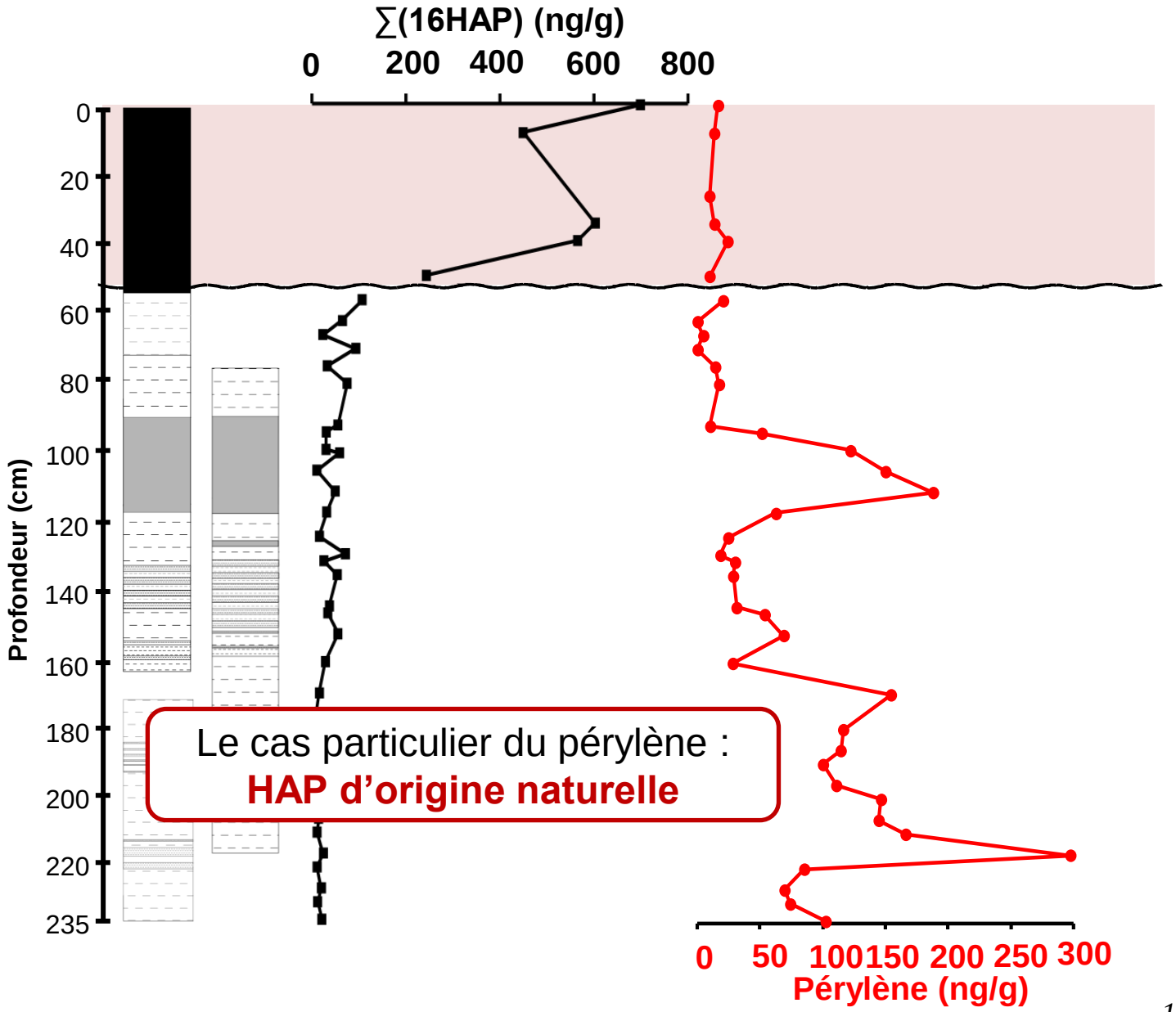
I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Résultats : les HAP dans l'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lansquenet



Le cas particulier du pérylène :
HAP d'origine naturelle

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

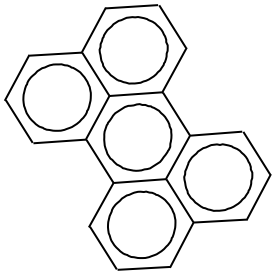
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Origine du pérylène dans l'environnement ?

Origine naturelle ?



Pérylène

TERRESTRE *vs* **AQUATIQUE**

Dégradation de la MO terrestre
(Aizenshtat, 1973; Wakeham, 1977; Ishiwatari et al., 1980; Grice et al., 2009; Jiang et al., 2000, Itoh & Hanari, 2010; Itoh et al., 2010, Suzuki et al., 2010)

Dégradation de la MO algaire : diatomées
(Orr & Grady, 1967 ; Wakeham et al., 1979 ; Hites et al., 1980*)*

Pas de corrélation directe entre les apports de MO terrestres et aquatiques (Silliman et al., 1998)

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

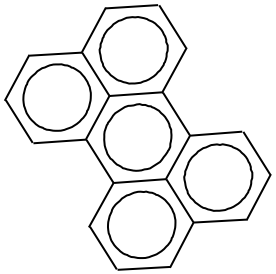
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Origine du pérylène dans l'environnement ?

Origine naturelle ?

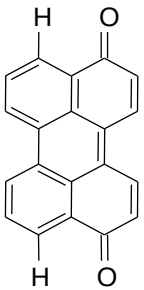


Pérylène

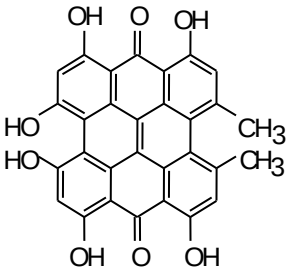
TERRESTRE

- Produit diagénétique ? Formation *in situ* dans les sédiments *(Wakeham et al., 1977)*

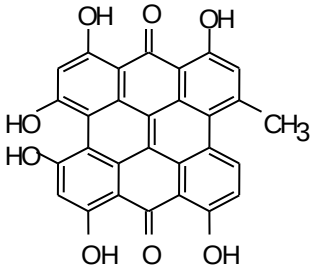
- Précurseur biogénique ? Pérylènes quinones et ses dérivés *(Jiang et al., 2000 ; Grice et al., 2009 ; Itoh & Hanari, 2010 ; Itoh et al., 2010)*



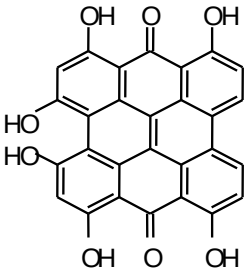
Pérylènequinones



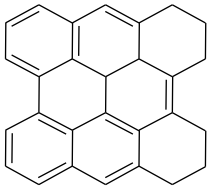
Hypéricine



Déméthylhypéricine



Fringelite F



HHPP
(héxahydrophenanthropéryléne)

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

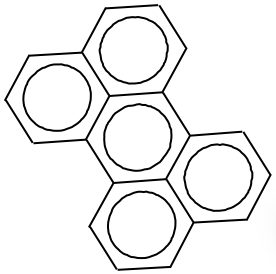
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Origine du pérylène dans l'environnement ?

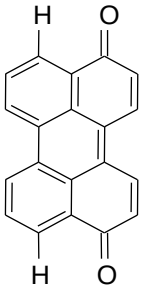
Origine naturelle ?



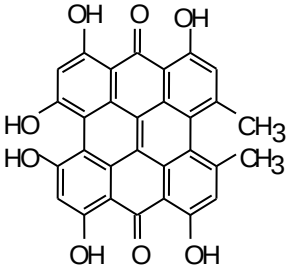
Pérylène

Conditions réductrices

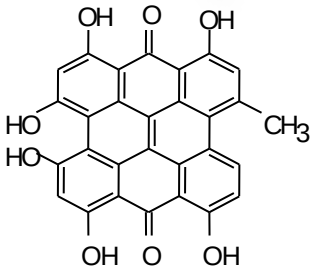
(Orr & Graby, 1967 ; Aizenshtat, 1973)



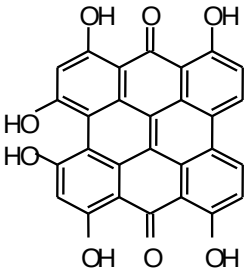
Pérylènequinones



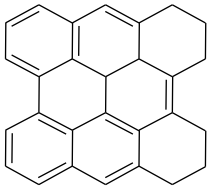
Hypéricine



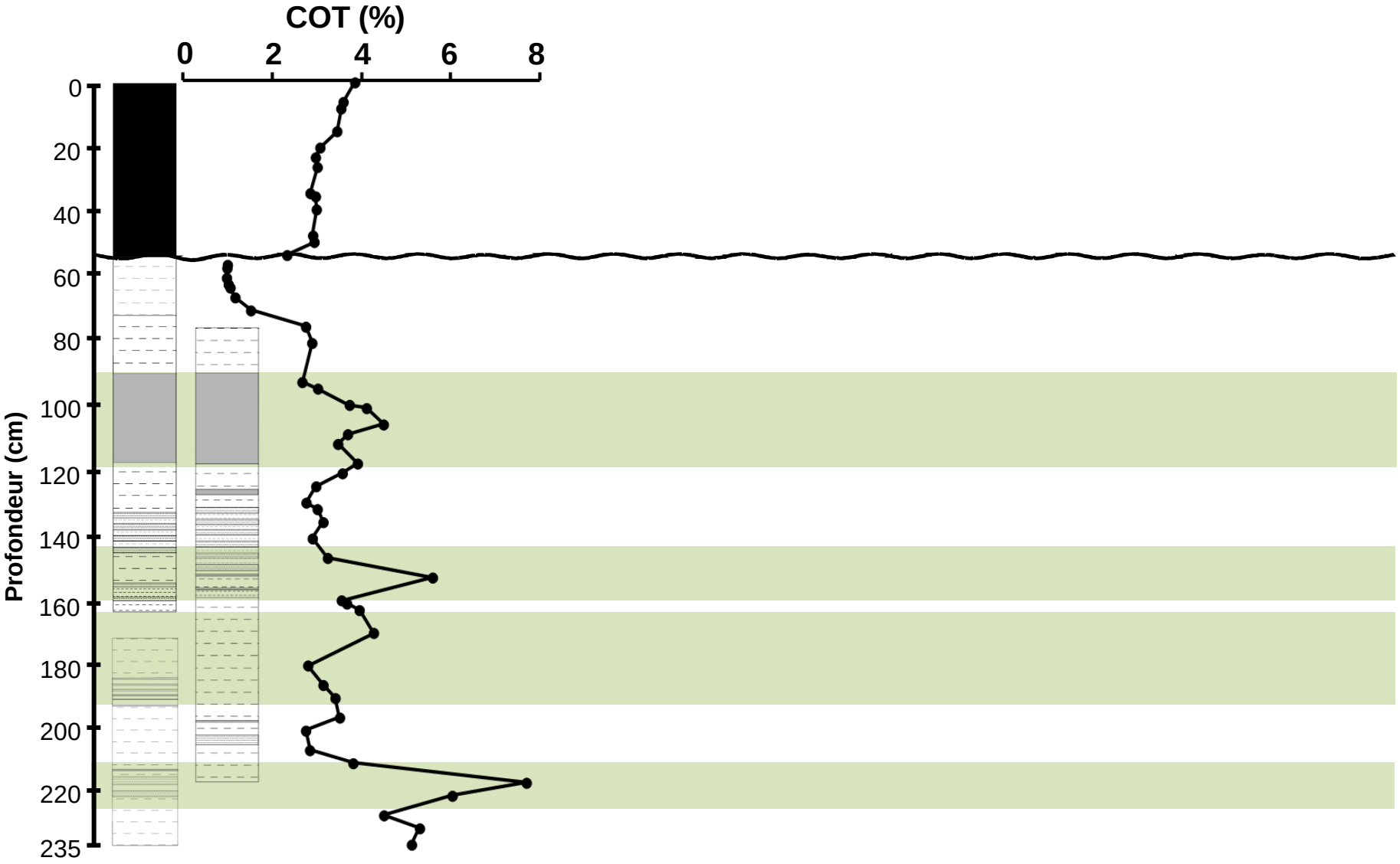
Déméthylhypéricine

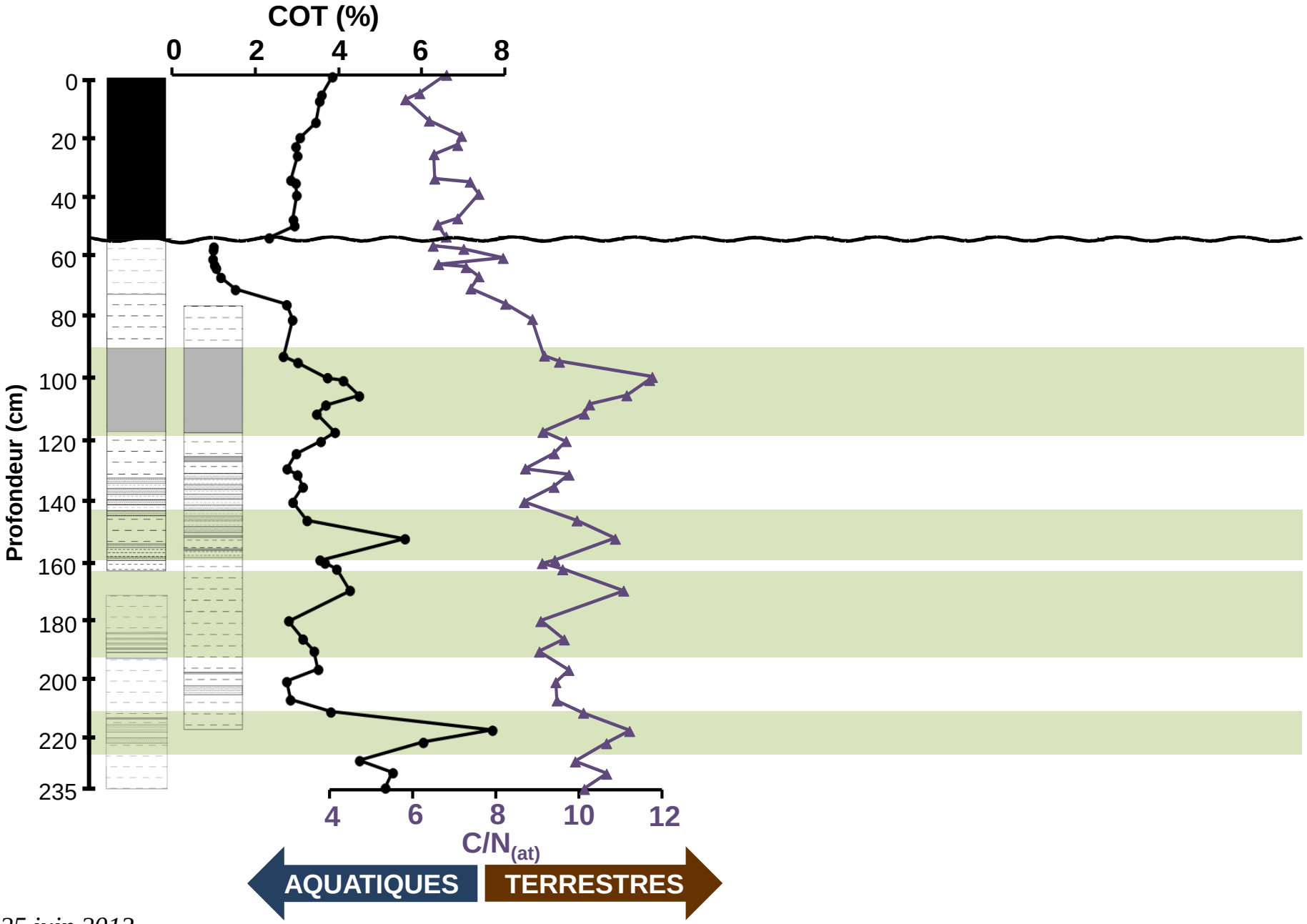


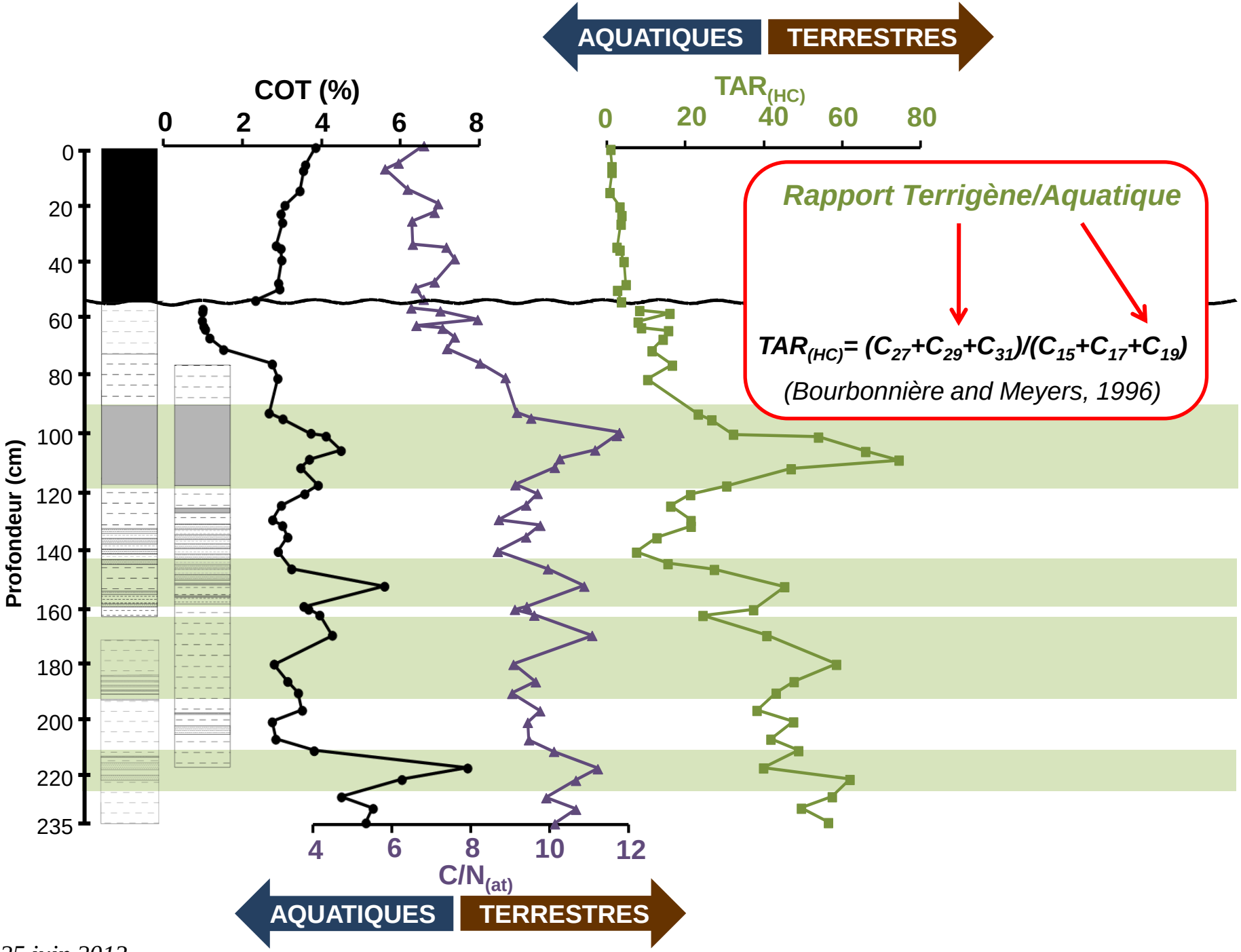
Fringelite F

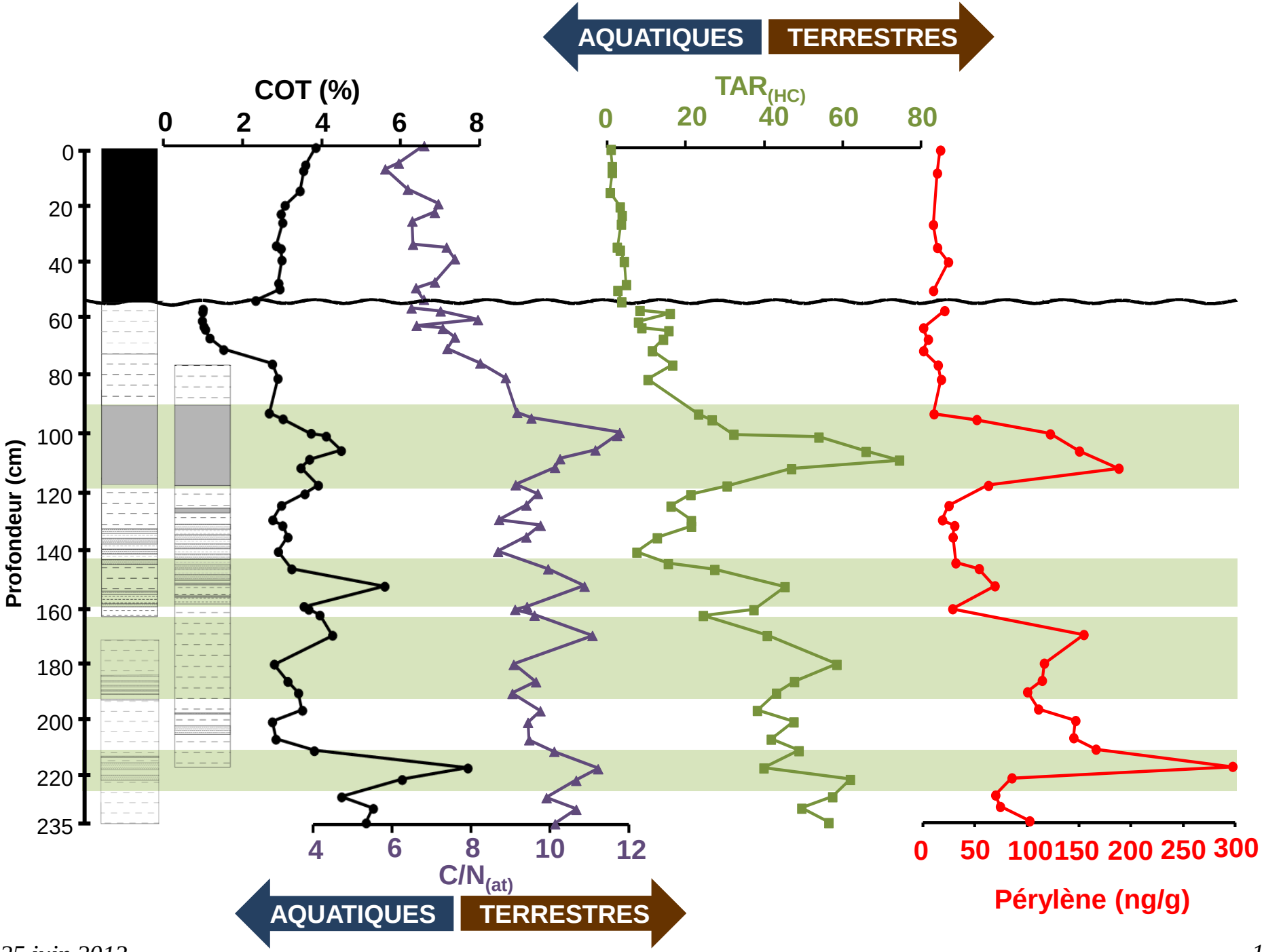


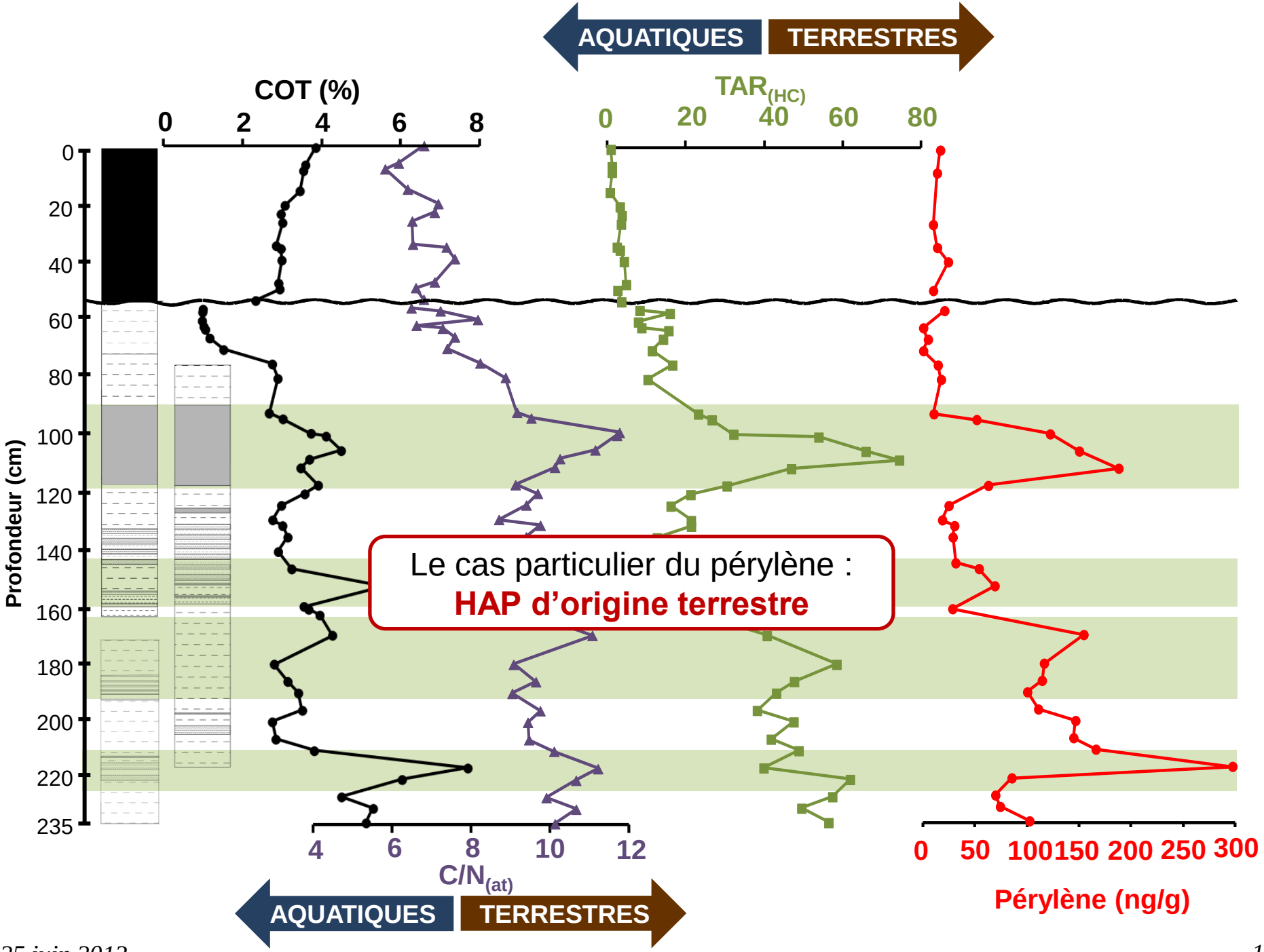
HHPP
(héxahydrophenanthropéryléne)

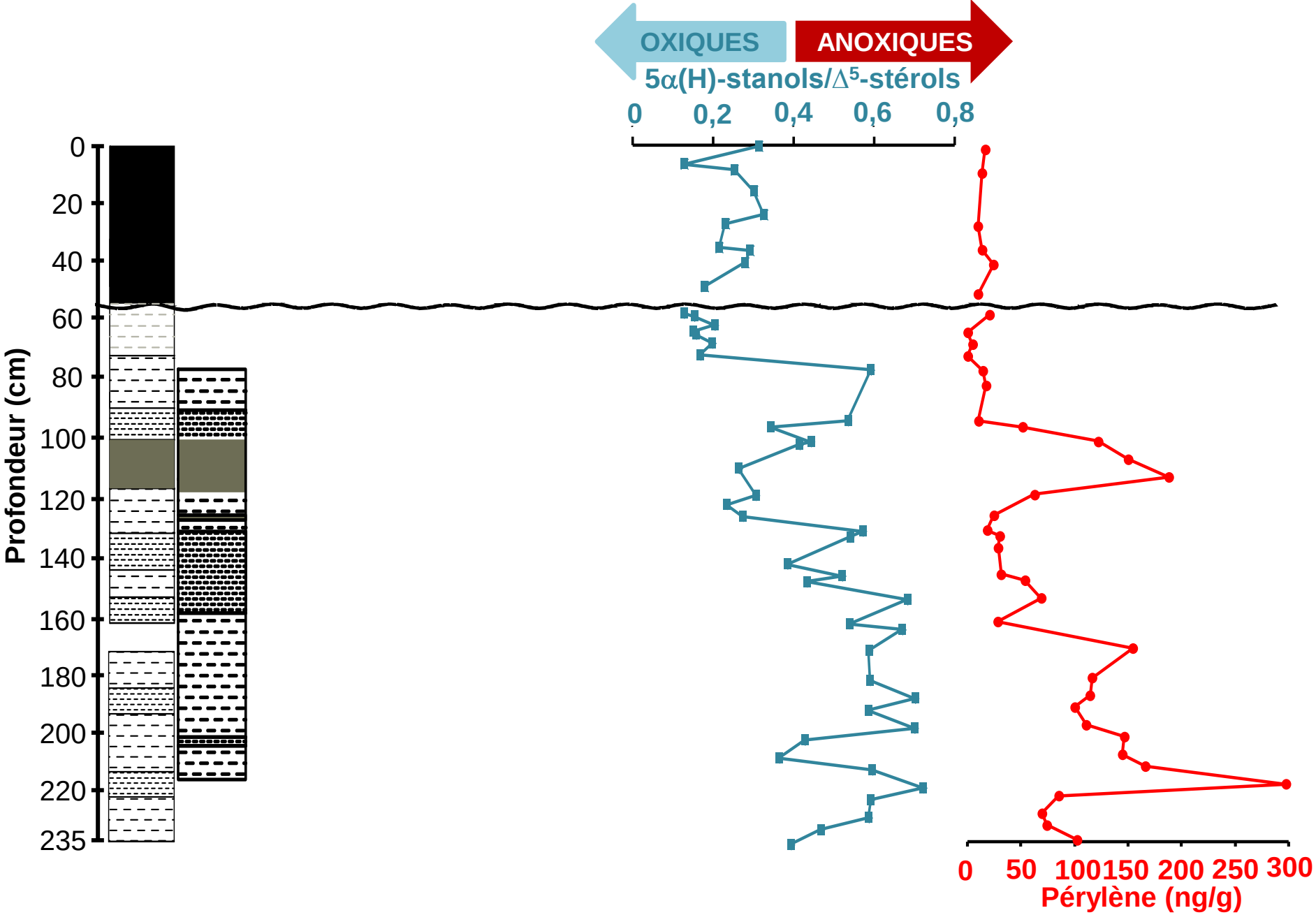

COT (%)
0
2
4
6
8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235

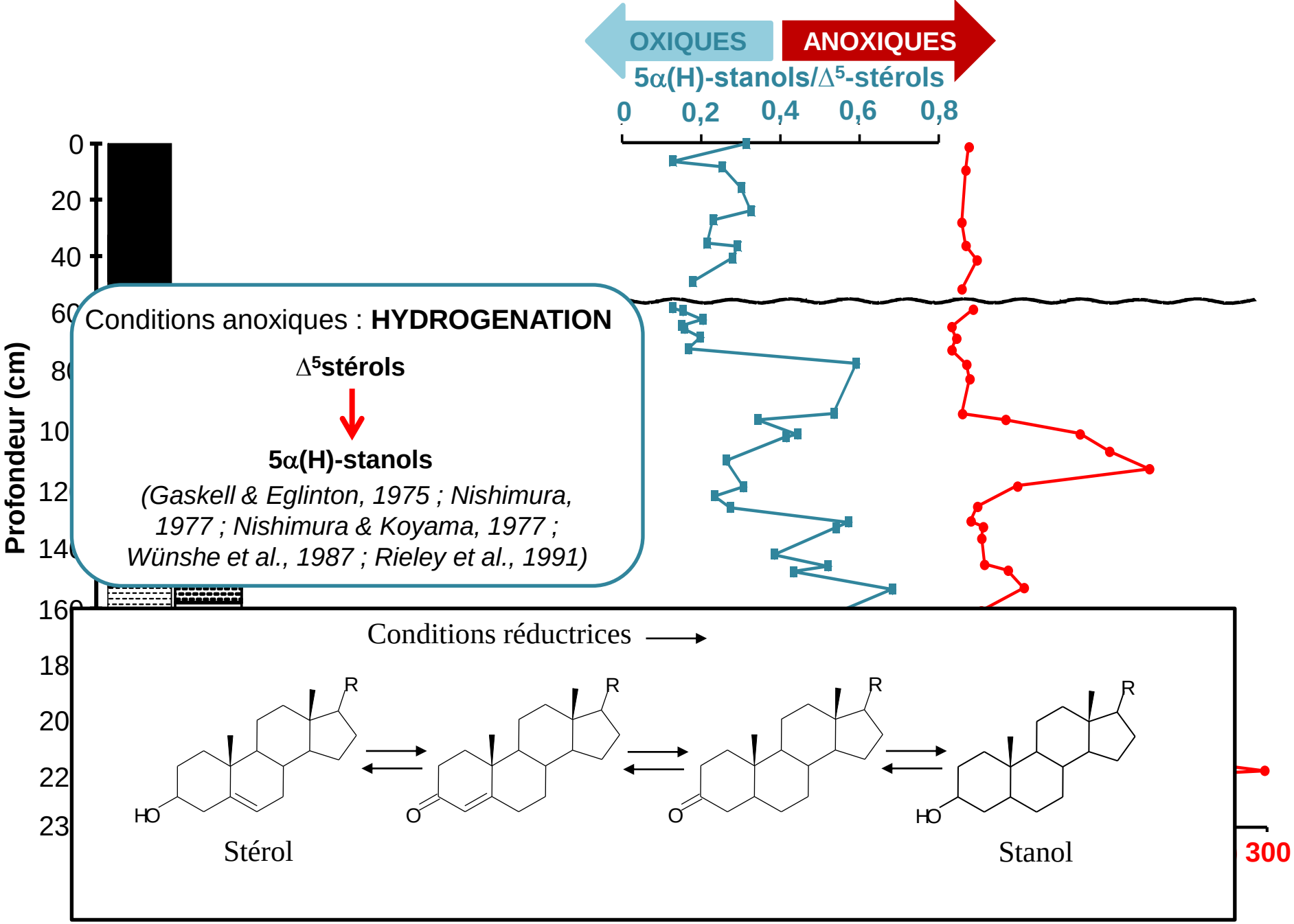

COT (%)
0
2
4
6
8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
4
6
8
10
12
C/N(at)
AQUATIQUES
TERRESTRES

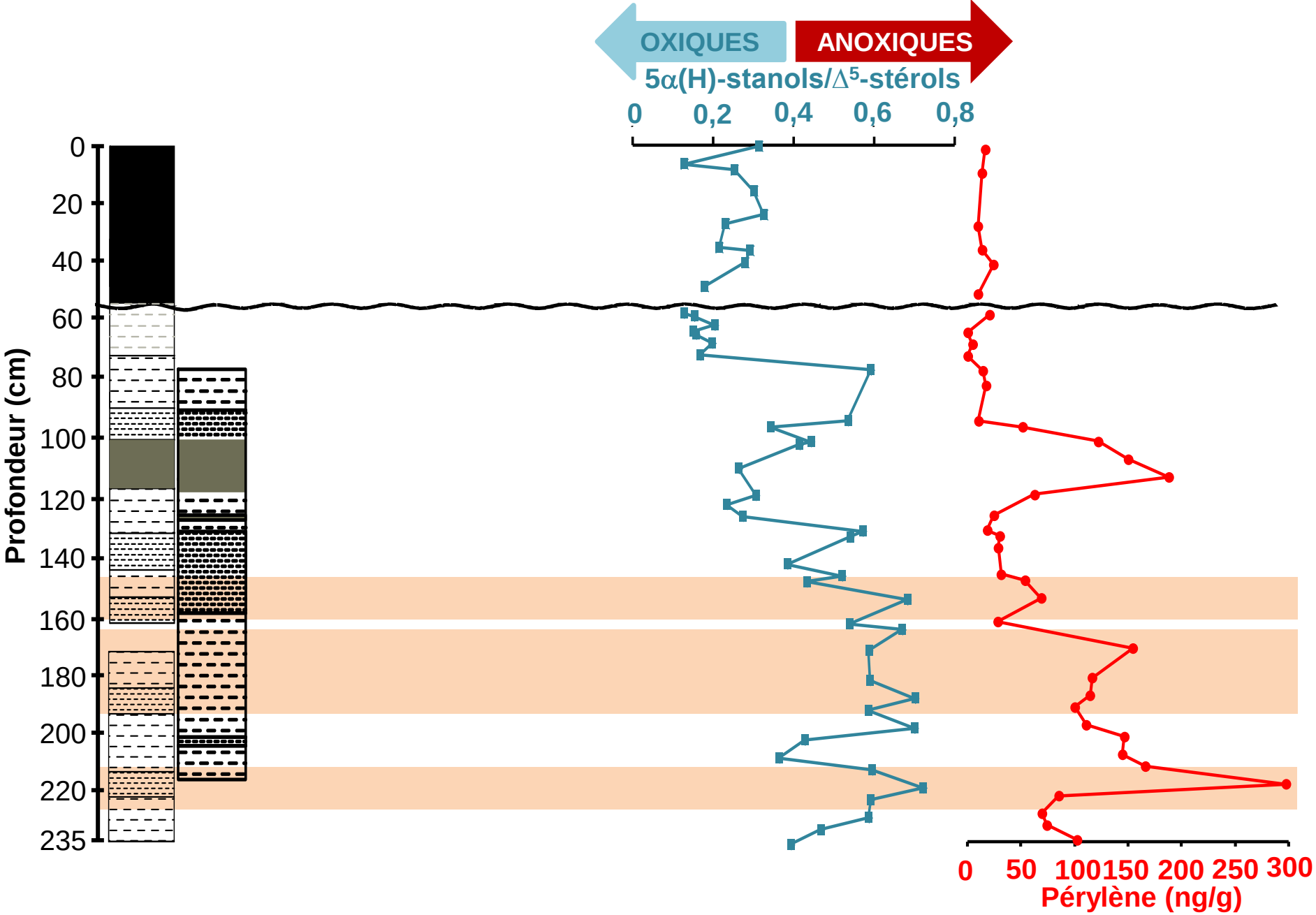

AQUATIQUES
TERRESTRES
COT (%)
0
2
4
6
8
TAR(HC)
0
20
40
60
80
Rapport Terrigène/Aquatique
TAR(HC)= (C27+C29+C31)/(C15+C17+C19)
(Bourbonnière and Meyers, 1996)
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
4
6
8
10
12
C/N(at)
AQUATIQUES
TERRESTRES

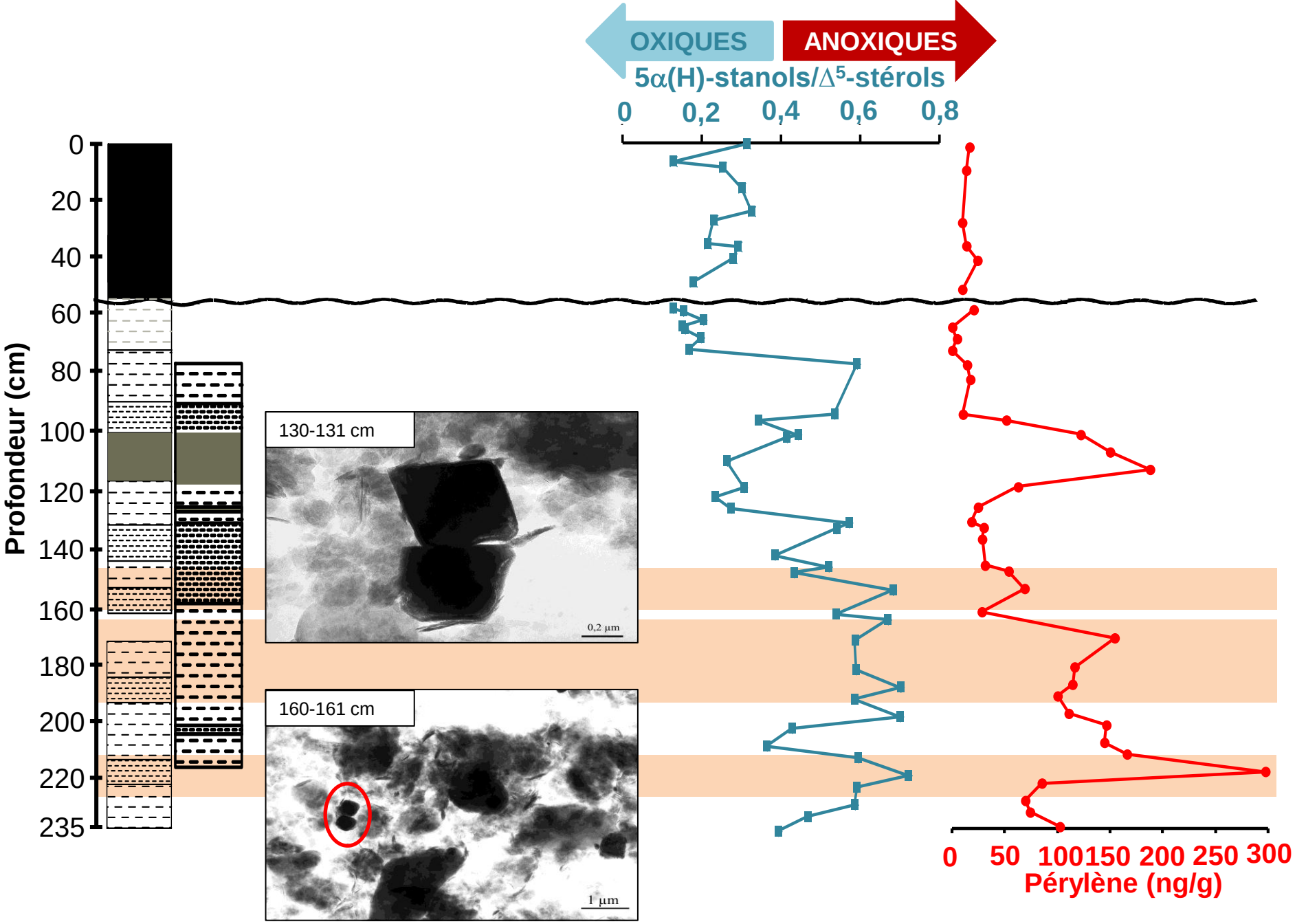

AQUATIQUES
TERRESTRES
COT (%)
0
2
4
6
8
TAR(HC)
0
20
40
60
80
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
4
6
8
10
12
C/N(at)
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)
AQUATIQUES
TERRESTRES

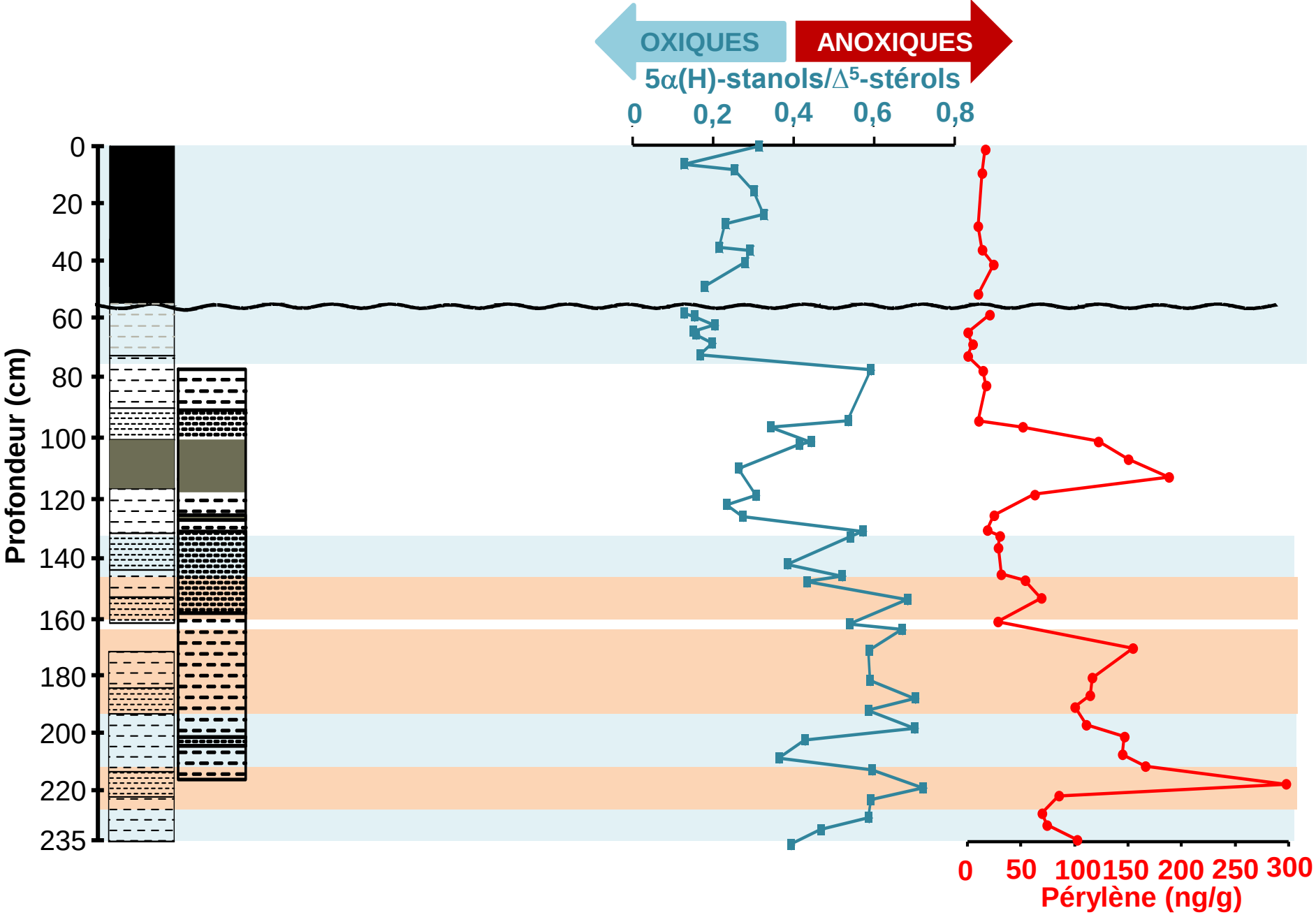

AQUATIQUES
TERRESTRES
COT (%)
0 2 4 6 8
TAR(HC)
0 20 40 60 80
Profondeur (cm)
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 235
Le cas particulier du pérylène :
HAP d'origine terrestre
4 6 8 10 12
C/N(at)
0 50 100 150 200 250 300
Pérylène (ng/g)
AQUATIQUES
TERRESTRES

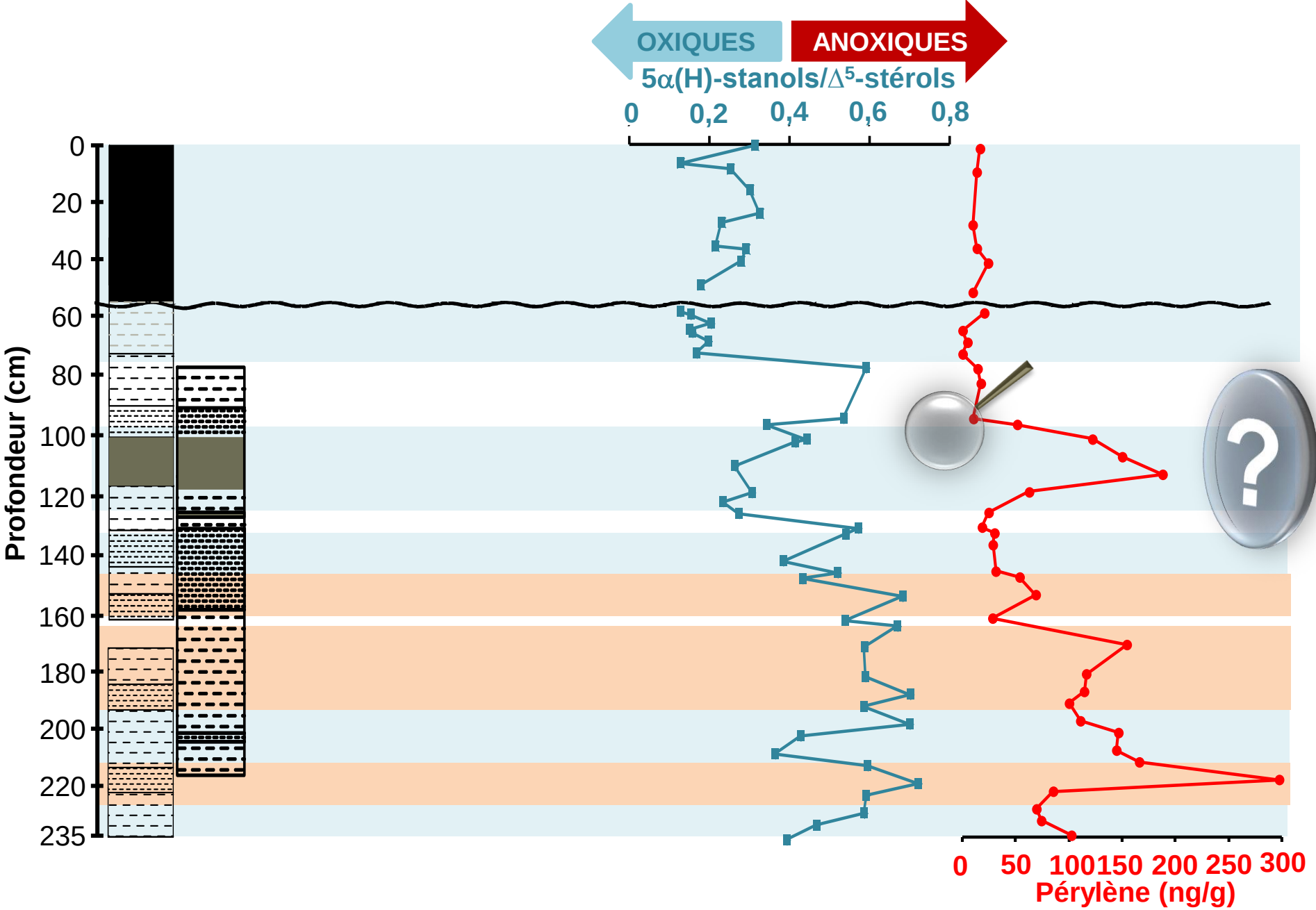

OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)

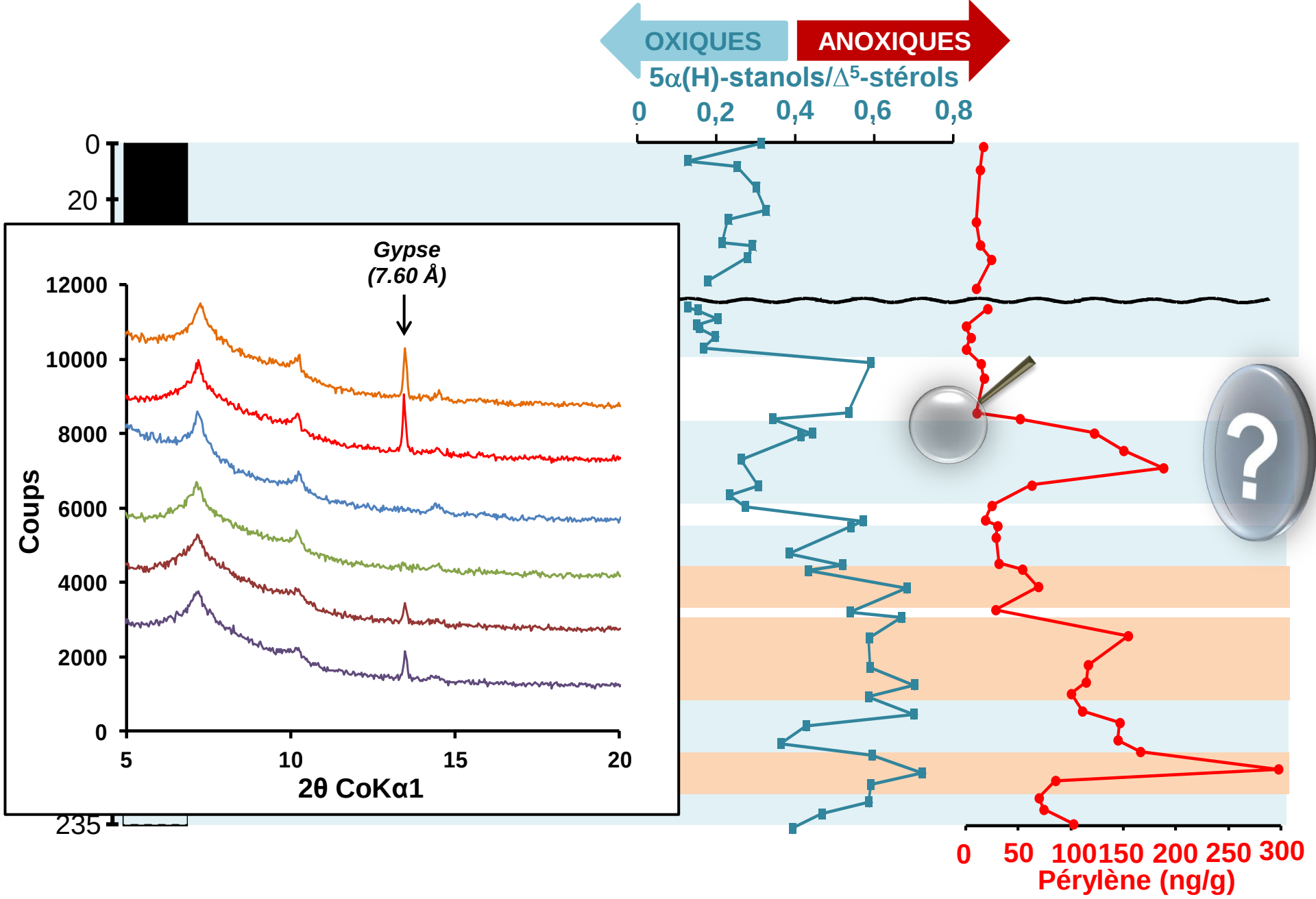

OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
230
300
Conditions anoxiques : HYDROGENATION
Δ5stérols
5α(H)-stanols
(Gaskell & Eglinton, 1975 ; Nishimura, 1977 ; Nishimura & Koyama, 1977 ; Wünshe et al., 1987 ; Rieley et al., 1991)
Conditions réductrices
R
HO
O
Stérol
Stanol

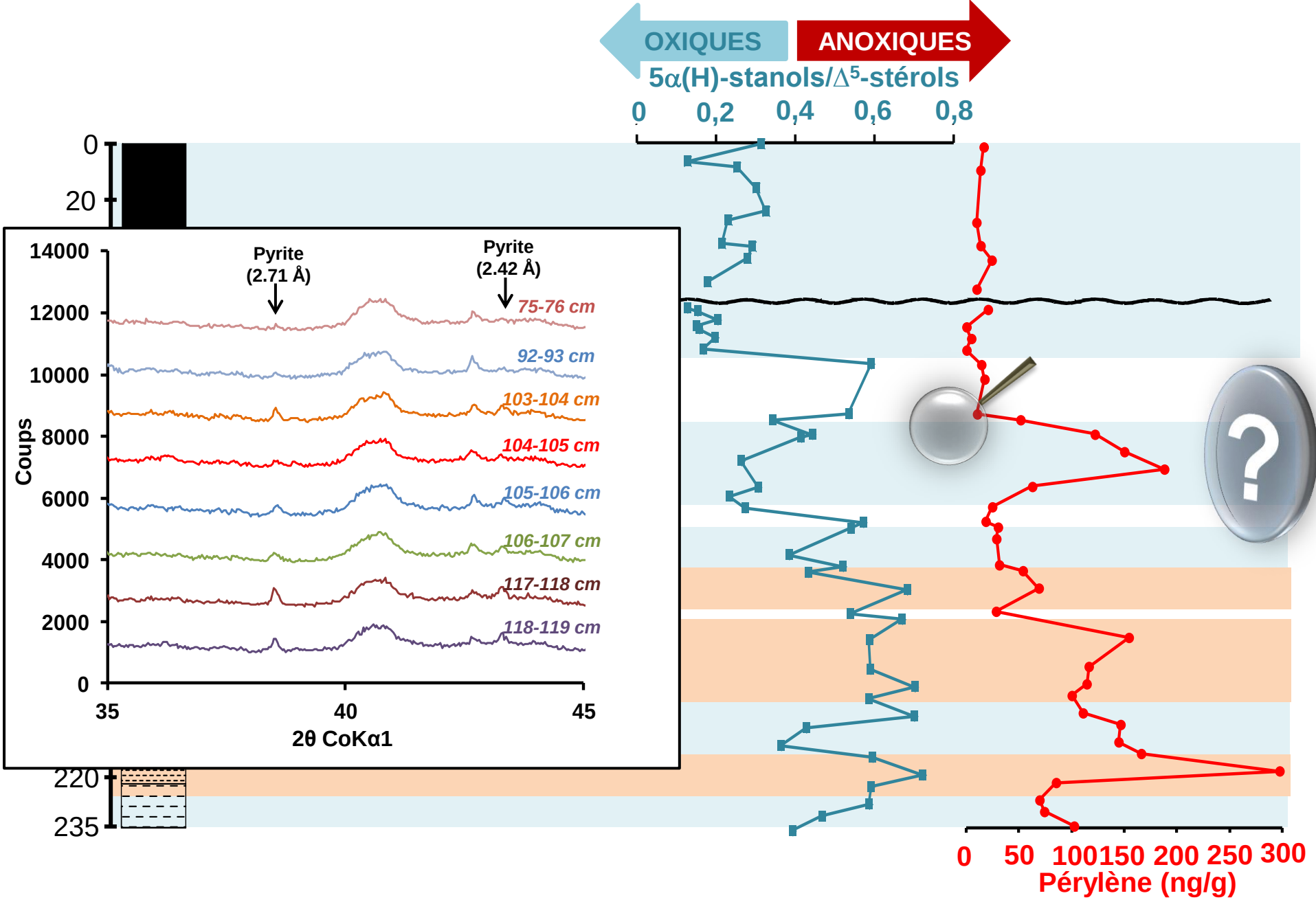

OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)


OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
130-131 cm
0,2 µm
160-161 cm
1 µm
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)


OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)


OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Profondeur (cm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
235
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)
?


OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
0
20
235
Gypse
(7.60 Å)
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
Coups
5
10
15
20
2θ CoKα1
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)
?


OXIQUES
ANOXIQUES
5α(H)-stanols/Δ5-stérols
0
0,2
0,4
0,6
0,8
0
20
220
235
Pyrite
(2.71 Å)
Pyrite
(2.42 Å)
75-76 cm
92-93 cm
103-104 cm
104-105 cm
105-106 cm
106-107 cm
117-118 cm
118-119 cm
Coups
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
35
40
45
2θ CoKα1
0
50
100
150
200
250
300
Pérylène (ng/g)
?

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Niveau de bois particulier

- *Marqueurs de **conditions réductrices** : pyrite & pérylène*
- *Marqueurs de **conditions oxiques** : 5α(H)-stanols/Δ^5-stérols, gypse, faible proportion de pollen*

Hypothèse : **Introduction massive de matériel terrestre & précurseurs naturels**

2 phases successives :

- **Assèchement** de la zone humide & **oxydation** d'une partie du stock de précurseur
- **Enfouissement progressif** du niveau de bois, **conditions réductrices** & formation de **pérylène** à partir du reste du stock de précurseur

Pérylène : HAP biogénique d'origine terrestre, **marqueur d'une perturbation anthropique majeure** (*Bertrand et al., 2013*)

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

2ème application : Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols : cas d'un système karstique

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

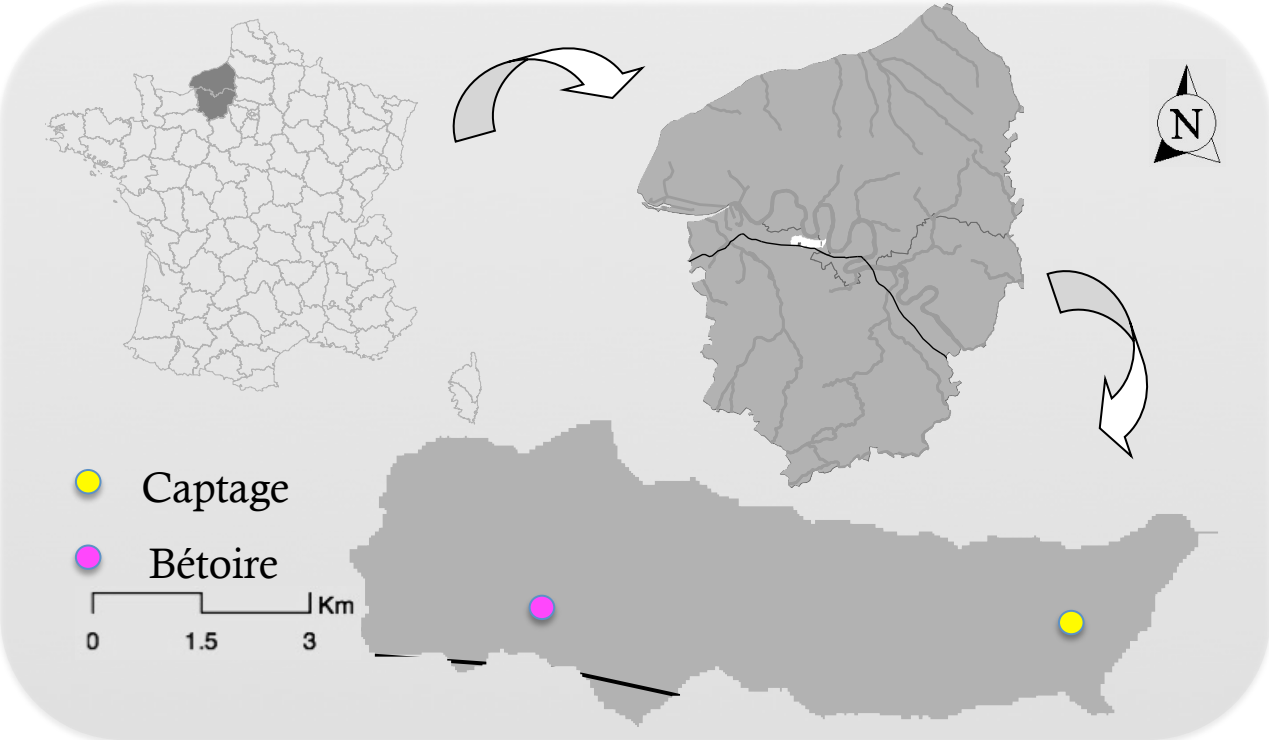
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Localisation du site d'étude



Haute-Normandie

↳ Département de l'Eure (27)

↳ Bassin versant des Varras

↳ Vallée Sèche

↳ Fonctionnement karstique

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

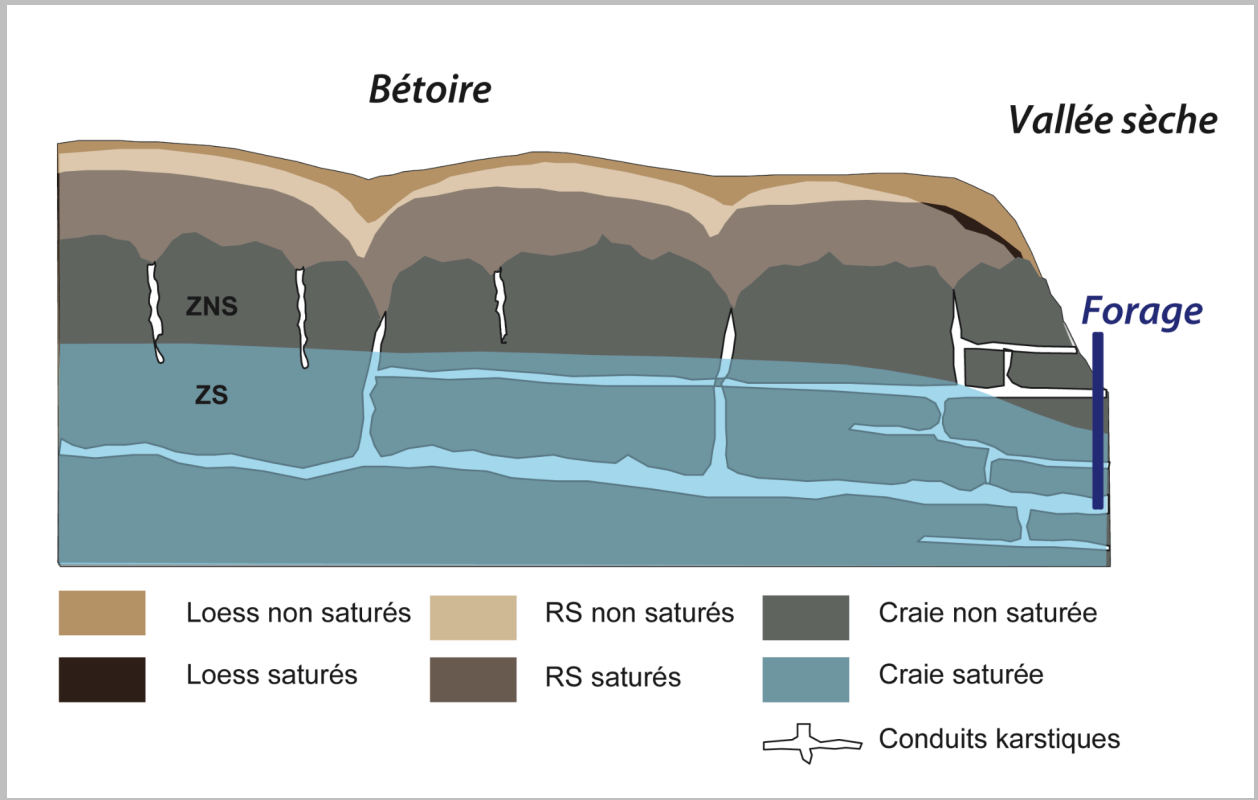
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Contexte



Formations superficielles (Loess + Rs)

Zone non saturée (ZNS) – Zone saturée (ZS)

Conduits karstiques

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

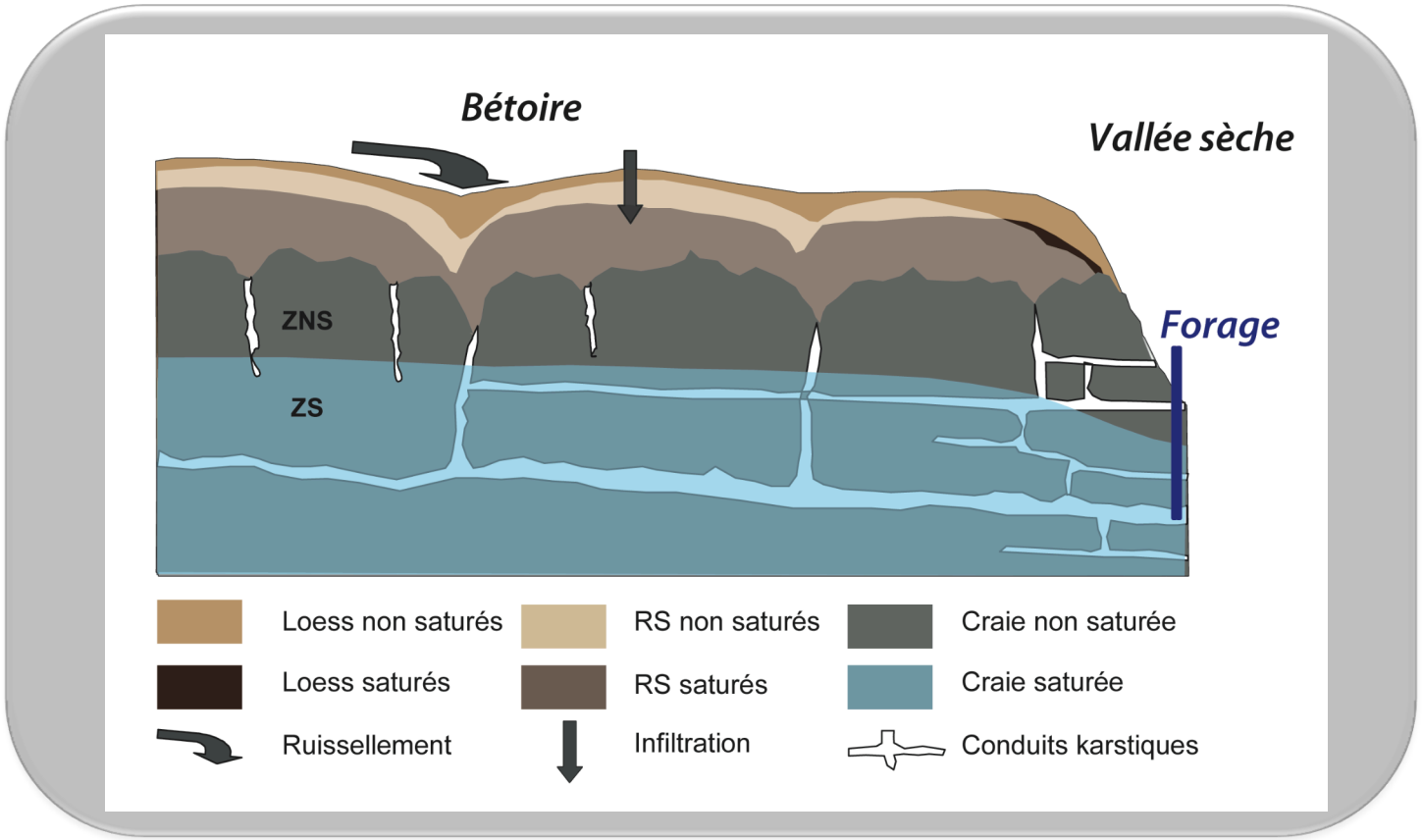
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

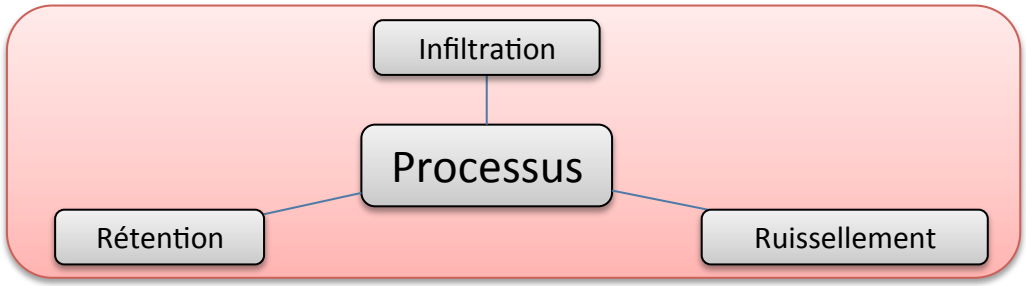
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Contexte





Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

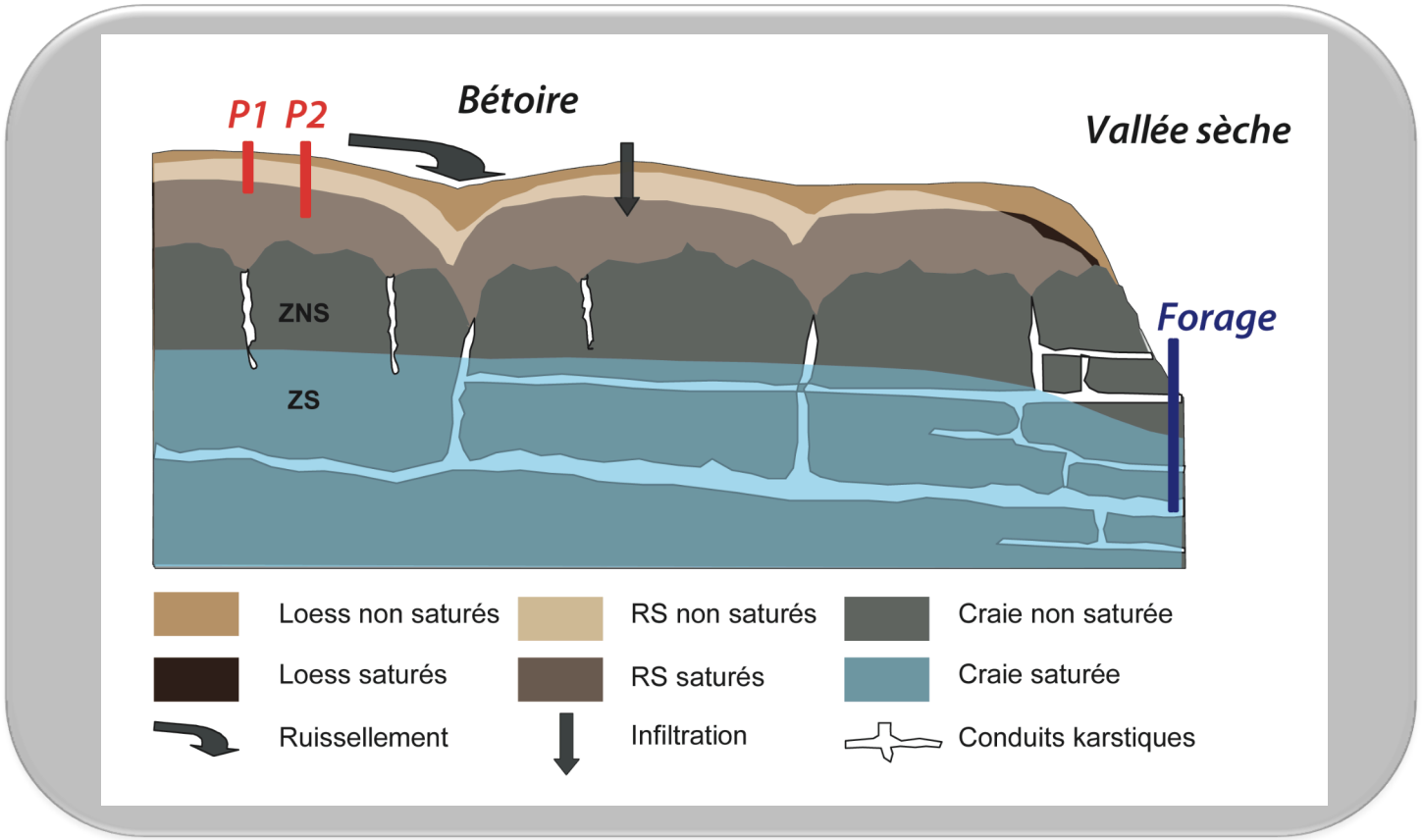
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Contexte



Installation de piézomètres

↓

Suivi de l'eau interstielle

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

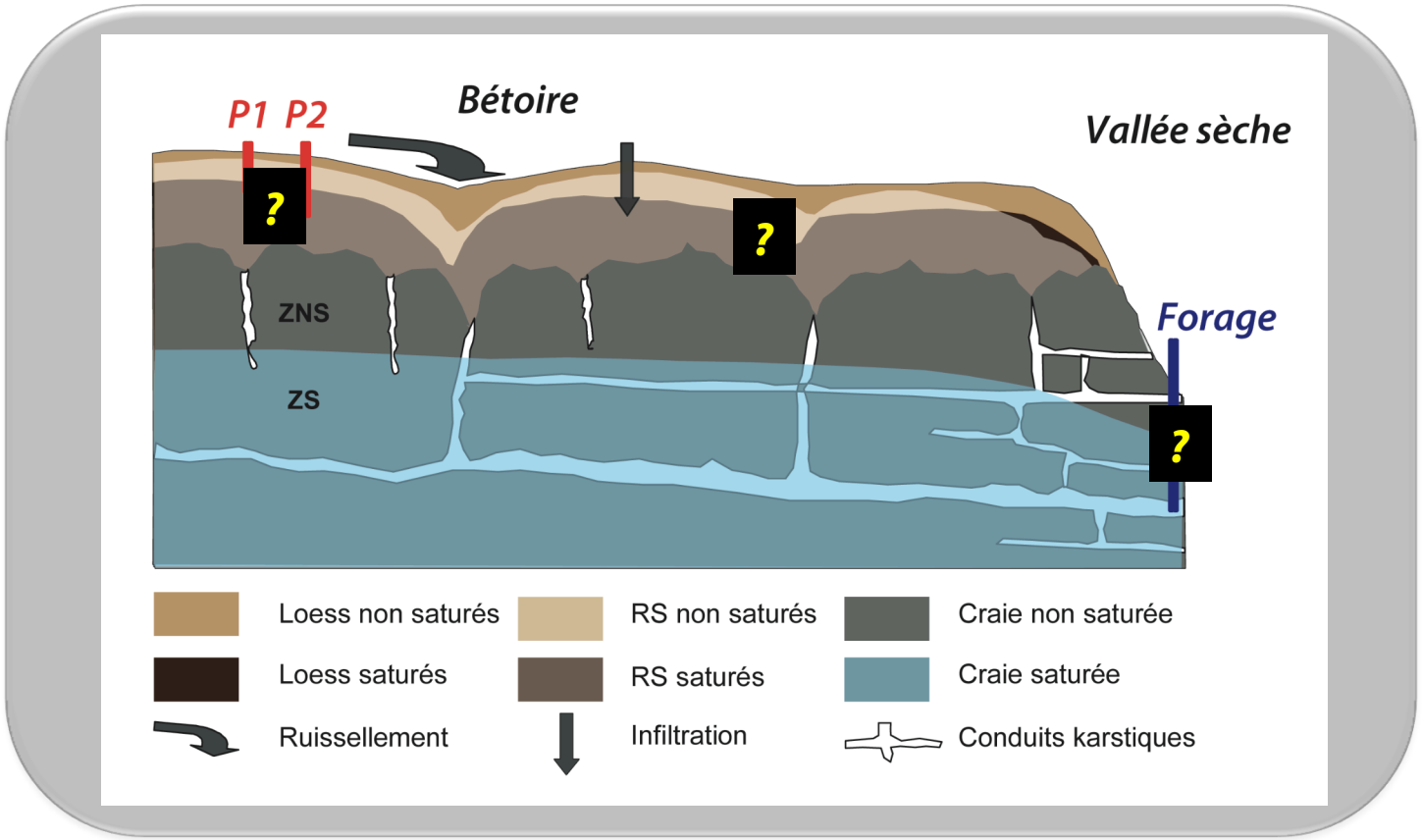
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Problématique



Apports

↓

Contaminations

?

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

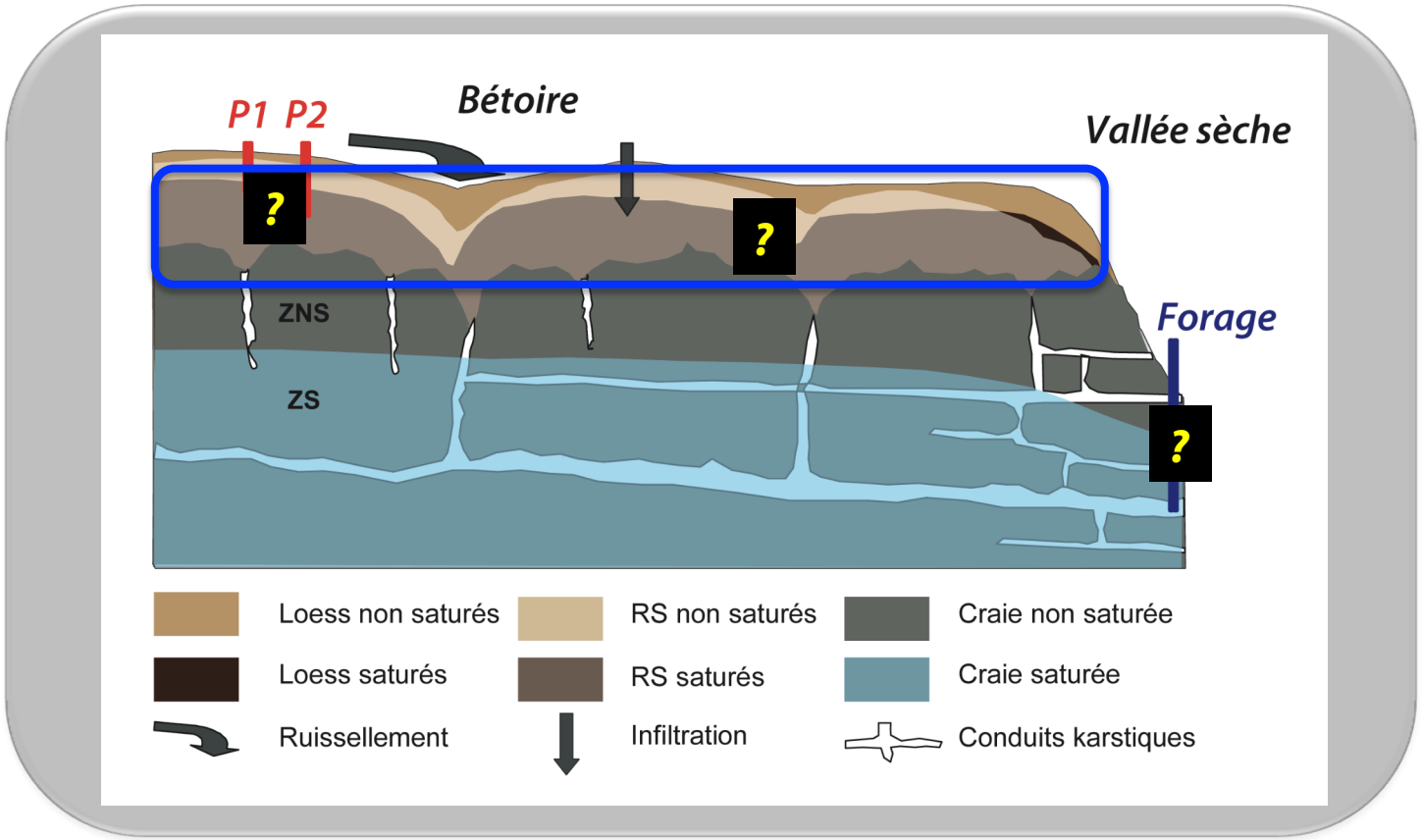
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

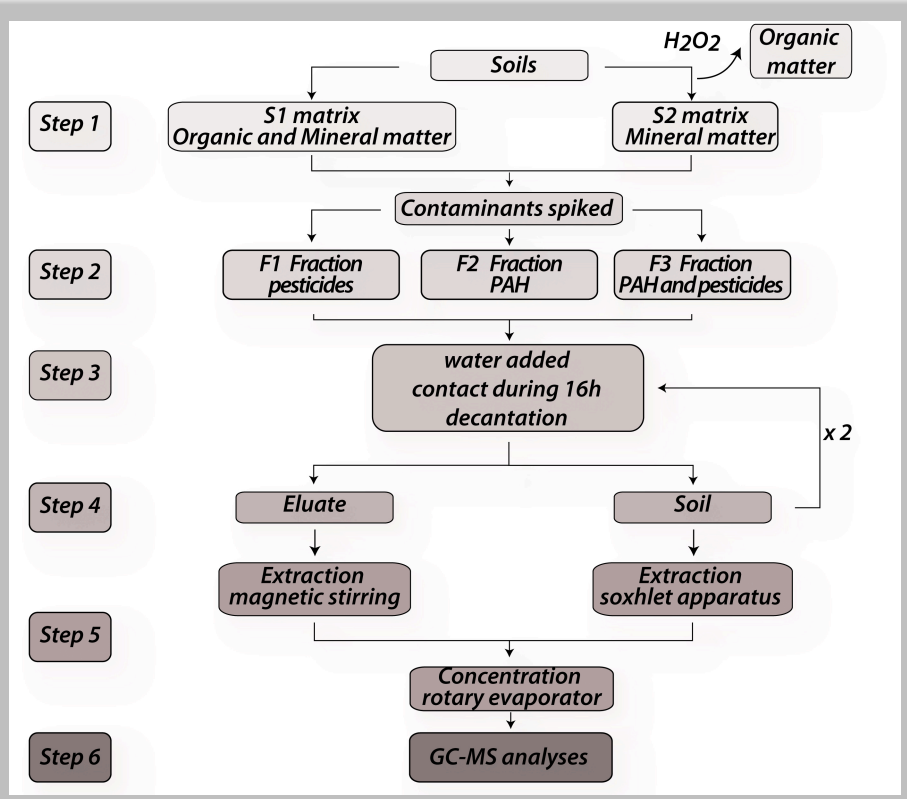
Caractérisation des formations superficielles



Majorité Illite - Kaolinite + Absence de Smectite + Faible COT = **Faible capacité de fixation des HAP**

Introduction
I. Qu'est ce qu'un HAP ?
II. Propriétés physico-chimiques
III. Sources de HAP dans l'environnement
Matériels et méthodes
Applications
I. Un HAP diagénétique : le pérylène
II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique
III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP
Conclusions

Détermination du coefficient de partage Kd

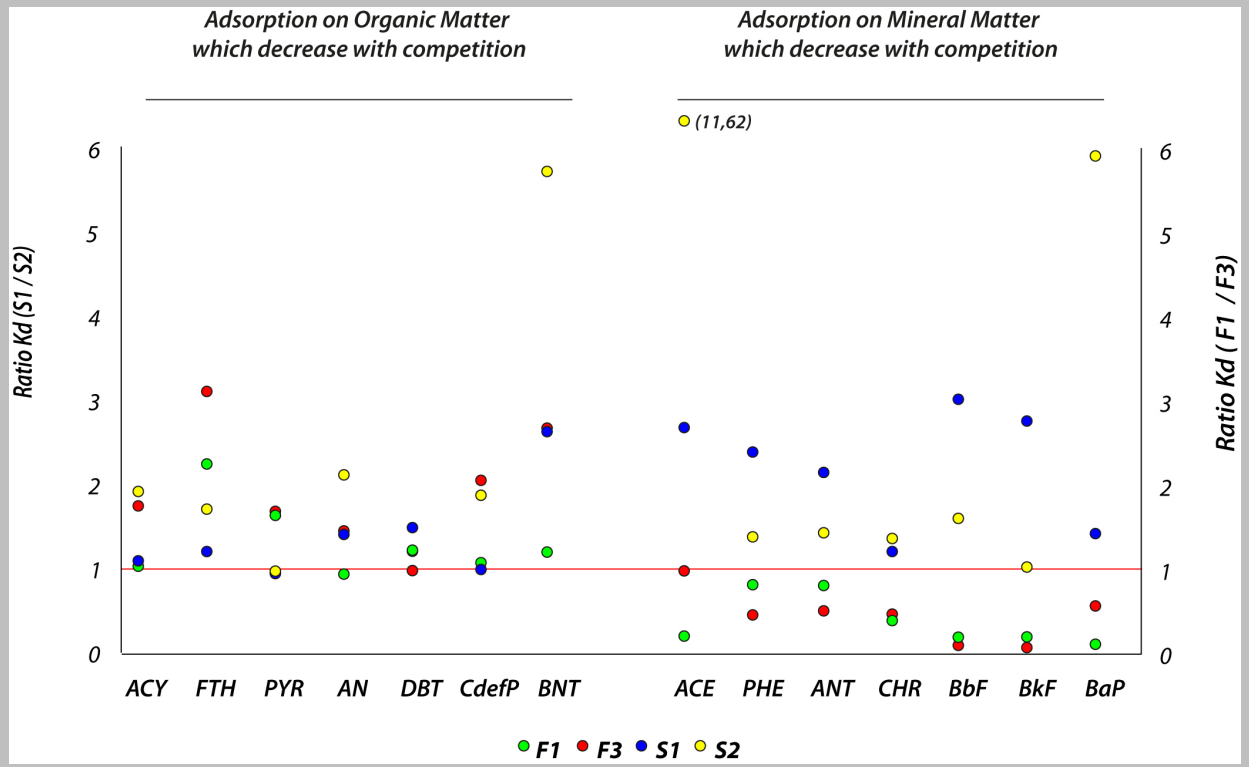


Raux et al., In prep. for *Chemosphere*

Rôle de la matière minérale

Rôle de la compétition pour les sites de fixation

Détermination du coefficient de partage Kd

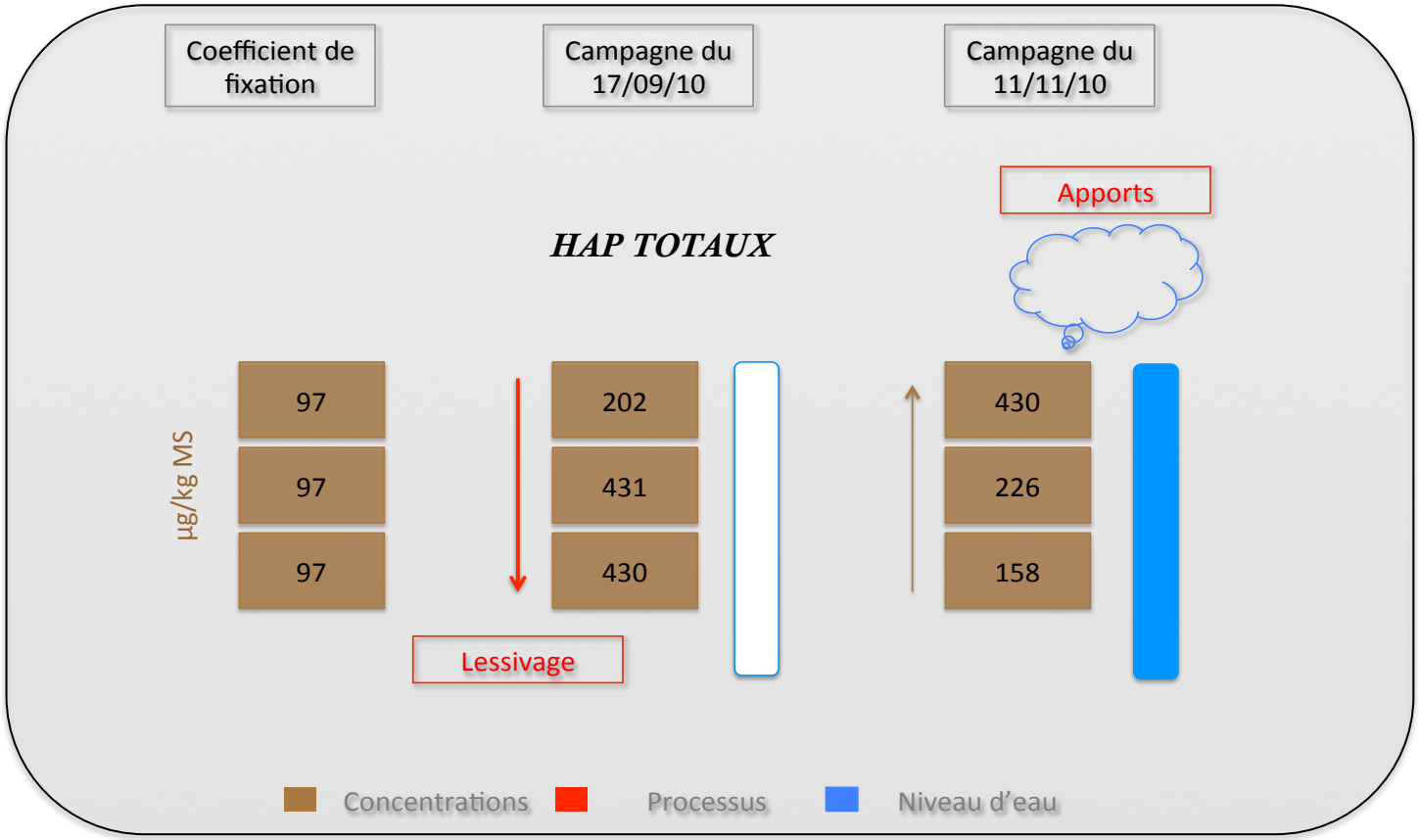


Raux et al., In prep. for *Chemosphere*

Rôle de la matière minérale → Permet l'adsorption

Rôle de la compétition → Limite l'adsorption

Contamination des sols par les HAP

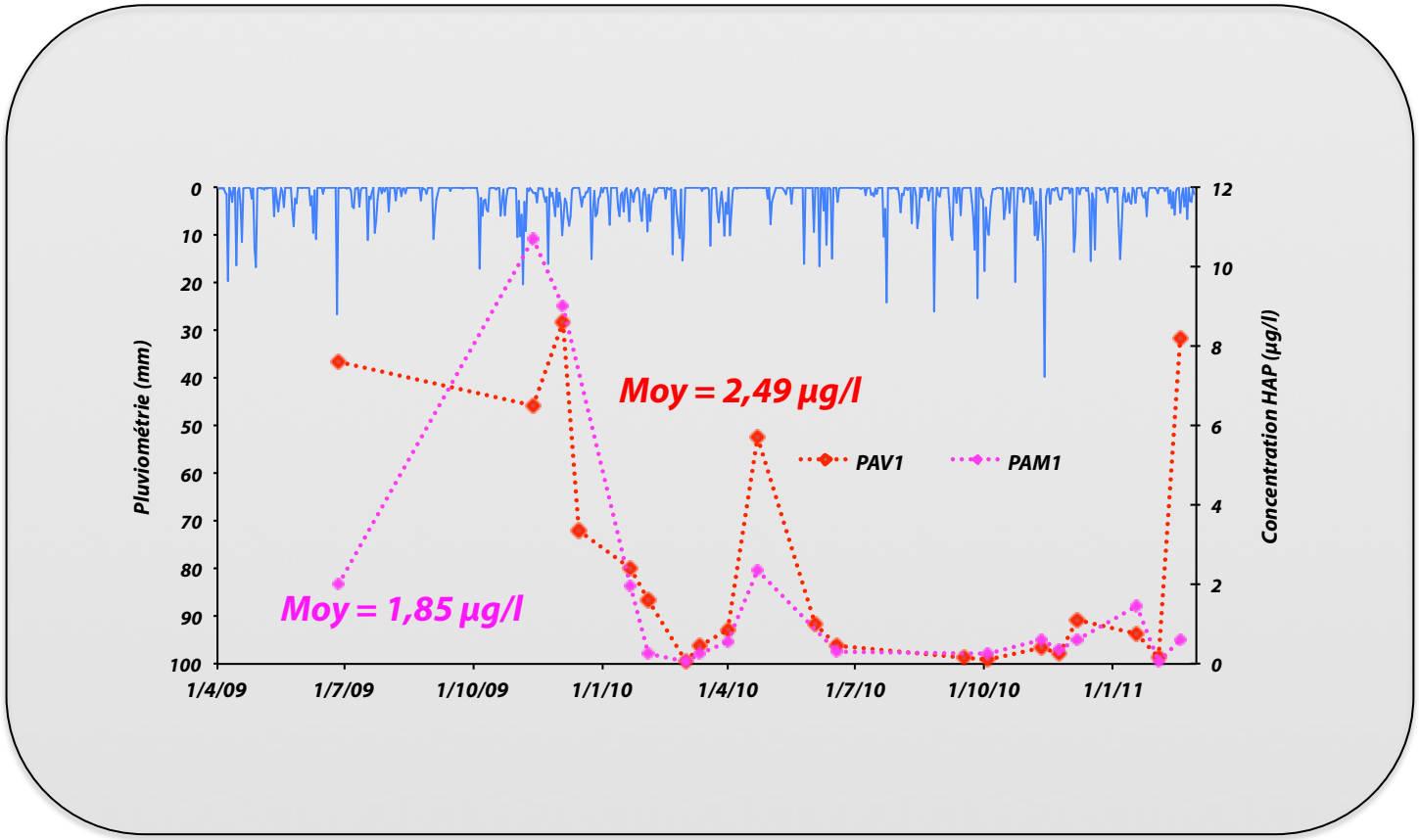


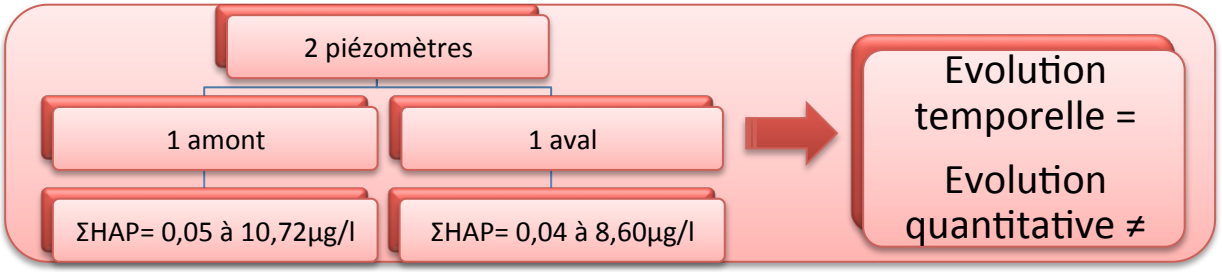
2 carottes de sols agricoles

↓

2 processus ≠ en lien avec la teneur en eau gravitaire

Contamination des eaux gravitaires par les HAP





Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

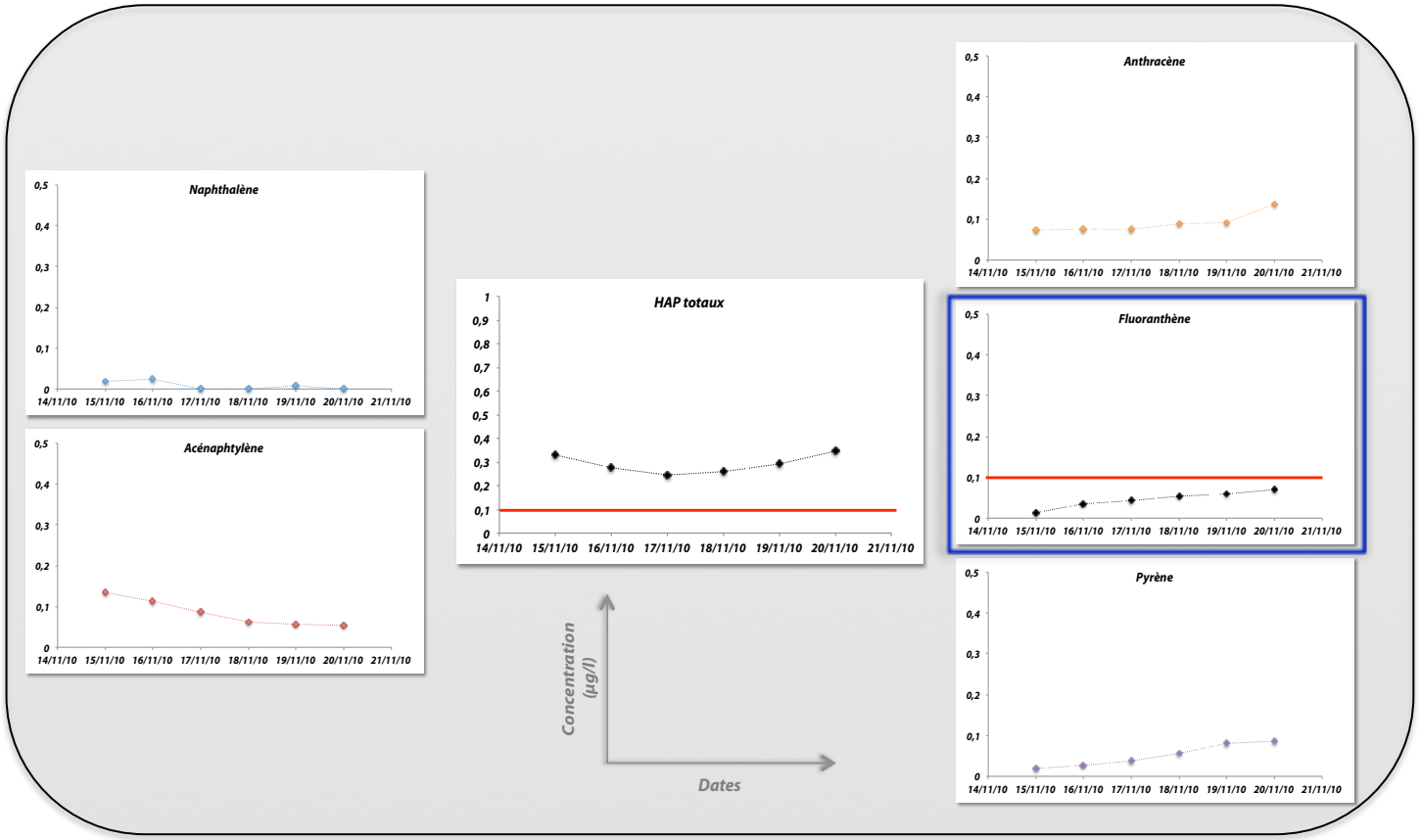
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Contamination des eaux brutes du forage par les HAP



NF qualité de l'eau potable ΣHAP<0,10µg/l

ΣHAP = 6 HAP de la liste de l'OMS => **Fluoranthène**

FTH < 0,10 µg/l

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

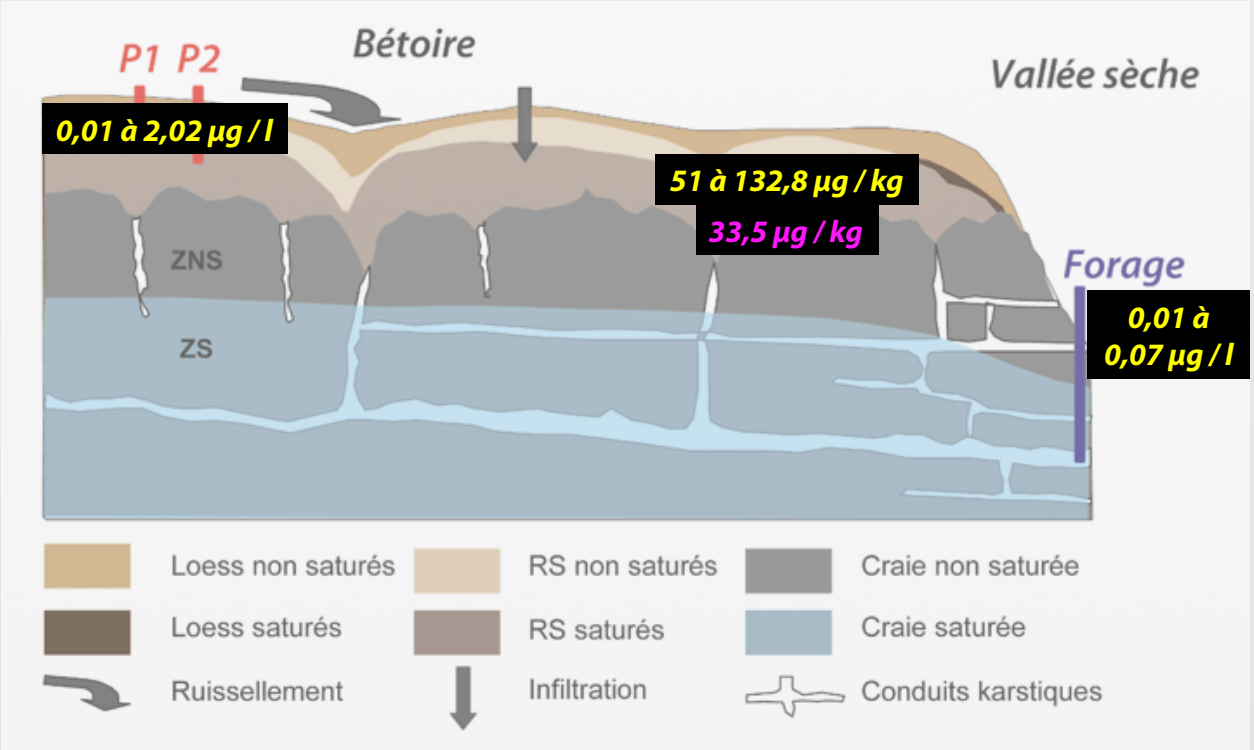
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Transfert des HAP – Cas du Fluoranthène



Suivi du Fluoranthène

↓

« Modélisation » du transfert des HAP dans l'environnement

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Matériels et méthodes

Applications

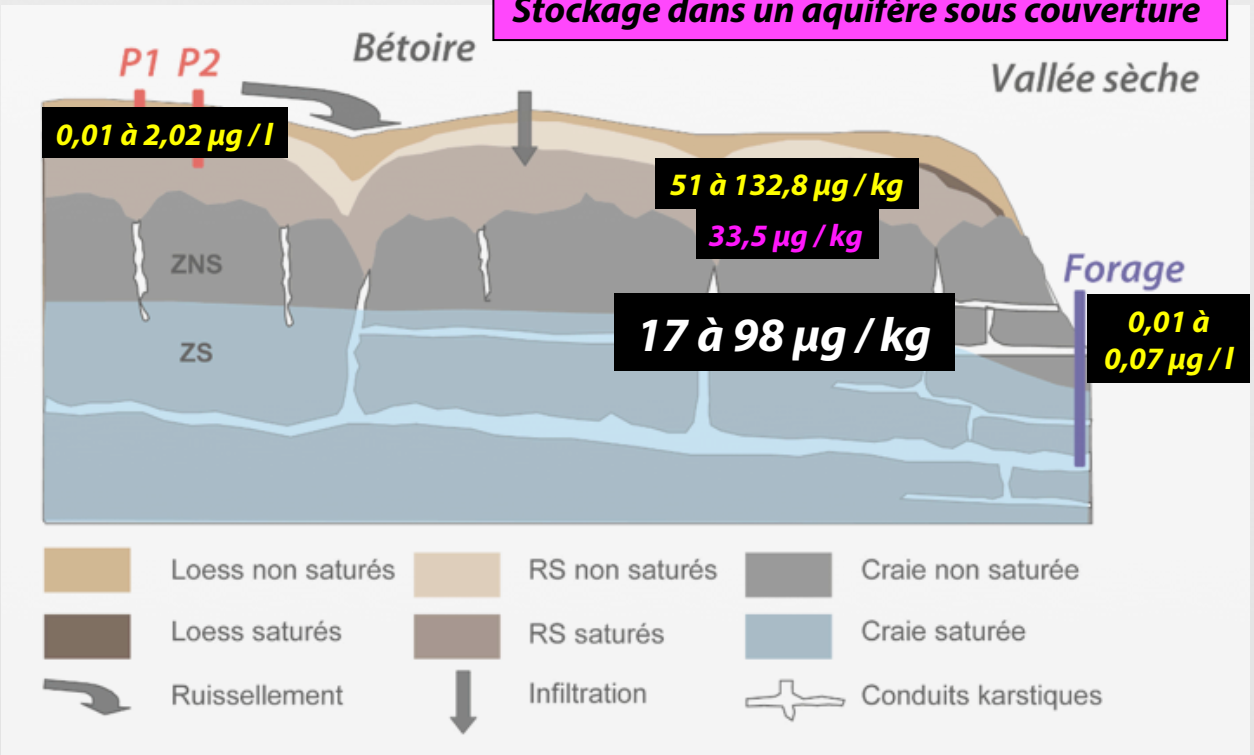
I. Un HAP diagénétique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont et utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Transfert des HAP – Cas du Fluoranthène



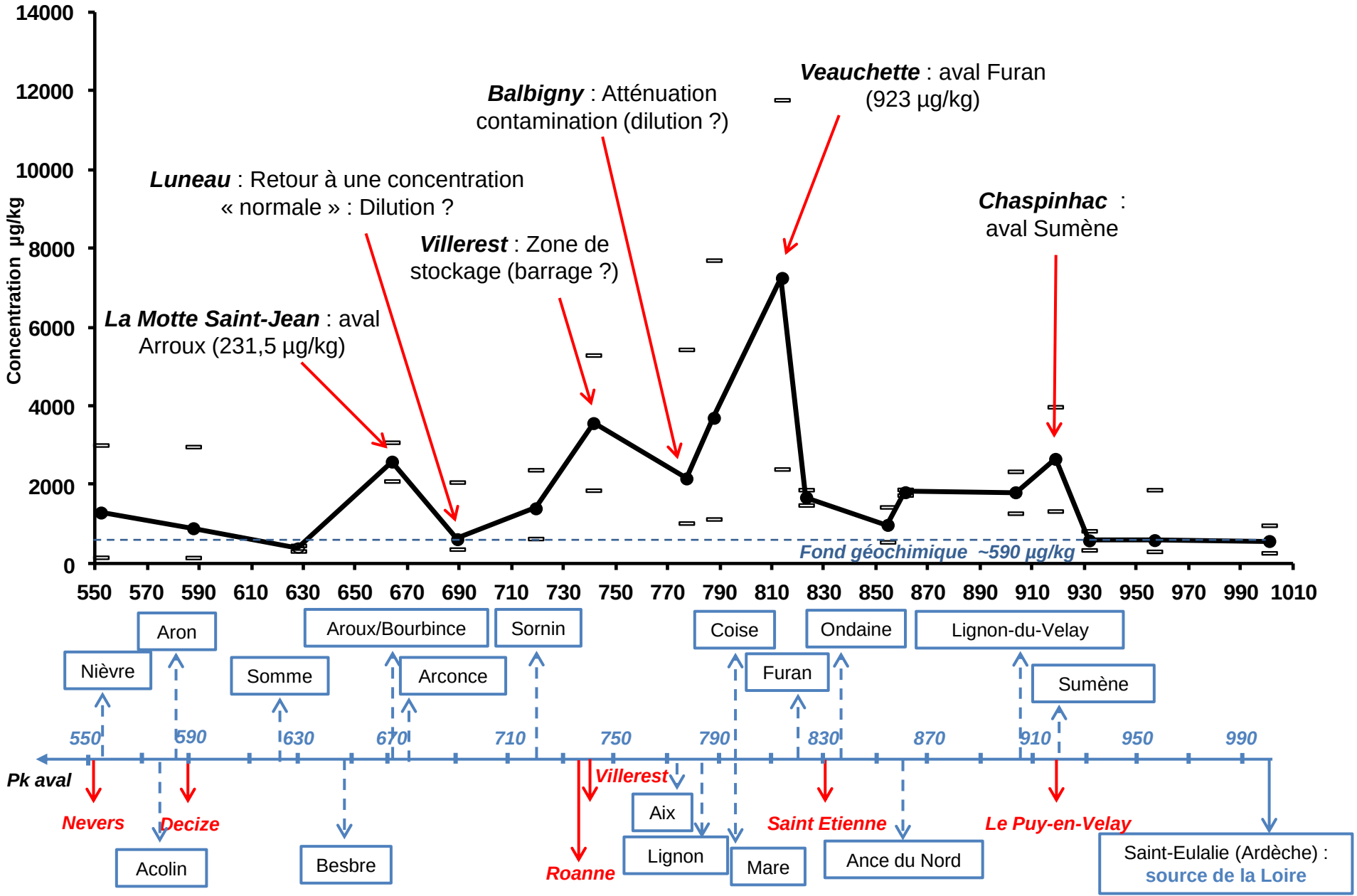
Stockage important dans les formations superficielles

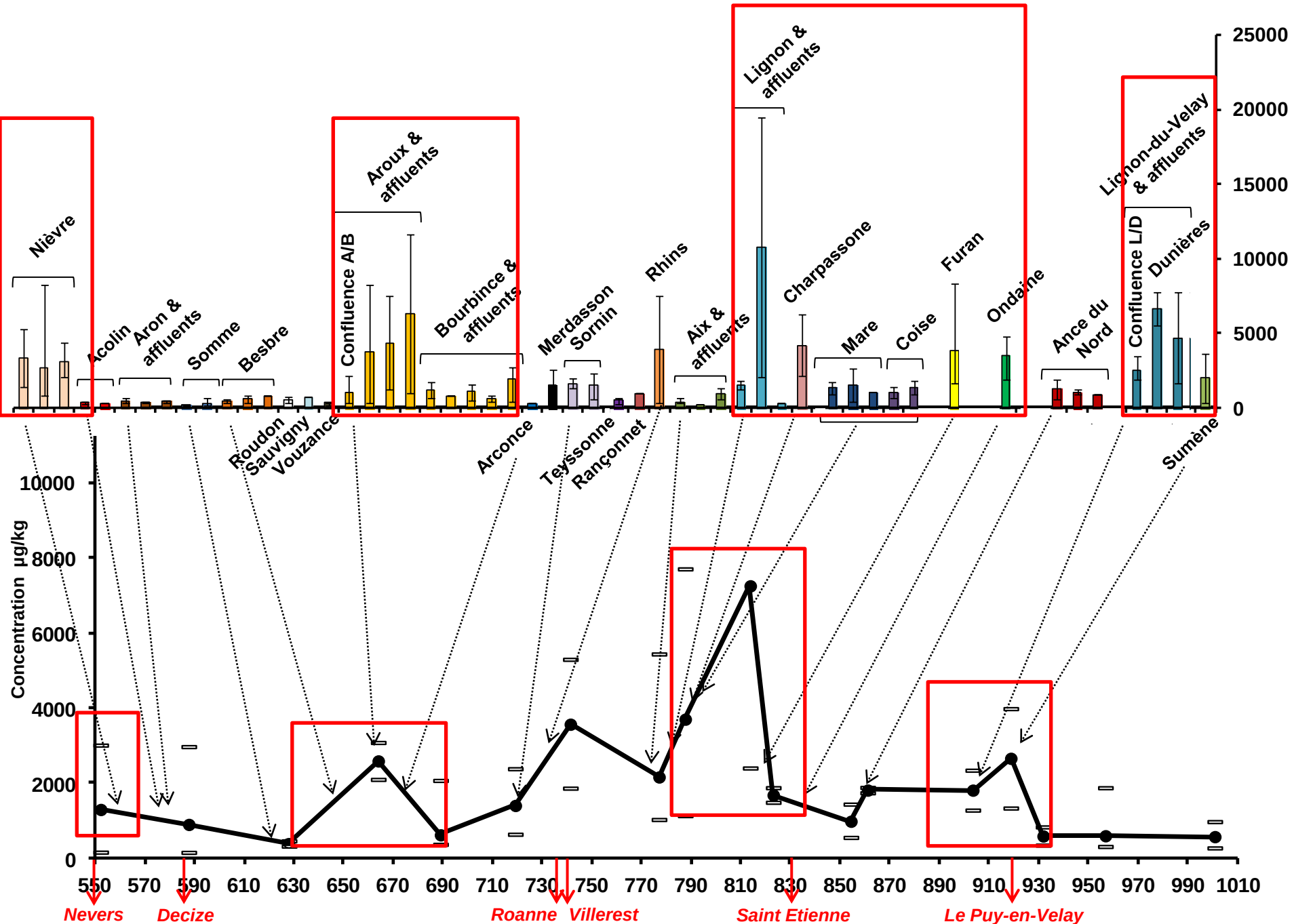
↓

Risque de relargage via les conduits dans les eaux du forage

*3ème application : les **HAP** dans les sédiments de surface du **bassin versant de la Loire amont** : de la source de la Loire jusqu'à Nevers (base de données AELB)*

*Résultats: Profil longitudinal de la **Σ16HAP** dans le bassin versant de la Loire amont entre 2005 et 2010 (µg/kg)*

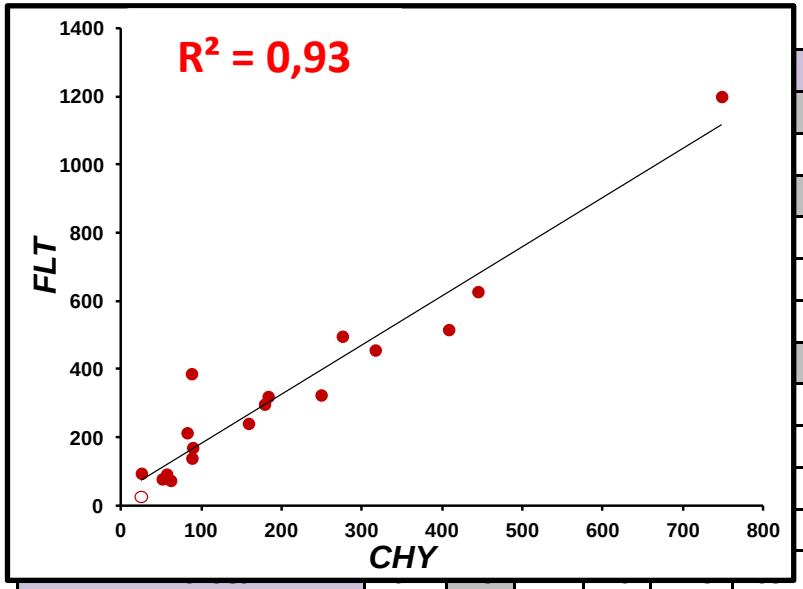


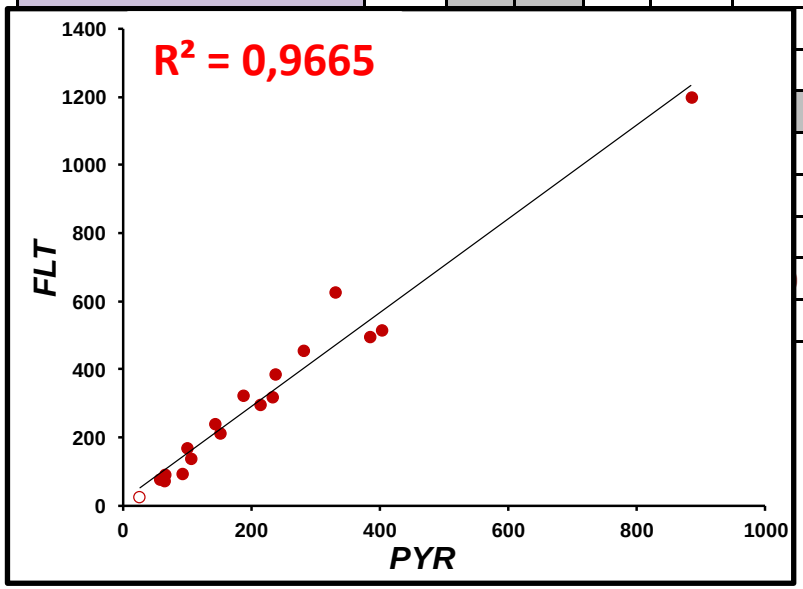

Nièvre
Acolin
Aron & affluents
Somme
Besbre
Confluence A/B
Aroux & affluents
Bourbince & affluents
Merdasson
Sornin
Rhins
Aix & affluents
Lignon & affluents
Charpassone
Mare
Coise
Furan
Ondaine
Ance du Nord
Confluence L/D
Dunières
Lignon-du-Velay & affluents
Roudon
Sauvigny
Vouzance
Arconce
Teyssonne
Rançonnet
Sumène
25000
20000
15000
10000
5000
0
Concentration µg/kg
10000
8000
6000
4000
2000
0
550 570 590 610 630 650 670 690 710 730 750 770 790 810 830 850 870 890 910 930 950 970 990 1010
Nevers
Decize
Roanne
Villerest
Saint Etienne
Le Puy-en-Velay

Résultats: **Concentration en HAP** *dans les sédiments du bassin versant de la Loire amont entre 2005 et 2010 (µg/kg)*

	NAP	ACE	ACY	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	IcdP	dBahA	BghiPL	Somme 16 HAP
Saint-Eulalie	25	25	18	25	45	25	94	91	25	25	37	19	32	32	22	36	576
Goudet	18	18	10	18	30	18	92	64	44	57	65	26	50	39	11	45	599
Coubon	25	25	25	25	39	25	78	56	37	51	54	25	33	38	15	44	593
Chaspinhac	18	10	10	14	196	36	497	384	239	276	271	125	200	160	50	177	2660
Saint-Vincent	25	25	25	25	202	45	387	236	141	88	159	74	137	115	26	106	1813
Bas-en-Basset	11	10	10	10	115	19	320	232	134	183	210	82	182	121	44	136	1815
Malvalette	25	25		25	66	25	170	99	65	89	108	48	83	67	15	78	986
Saint-Just-Saint-Rambert	25	25	25	25	140	31	297	213	146	179	138	71	136	116	31	89	1685
Veauchette	339	69	19	125	923	161	1201	885	544	748	620	270	504	417	24	404	7251
Feurs	114	28	18	25	352	67	516	402	286	408	395	161	305	272	84	270	3703
Balbigny	70	25	15	25	186	36	324	186	175	249	221	99	198	178	25	152	2164
Villerest	64	25		49	228	65	628	330	301	445	339	166	350	278	34	270	3568
Briennon	27	25	19	25	126	33	241	142	73	159	149	70	114	99	8	98	1406
Luneau	25	18	15	25	36	25	73	63	38	62	69	27	52	31	19	49	623
La Motte-Saint-Jean	63	26	25	31	232	36	456	280	194	317	267	106	215	114	45	187	2591
Bourbon-Lancy	25	25		25	25	25	25	25	25	25	46	19	30	34	15	25	394
Decize	37	18	15	24	91	18	139	105	44	88	96	38	70	47	10	65	901
Nevers	25	25	18	25	115	25	213	150	91	82	171	64	100	64	10	121	1299
ER-L	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384			430		63		4022
ER-M	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800			1600		260		44792
Moyenne	160,9	56,5	46,0	55,1	244,2	94,9	572,3	360,3	223,0	335,6	189,5	82,6	241,0	123,3	40,4	130,5	1923

Résultats: ***Concentration en HAP*** *dans les sédiments du bassin versant de la Loire amont entre 2005 et 2010 (µg/kg)*





	FLT	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	IcdP	dBahA	BghiPL	Somme 16 HAP
	94	91	25	25	37	19	32	32	22	36	576
	92	64	44	57	65	26	50	39	11	45	599
	78	56	37	51	54	25	33	38	15	44	593
	497	384	239	276	271	125	200	160	50	177	2660
	387	236	141	88	159	74	137	115	26	106	1813
	320	232	134	183	210	82	182	121	44	136	1815
	170	99	65	89	108	48	83	67	15	78	986
	297	213	146	179	138	71	136	116	31	89	1685
	1201	885	544	748	620	270	504	417	24	404	7251
	516	402	286	408	395	161	305	272	84	270	3703
	324	186	175	249	221	99	198	178	25	152	2164
	628	330	301	445	339	166	350	278	34	270	3568
Briennon	27	25	19	25	126	33	241	142	73	159	149	70	114	99	8	98	1406
	73	63	38	62	69	27	52	31	19	49	623
	456	280	194	317	267	106	215	114	45	187	2591
	25	25	25	25	46	19	30	34	15	25	394
	139	105	44	88	96	38	70	47	10	65	901
	213	150	91	82	171	64	100	64	10	121	1299
	600	665	261	384			430		63		4022
	5100	2600	1600	2800			1600		260		44792
	572,3	360,3	223,0	335,6	189,5	82,6	241,0	123,3	40,4	130,5	1923

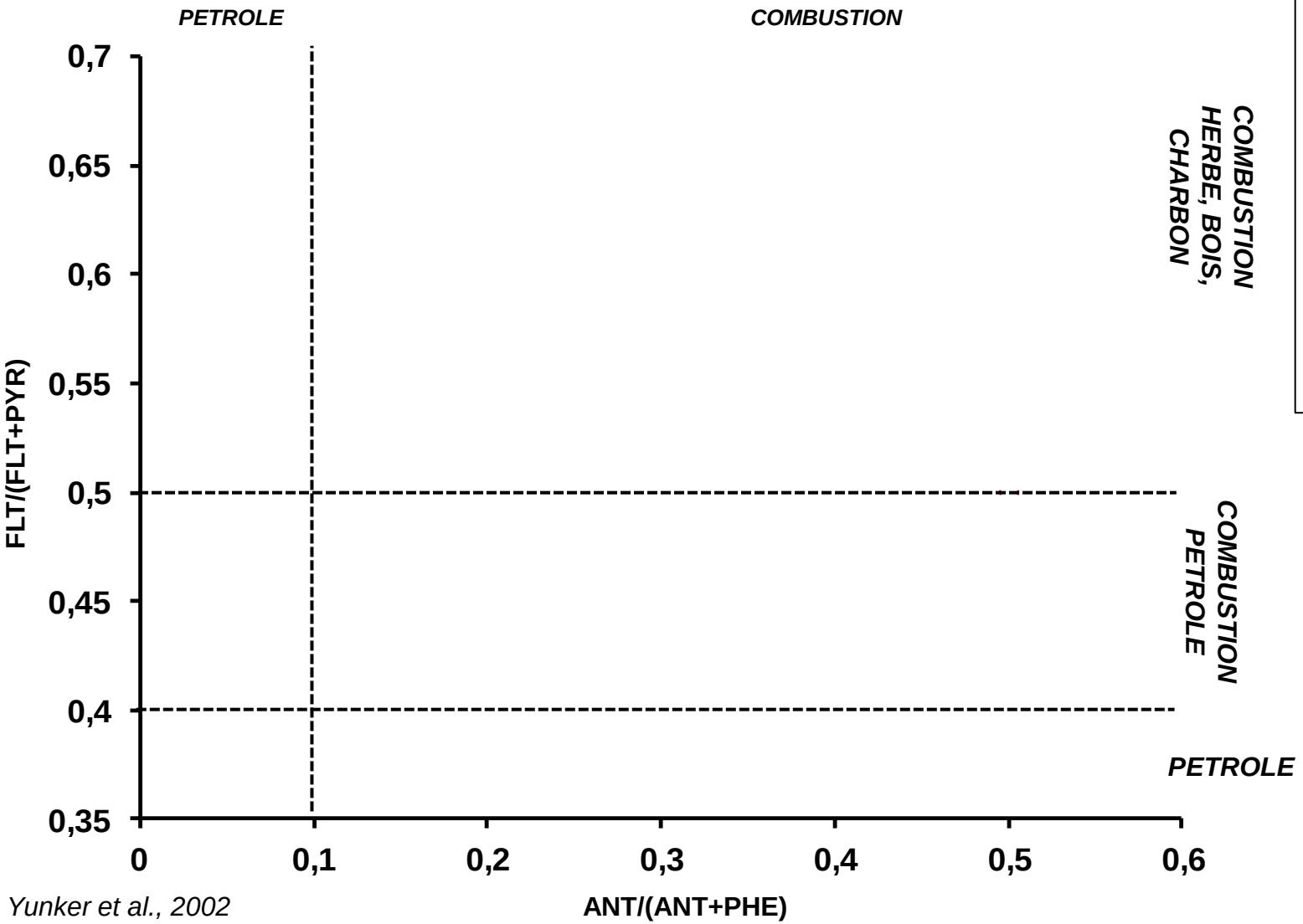
Sources identiques ?

Résultats: **Concentration en HAP** *dans les sédiments du bassin versant de la Loire amont entre 2005 et 2010 (µg/kg)*

	NAP	ACE	ACY	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	IcdP	dBahA	BghiPL	Somme 16 HAP
Saint-Eulalie	25	25	18	25	45	25	94	91	25	25	37	19	32	32	22	36	576
Goudet	18	18	10	18	30	18	92	64	44	57	65	26	50	39	11	45	599
Coubon	25	25	25	25	39	25	78	56	37	51	54	25	33	38	15	44	593
Chaspinhac	18	10	10	14	196	36	497	384	239	276	271	125	200	160	50	177	2660
Saint-Vincent	25	25	25	25	202	45	387	236	141	88	159	74	137	115	26	106	1813
Bas-en-Basset	11	10	10	10	115	19	320	232	134	183	210	82	182	121	44	136	1815
Malvalette	25	25		25	66	25	170	99	65	89	108	48	83	67	15	78	986
Saint-Just-Saint-Rambert	25	25	25	25	140	31	297	213	146	179	138	71	136	116	31	89	1685
Veauchette	339	69	19	125	923	161	1201	885	544	748	620	270	504	417	24	404	7251
Feurs	114	28	18	25	352	67	516	402	286	408	395	161	305	272	84	270	3703
Balbigny	70	25	15	25	186	36	324	186	175	249	221	99	198	178	25	152	2164
Villerest	64	25		49	228	65	628	330	301	445	339	166	350	278	34	270	3568
Briennon	27	25	19	25	126	33	241	142	73	159	149	70	114	99	8	98	1406
Luneau	25	18	15	25	36	25	73	63	38	62	69	27	52	31	19	49	623
La Motte-Saint-Jean	63	26	25	31	232	36	456	280	194	317	267	106	215	114	45	187	2591
Bourbon-Lancy	25	25		25	25	25	25	25	25	25	46	19	30	34	15	25	394
Decize	37	18	15	24	91	18	139	105	44	88	96	38	70	47	10	65	901
Nevers	25	25	18	25	115	25	213	150	91	82	171	64	100	64	10	121	1299
ER-L	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384			430		63		4022
ER-M	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800			1600		260		44792
Moyenne	160,9	56,5	46,0	55,1	244,2	94,9	572,3	360,3	223,0	335,6	189,5	82,6	241,0	123,3	40,4	130,5	1923

- Valeurs guides d'un « **effet biologique défavorable** » proposées par Long et al., 1995.
- **Effet biologique défavorable faible** (ER-L : effect-range low) : 10% de probabilité d'un effet biologique négatif.
- **Effet biologique défavorable médian** (ER-M : effect-range median) : 50% de probabilité d'un effet biologique négatif.

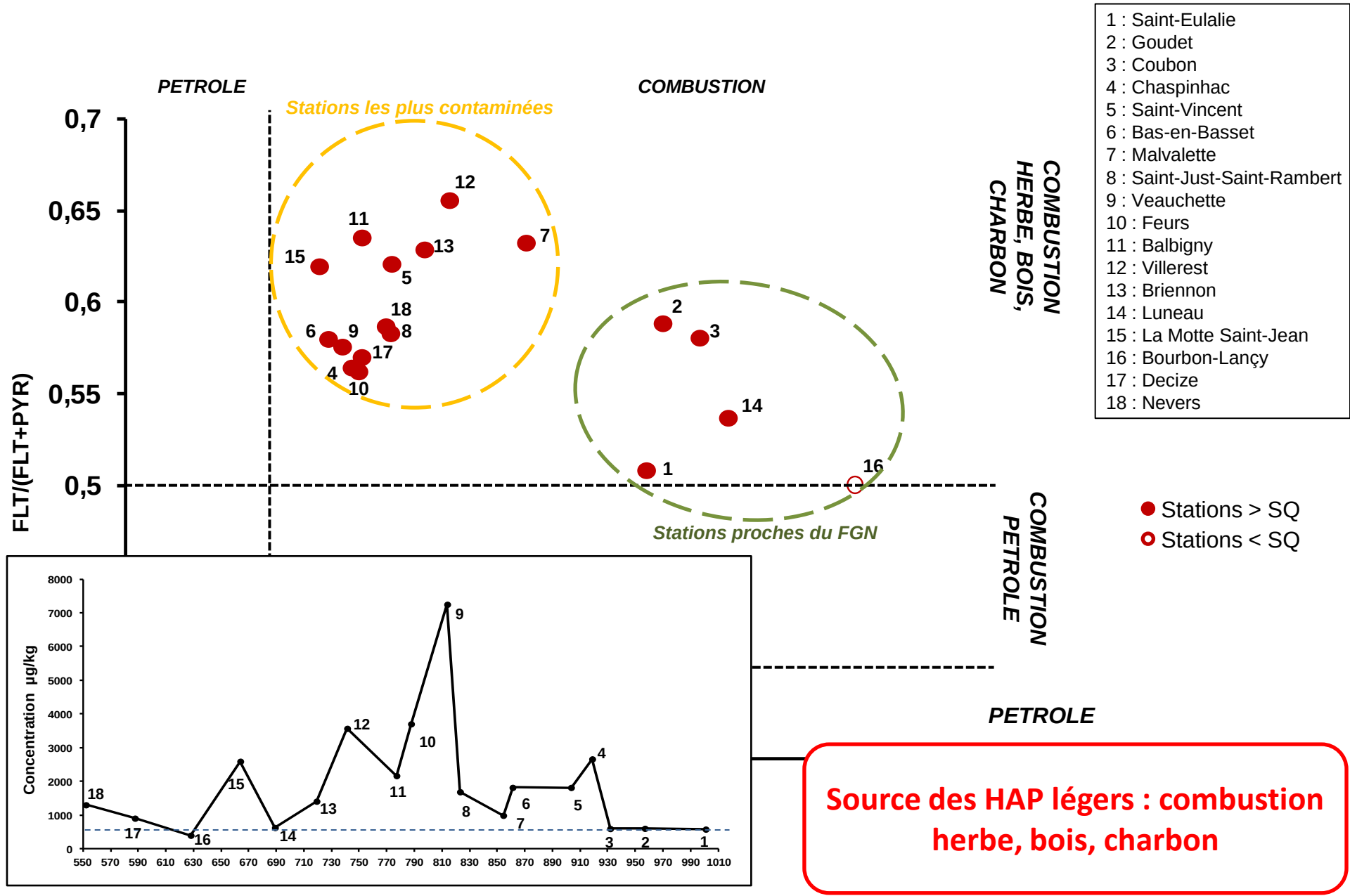
*Résultats: Utilisation des **rapports d'HAP** pour la détermination des **sources** de contamination dans le bassin versant de la Loire amont (entre 2005-2010)*



1 : Saint-Eulalie
2 : Goudet
3 : Coubon
4 : Chaspinhac
5 : Saint-Vincent
6 : Bas-en-Basset
7 : Malvalette
8 : Saint-Just-Saint-Rambert
9 : Veauchette
10 : Feurs
11 : Balbigny
12 : Villerest
13 : Briennon
14 : Luneau
15 : La Motte Saint-Jean
16 : Bourbon-Lançy
17 : Decize
18 : Nevers

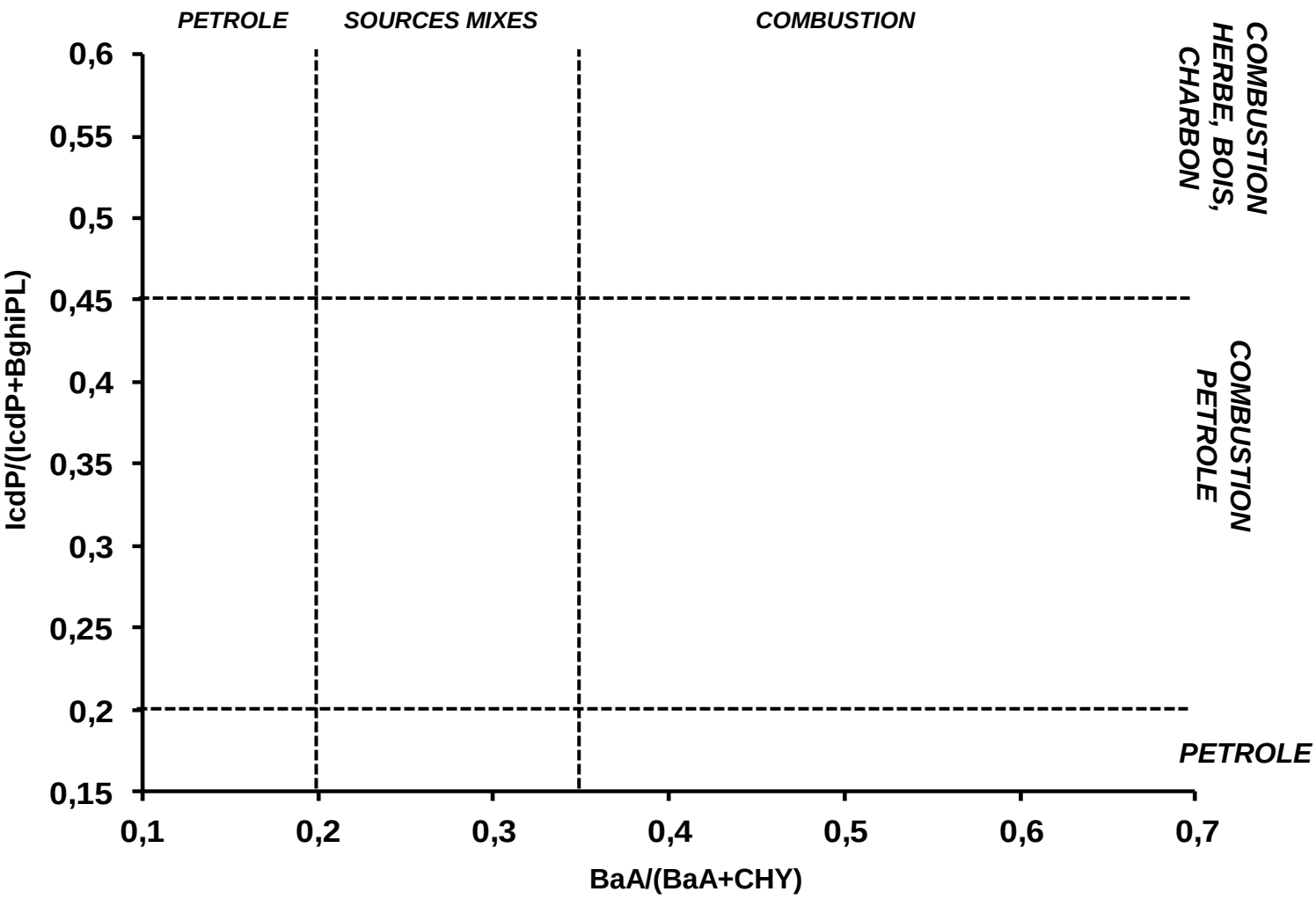
Yunker et al., 2002

*Résultats: Utilisation des **rapports d'HAP** pour la détermination des **sources** de contamination dans le bassin versant de la Loire amont (entre 2005-2010)*



Source des HAP légers : combustion herbe, bois, charbon

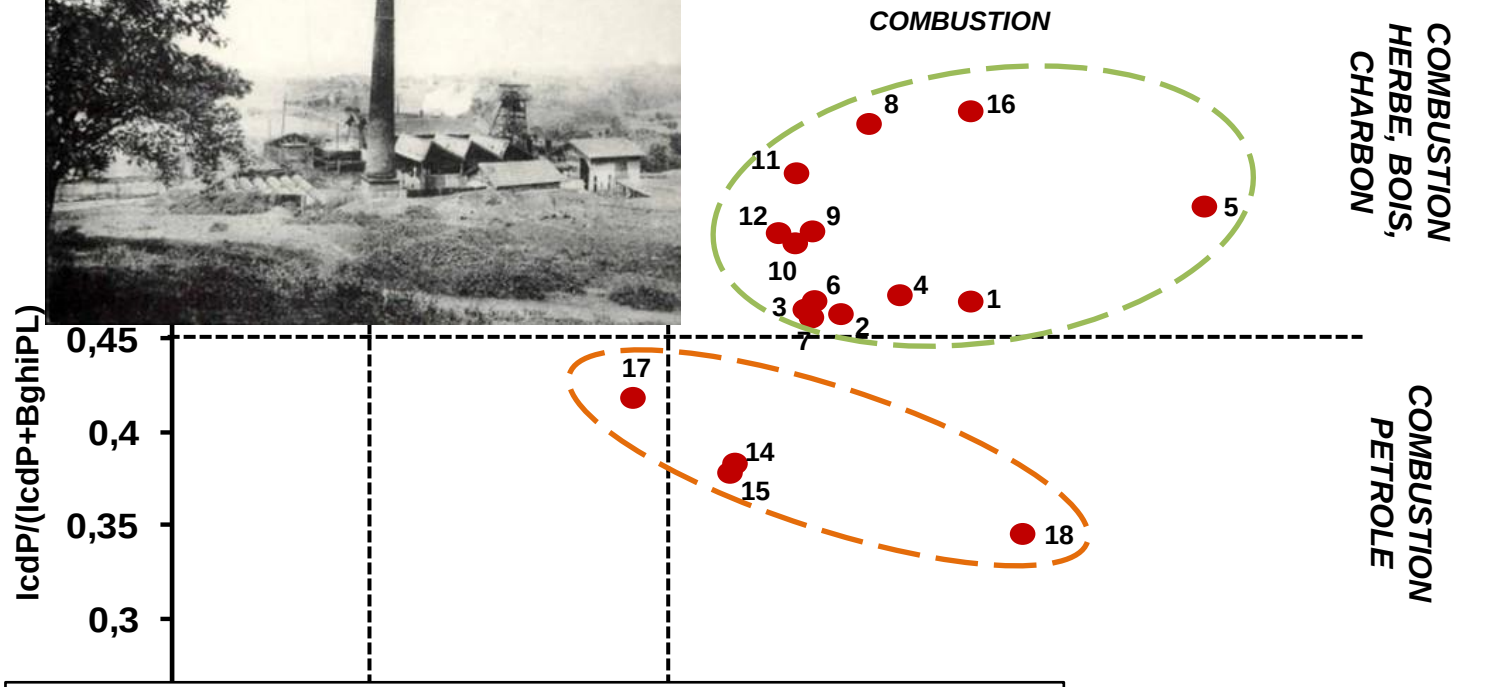
*Résultats: Utilisation des **rapports d'HAP** pour la détermination des **sources** de contamination dans le bassin versant de la Loire amont (entre 2005-2010)*



1 : Saint-Eulalie
2 : Goudet
3 : Coubon
4 : Chaspinhac
5 : Saint-Vincent
6 : Bas-en-Basset
7 : Malvalette
8 : Saint-Just-Saint-Rambert
9 : Veauchette
10 : Feurs
11 : Balbigny
12 : Villerest
13 : Briennon
14 : Luneau
15 : La Motte Saint-Jean
16 : Bourbon-Lançy
17 : Decize
18 : Nevers

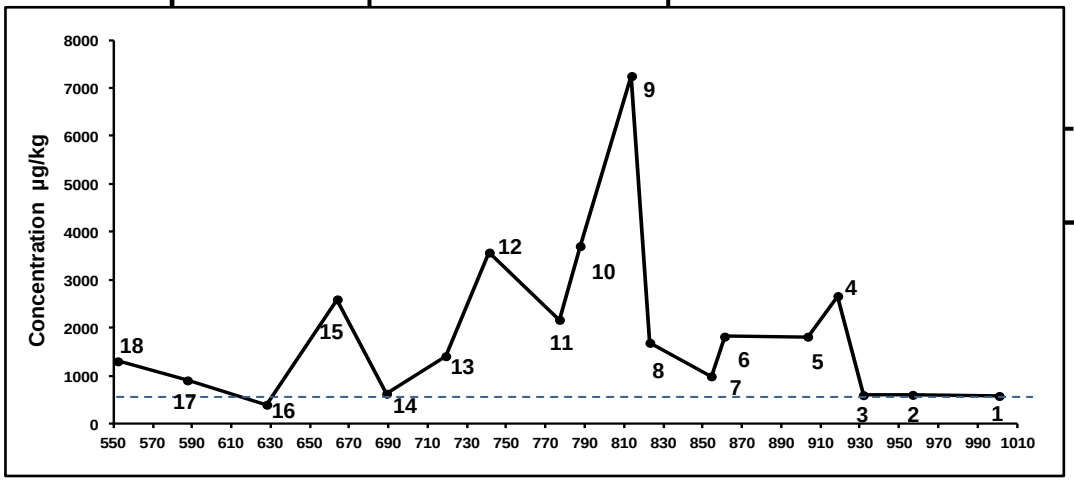
Yunker et al., 2002

*Résultats: Utilisation des **rapports d'HAP** pour la détermination des **sources** de contamination dans le bassin versant de la Loire amont (entre 2005-2010)*



1 : Saint-Eulalie
2 : Goudet
3 : Coubon
4 : Chaspinhac
5 : Saint-Vincent
6 : Bas-en-Basset
7 : Malvalette
8 : Saint-Just-Saint-Rambert
9 : Veauchette
10 : Feurs
11 : Balbigny
12 : Villerest
13 : Briennon
14 : Luneau
15 : La Motte Saint-Jean
16 : Bourbon-Lançy
17 : Decize
18 : Nevers

● Stations > SQ
○ Stations < SQ



PETROLE

Source des HAP lourds : combustion herbe, bois, charbon & combustion pétrole

Introduction

I. Qu'est ce qu'un HAP ?

II. Propriétés physico-chimiques

III. Sources de HAP dans l'environnement

Applications

I. Un HAP biogénique : le pérylène

II. Les HAP pyrolytiques dans l'eau et les sols d'un système karstique

III. Les HAP dans le bassin versant de la Loire amont & utilisation des rapports d'HAP

Conclusions

Conclusion : HAP naturels vs. anthropiques ?

ORIGINE NATURELLE :

- **Pérylène** : origine biogénique (terrestre) mais marqueur d'une perturbation **anthropique** majeure.

ORIGINE ANTHROPIQUE :

- **HAP légers** moins hydrophobes : cas des **eaux** du bassin versant des Varras (eaux gravitaires et eaux du forage).

- **HAP intermédiaires & lourds** plus hydrophobes : cas des **sédiments** de la Loire (problème : moins biodégradable & plus toxique).

- Coefficient de distribution (**Kd**) phases particulaire/dissoute: Smectite et COT pas les seuls facteurs => **Matière minérale** et disponibilité des sites de fixation

- Utilisation des **rapports** de HAP pour la détermination de leur **sources** (combustion herbe, bois, charbon, moteurs à essence/diesel).